



HAL
open science

Améliorations de l'hamiltonien SCC-DFTB pour décrire l'eau liquide et applications aux hydrates de gaz

Nicolas Cinq

► **To cite this version:**

Nicolas Cinq. Améliorations de l'hamiltonien SCC-DFTB pour décrire l'eau liquide et applications aux hydrates de gaz. Chimie théorique et/ou physique. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2023. Français. NNT : 2023TOU30154 . tel-04331719

HAL Id: tel-04331719

<https://theses.hal.science/tel-04331719>

Submitted on 8 Dec 2023

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

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



THÈSE

En vue de l'obtention du
DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE
Délivré par l'Université Toulouse 3 - Paul Sabatier

Présentée et soutenue par
Nicolas CINQ

Le 30 juin 2023

**Améliorations de l'hamiltonien SCC-DFTB pour décrire l'eau
liquide et applications aux hydrates de gaz.**

Ecole doctorale : **SDM - SCIENCES DE LA MATIERE - Toulouse**

Spécialité : **Physico-Chimie Théorique**

Unité de recherche :

LCPQ - Laboratoire de Chimie et Physique Quantiques

Thèse dirigée par

Aude SIMON et Jérôme CUNY

Jury

M. Damien LAAGE, Rapporteur

Mme Carine CLAVAGUERA, Rapporteure

M. Arnaud DESMEDT, Examinateur

M. Ludovic MARTIN-GONDRE, Examinateur

M. Olivier MASBERNAT, Examinateur

Mme Aude SIMON, Directrice de thèse

M. Jérôme CUNY, Co-directeur de thèse



Remerciements

Je tiens, en premier lieu à remercier sincèrement mes directeurs de thèse Aude Simon et Jérôme Cuny, pour m'avoir accompagné et guidé, tant sur le plan scientifique qu'humain pendant ces presque 4 années et de m'avoir encouragé pendant les périodes compliquées de confinement. Merci pour tout ce que vous m'avez appris et transmis de manière toujours empreinte de rigueur, confiance et bienveillance. Ma façon de travailler et de raisonner s'en trouvera à jamais changée.

Je remercie Damien Laage et Carine Clavaguera pour avoir accepté d'être rapporteurs de mes travaux de thèse, ainsi que Arnaud Desmedt, Ludovic Martin-Gondre, Olivier Masbernat pour avoir accepté d'être examinateurs de mes travaux de thèse.

Je remercie également l'ensemble des personnes de la fédération Fermi que j'ai côtoyées, les membres du LCPQ pour ces, presque 4 années de travail et plus précisément les membres de l'équipe MAD. Merci pour l'accueil, le cadre de travail et les nombreux conseils. Merci à Isabelle Dixon pour avoir partagé son bureau avec moi.

Je remercie mes parents Christèle et Marc, et mes frères Benjamin et Alexis pour leur amour, soutien inconditionnel et permanent, les conseils, les moments partagés, ... et je vais m'arrêter là car la liste est trop longue pour être exhaustive. Je remercie également Marc et Sylvie mes beaux-parents qui les ont rejoint plus récemment.

Je remercie mes amis, ma seconde famille (R42), Fabrizio mon frère péruvien, pour le soutien, les moments partagés et pour certains oubliés, les conseils et leur amitié inconditionnelle.

Un dernier merci à toutes les personnes que j'aurais pu oublier, de ne pas m'en vouloir.

Table des matières

Table des matières	i
Liste des figures	iii
Liste des tableaux	xiii
1 Introduction générale	1
2 Méthodes et outils de modélisation	9
2.1 Equation de Schrödinger et approximation de Born-Oppenheimer	10
2.2 Calcul de la structure électronique	13
2.3 Méthode Champs de forces	30
2.4 Dynamique moléculaire	32
3 Optimisation du potentiel répulsif OH et application à l'eau liquide	41
3.1 Introduction	42
3.2 Méthodes	45
3.3 Implémentation de l'Inversion de Boltzmann Itérative dans deMon Nano	50
3.4 Résultats et discussion	61
3.5 Conclusion	75
4 Hydrates de gaz	77
4.1 Introduction	78
4.2 Étude statique des cages 5^{12} isolées	81
4.3 Structure et énergie pour les hydrates de CO_2 et N_2	90
4.4 Propriétés dynamiques	110
4.5 Conclusion	134
5 Conclusion et perspectives	135

A Annexes Eau liquide	165
A.1 Figures	165
A.2 Tableaux	173
B Annexes Hydrates de gaz	175
B.1 Figures	175
B.2 Tableaux	194
C Résumé	197
D Abstract	199

Liste des figures

1.1	Les trois types de structures d'hydrate et leurs cages associées. La Figure a été extraite du travail de Majid <i>et al.</i> [174]	2
1.2	Diagramme indiquant la taille des molécules invitées au type de cage qu'elle occupe. En considérant des hydrates purs le type de cage est indiqué à droite.[200]	3
1.3	Exemple de courbe d'équilibre d'hydrate avec déplacement de l'équilibre avec ajout d'inhibiteur thermodynamique et promoteur thermodynamique [174] à gauche. Une illustration des trois régions thermodynamiques sans hydrates, métastable et hydrate extraite du travail de Ke <i>et al.</i> [139] à droite	4
1.4	Illustration de cinétique de formation d'hydrate avec promoteur cinétique et sans promoteur cinétique.[174]	5
2.1	Illustration schématique d'un système composé de deux particules dans les formalismes MD et PIMD. En MD, le système est composé de deux particules qui interagissent entre elles via un potentiel V . En PIMD chaque particule est répliquée n fois (ici 7). Chaque particule au sein d'une réplique est alors soumise au potentiel V et à une force harmonique la reliant aux répliques voisines.	38
2.2	Représentation schématique de l'interface entre deMonNano et i-PI. Avec n représentant le nombre de répliques, x les positions atomiques de chaque réplique, h le paramètre de maille, U l'énergie, f les forces et σ le tenseur de contraintes. Figure extraite de la référence [?]	40
3.1	Schéma général de la procédure IBI	50
3.2	Schéma de la méthode de calcul de la RDF OH.	51

3.3	Schéma de modification du potentiel (a) potentiel initial, (b) modification de C_0 du facteur ΔF , (c) modification de C_1 et (d) modification de C_2 et C_3	54
3.4	Schéma du polynôme permettant de conserver la continuité du potentiel répulsif.	60
3.5	$g_{OH}(r)$ (en haut), $g_{OO}(r)$ (au milieu), $g_{HH}(r)$ (en bas) obtenues à 330K pour l'eau liquide en utilisant la méthode SCC-DFTB originale (violet), les charges pondérées WMull $t_{OH} = 0.28$ (vert), WMull avec $t_{OH} = 0.28$ avec $E_{rep}^{opt}(\text{OH})$ (bleu) comparé aux résultats expérimentaux de [254] (noir pointillé). Est aussi affiché WMull avec $t_{OH} = 0.28$ et $E_{rep}^{opt-PIMD}(\text{OH})$ (rouge pointillé).	62
3.6	Potentiel répulsif O-H $E_{rep}^{opt}(\text{OH})$ optimisés par IBI avec les charges WMull avec $t_{OH}=0.0, 0.1, 0.2, 0.28, 0.3, 0.4$ et 0.5 comparés avec le potentiel initial répulsif O-H E_{rep} en haut. Potentiel répulsif O-H $E'_{rep}^{opt}(\text{OH})$ optimisés par IBI avec les charges WMull avec $t_{OH}=0.0, 0.1, 0.2, 0.28, 0.3, 0.4$ et 0.5 comparés avec le potentiel initial répulsif O-H E_{rep} en bas.	66
3.7	Potentiel répulsif O-H optimisé E_{rep}^{opt} (courbe bleue), $E_{rep}^{opt-PIMD}$ (courbe rouge pointillée) obtenues avec WMull et $t_{OH}=0.28$. Le potentiel répulsif initial E_{rep} est tracé en violet.	67
3.8	$g_{OH}(r)$ (en haut), $g_{OO}(r)$ au milieu et $g_{HH}(r)$ en bas obtenues à 300K de l'eau liquide avec la méthode SCC-DFTB classique, WMull avec $t_{OH}=0.28$, WMull avec $t_{OH}=0.28$ et $E'_{rep}^{opt}(\text{OH})$ comparé aux résultats expérimentaux [254].	69
3.9	Fonctions de distribution angulaire $P_{OOO}(\theta)$ du triplet oxygène-oxygène-oxygène pour l'eau liquide obtenues par SCC-DFTB originale (violet), avec les charges WMull et $t_{OH}=0.28$ (vert), E_{rep}^{opt} (bleu), $E_{rep}^{opt-PIMD}$ (rouge pointillé) et E'_{rep}^{opt} (rouge plein). Les courbes obtenues par DFT avec la fonctionnelle PBE [71] et expérimentale [255] sont aussi réportées pour comparaison.	71
3.10	Barrière d'énergie du transfert de proton obtenues avec WMull $t_{OH}=0.28$, WMull $t_{OH}=0.28$ et les potentiels optimisés par IBI E_{rep}^{opt} , E'_{rep}^{opt} et $E_{rep}^{opt-PIMD}$ sont tracés et comparées à celle obtenues la méthode SCC-DFTB originale et MP2 pour comparaison.	75
4.1	Représentation schématique des structures sI et sII d'hydrates de gaz. [67]	78

4.2	Représentation schématique de la géométrie d'une cage d'eau dodécaédrique $(H_2O)_{20}$	84
4.3	Représentation schématique des complexes obtenus entre les molécules polyatomiques hôtes et la cage d'eau dodécaédrique $(H_2O)_{20}$ optimisés en SCC-DFTB avec le potentiel $E_{rep}^{opt-PIMD}$	85
4.4	Energie de déformation E_{def} en kcal.mol^{-1} obtenues avec les potentiels SCC-DFTB E_{rep}^{opt} , E'_{rep}^{opt} et $E_{rep}^{opt-PIMD}$ comparés aux valeurs obtenues en DFT [151] avec les fonctionnelles B3LYP et BLYP-D3.	86
4.5	Schéma du placement aléatoire des (0) et des (1), indiquant les atomes H conservés et éliminés.	91
4.6	Schéma des permutations effectuées sur les enchaînements O-H...O entre deux molécules d'eau. Le nombre entre [] correspond au nombre d'atomes H conservés pour un atome O, la cible étant 2.	92
4.7	Mailles vides des structures sI (à gauche) et sII (à droite) obtenue après l'utilisation de la procédure de suppression des atomes d'hydrogène excédentaires appliquée aux données de Kirchner <i>et al.</i> [141].	92
4.8	Représentation schématique des structures sI (à gauche) et sII (à droite) de l'hydrate de CO_2 avec un taux de remplissage de [1/1] optimisées en SCC-DFTB avec le potentiel $E_{rep}^{opt-PIMD}$	95
4.9	Différence d'énergie $E-E_0$ en fonction du paramètre de maille, obtenue avec les potentiels E_{rep}^{opt} (rouge) et $E_{rep}^{opt-PIMD}$ (bleu) pour l'hydrate de CO_2 , en structure sI à gauche et sII à droite. Le taux de remplissage est de [1/1] et la différence d'énergie est donnée en eV.	96
4.10	E^{GH} en fonction du taux de remplissage θ en unité arbitraire avec le potentiel SCC-DFTB $E_{rep}^{opt-PIMD}$ en rouge, avec la fonctionnelle PBE en bleu et la fonctionnelle vdW-DF en vert [200], en eV/mol.	102
4.11	E^{NB} en fonction du taux de remplissage θ en unité arbitraire avec le potentiel SCC-DFTB $E_{rep}^{opt-PIMD}$ en rouge, avec la fonctionnelle PBE en bleu et la fonctionnelle vdW-DF en vert [200], en eV/mol.	102
4.12	E^{HH} en fonction du taux de remplissage θ en unité arbitraire avec le potentiel SCC-DFTB $E_{rep}^{opt-PIMD}$ en rouge, avec la fonctionnelle PBE en bleu et la fonctionnelle vdW-DF en vert [200], en eV/mol.	103
4.13	Représentation schématique des structures sI (à gauche) et sII (à droite) de l'hydrate de N_2 avec un taux de remplissage de [1/2] optimisées en SCC-DFTB avec le potentiel $E_{rep}^{opt-PIMD}$	105

4.14	Différence d'énergie $E-E_0$ en fonction du paramètre de maille, obtenue avec les potentiels E_{rep}^{opt} (rouge) et $E_{rep}^{opt-PIMD}$ (bleu) pour l'hydrate de N_2 , en structure sI à gauche et sII à droite. Le taux de remplissage est de [1/1] et la différence d'énergie est donnée en eV.	106
4.15	E^{GH} pour l'hydrate de N_2 en fonction du taux de remplissage θ_{LC} avec le potentiel SCC-DFTB $E_{rep}^{opt-PIMD}$ en rouge, avec la fonctionnelle PBE en bleu et la fonctionnelle vdW-DF en vert [201], en eV/mol.	107
4.16	E^{NB} pour l'hydrate de N_2 en fonction du taux de remplissage θ_{LC} en unité arbitraire avec le potentiel SCC-DFTB $E_{rep}^{opt-PIMD}$ en rouge, avec la fonctionnelle PBE en bleu et la fonctionnelle vdW-DF en vert [201], en eV/mol.	108
4.17	E^{HH} en fonction du taux de remplissage θ_{LC} en unité arbitraire avec le potentiel SCC-DFTB $E_{rep}^{opt-PIMD}$ en rouge, avec la fonctionnelle PBE en bleu et la fonctionnelle vdW-DF en vert [201], en eV/mol.	109
4.18	Fonctions de distribution radiale O-O (en haut à gauche), O-H (en haut à droite), C-O (en bas à gauche) et C-C(en bas à droite) de l'hydrate de CO_2 en structure sI avec un taux de remplissage de [1/1] à différentes températures (300 K, 310 K, 320 K et 330 K). Ici les atomes d'oxygène sont ceux des molécules d'eau.	114
4.19	Fonctions de distribution radiale O-O (en haut à gauche), O-H (en haut à droite), C-O (en bas à gauche) et C-C(en bas à droite) de l'hydrate de CO_2 en structure sII avec un taux de remplissage de [1/1] à différentes températures (300 K, 310 K, 320 K et 330 K). Ici les atomes d'oxygène sont ceux des molécules d'eau.	116
4.20	Barrière d'énergie pour la diffusion du CO_2 à travers les faces pentagonales de la cage 5^{12} en violet, les faces pentagonales (vert) et hexagonales (bleu) de la cage $5^{12}6^2$, les faces pentagonales (rouge plein) et hexagonales (rouge pointillé) de la cage $5^{12}6^4$ en eV.	119
4.21	MSD H_2O (en haut), CO_2 (au milieu) et totale (en bas) de l'hydrate de CO_2 en structure sI avec un taux de remplissage [1/1] à différentes températures (300 K, 310 K, 320 K et 330 K) en Å^2	121
4.22	MSD H_2O (en haut), CO_2 (au milieu) et totale (en bas) de l'hydrate de CO_2 en structure sII avec un taux de remplissage [1/1] à différentes températures (260 K, 270 K, 280 K et 300 K) en Å^2	123

4.23	Fonctions de distribution radiale O-O (en haut à gauche), O-H (en haut à droite), N-O (en bas à gauche) et N-N (en bas à droite) de l'hydrate de N_2 en structure sI avec un taux de remplissage [1/1] à différentes températures (320 K, 330 K, 340 K et 350 K).	125
4.24	Fonctions de distribution radiale O-O (en haut à gauche), O-H (en haut à droite), N-O (en bas à gauche) et N-N (en bas à droite) de l'hydrate de N_2 en structure sII avec un taux de remplissage [1/1] à différentes températures (280 K, 290 K et 300 K).	127
4.25	Barrière d'énergie pour la diffusion du N_2 à travers les faces pentagonales de la cage 5^{12} en violet, les faces pentagonales (vert) et hexagonales (bleu) de la cage $5^{12}6^2$, les faces pentagonales (rouge plein) et hexagonales (rouge pointillé) de la cage $5^{12}6^4$ en eV.	129
4.26	MSD H_2O (en haut), N_2 (au milieu) et totale (en bas) de l'hydrate de N_2 en structure sI avec un taux de remplissage [1/1] à différentes températures (320 K, 330 K, 340 K et 350 K) en Å	131
4.27	MSD H_2O (en haut), N_2 (au milieu) et totale (en bas) de l'hydrate de N_2 en structure sII avec un taux de remplissage [1/1] à différentes températures (280 K, 290 K et 300 K) en Å	133
A.1	$g_{OO}(r)$ obtenue à 300 K pour l'eau liquide avec WMull pour $t_{OH}=0.0, 0.1, 0.2, 0.28, 0.3, 0.4$ et 0.5 et le potentiel répulsif E_{rep}^{opt} OH optimisés par IBI et comparé à la courbe expérimentale de Soper [254]	165
A.2	$g_{OH}(r)$ obtenue à 300 K pour l'eau liquide avec WMull pour $t_{OH}=0.0, 0.1, 0.2, 0.28, 0.3, 0.4$ et 0.5 et le potentiel répulsif E_{rep}^{opt} OH optimisés par IBI et comparé à la courbe expérimentale de Soper [254]	166
A.3	$g_{HH}(r)$ obtenue à 300 K pour l'eau liquide avec WMull pour $t_{OH}=0.0, 0.1, 0.2, 0.28, 0.3, 0.4$ et 0.5 et le potentiel répulsif E_{rep}^{opt} OH optimisés par IBI et comparé à la courbe expérimentale de Soper [254]	166
A.4	(En haut) $g_{OH}(r)$ obtenue à 300K pour l'eau liquide avec WMull ($t_{OH}=0.28$) et combiné à E_{rep}^{opt} , en MD classique (courbe violette) et simulation PIMD (courbe verte), ou $E_{rep}^{opt-PIMD}$, en MD classique (courbe bleue) et simulation PIMD (courbe rouge pointillée). Les résultats sont comparés à la courbe expérimentale de Soper.[254] (En bas) Même données pour $g_{OO}(r)$.167	
A.5	$g_{OO}(r)$ obtenue à 300 K pour l'eau liquide avec WMull pour $t_{OH}=0.0, 0.1, 0.2, 0.28, 0.3, 0.4$ et 0.5 et le potentiel répulsif E_{rep}^{opt} OH optimisés par IBI et comparé à la courbe expérimentale de Soper [254]	168

A.6	$g_{OH}(r)$ obtenue à 300 K pour l'eau liquide avec WMull pour $t_{OH}=0.0, 0.1, 0.2, 0.28, 0.3, 0.4$ et 0.5 et le potentiel répulsif E_{rep}^{opt} OH optimisés par IBI et comparé à la courbe expérimentale de Soper [254]	168
A.7	$g_{HH}(r)$ obtenue à 300 K pour l'eau liquide avec WMull pour $t_{OH}=0.0, 0.1, 0.2, 0.28, 0.3, 0.4$ et 0.5 et le potentiel répulsif E_{rep}^{opt} OH optimisés par IBI et comparé à la courbe expérimentale de Soper [254]	169
A.8	Fonction de distribution angulaire du triplet oxygène-oxygène-oxygène $P_{OOO}(\theta)$ de l'eau liquide obtenue en SCC-DFTB à 300 K avec les charges WMull pour $t_{OH}=0.0, 0.1, 0.2, 0.28, 0.3, 0.4$ et 0.5 avec le potentiel E_{rep}^{opt} comparé aux résultats PBE[71] et expérimentaux[255].	170
A.9	Fonction de distribution angulaire du triplet oxygène-oxygène-oxygène $P_{OOO}(\theta)$ de l'eau liquide obtenue en SCC-DFTB à 300 K avec les charges WMull pour $t_{OH}=0.0, 0.1, 0.2, 0.28, 0.3, 0.4$ et 0.5 avec le potentiel $E_{rep}'^{opt}$ comparé aux résultats PBE[71] et expérimentaux[255].	171
A.10	Barrière d'énergie pour le transfert de proton obtenues avec les charges WMull pour $t_{OH}=0.0, 0.1, 0.2, 0.28, 0.3, 0.4$ et 0.5 avec les potentiels optimisés par IBI E_{rep}^{opt} comparés aux résultats MP2.	172
B.1	Fonctions de distribution radiale O-O (en haut à gauche), O-H (en haut à droite), C-O (en bas à gauche) et C-C(en bas à droite) de l'hydrate de CO_2 en structure sI avec un taux de remplissage de [0/1] à différentes températures (280 K, 290 K, 300 K et 310 K). Ici les atomes d'oxygène sont ceux des molécules d'eau.	175
B.2	Fonctions de distribution radiale O-O (en haut à gauche), O-H (en haut à droite), C-O (en bas à gauche) et C-C(en bas à droite) de l'hydrate de CO_2 en structure sI avec un taux de remplissage de [0.5/0.5] à différentes températures (300 K, 310 K, 320 K et 330 K). Ici les atomes d'oxygène sont ceux des molécules d'eau.	176
B.3	Fonctions de distribution radiale O-O (en haut à gauche), O-H (en haut à droite), C-O (en bas à gauche) et C-C(en bas à droite) de l'hydrate de CO_2 en structure sI avec un taux de remplissage de [0.5/1] à différentes températures (300 K, 310 K, 320 K et 330 K). Ici les atomes d'oxygène sont ceux des molécules d'eau.	176

B.4	Fonctions de distribution radiale O-O (en haut à gauche), O-H (en haut à droite), C-O (en bas à gauche) et C-C(en bas à droite) de l'hydrate de CO_2 en structure sII avec un taux de remplissage de [0/1] à différentes températures (270 K, 280 K, 290 K et 330 K). Ici les atomes d'oxygène sont ceux des molécules d'eau.	177
B.5	Fonctions de distribution radiale O-O (en haut à gauche), O-H (en haut à droite), C-O (en bas à gauche) et C-C(en bas à droite) de l'hydrate de CO_2 en structure sII avec un taux de remplissage de [0.5/0.5] à différentes températures (300 K, 310 K, 320 K et 330 K). Ici les atomes d'oxygène sont ceux des molécules d'eau.	177
B.6	Fonctions de distribution radiale O-O (en haut à gauche), O-H (en haut à droite), C-O (en bas à gauche) et C-C(en bas à droite) de l'hydrate de CO_2 en structure sII avec un taux de remplissage de [0.5/1] à différentes températures (270 K, 280 K et 300 K). Ici les atomes d'oxygène sont ceux des molécules d'eau.	178
B.7	MSD H_2O (en haut), CO_2 (au milieu) et totale (en bas) de l'hydrate de CO_2 en structure sI avec un taux de remplissage [0/1] à différentes températures (280 K, 290 K, 300 K et 310 K) en Å^2	179
B.8	MSD H_2O (en haut), CO_2 (au milieu) et totale (en bas) de l'hydrate de CO_2 en structure sI avec un taux de remplissage [0.5/0.5] à différentes températures (300 K, 310 K, 320 K et 330 K) en Å^2	180
B.9	MSD H_2O (en haut), CO_2 (au milieu) et totale (en bas) de l'hydrate de CO_2 en structure sI avec un taux de remplissage [0.5/1] à différentes températures (300 K, 310 K, 320 K et 330 K) en Å^2	181
B.10	MSD H_2O (en haut), CO_2 (au milieu) et totale (en bas) de l'hydrate de CO_2 en structure sII avec un taux de remplissage [0/1] à différentes températures (270 K, 280 K, 290 K et 300 K) en Å^2	182
B.11	MSD H_2O (en haut), CO_2 (au milieu) et totale (en bas) de l'hydrate de CO_2 en structure sII avec un taux de remplissage [0.5/0.5] à différentes températures (270 K, 280 K, 290 K et 300 K) en Å^2	183
B.12	MSD H_2O (en haut), CO_2 (au milieu) et totale (en bas) de l'hydrate de CO_2 en structure sII avec un taux de remplissage [0.5/1] à différentes températures (270 K, 280 K et 300 K) en Å^2	184

B.13 Fonctions de distribution radiale O-O (en haut à gauche), O-H (en haut à droite), N-O (en bas à gauche) et N-N (en bas à droite) de l'hydrate de N_2 en structure sI avec un taux de remplissage de [0/1] à différentes températures (300 K, 320 K et 330 K).	185
B.14 Fonctions de distribution radiale O-O (en haut à gauche), O-H (en haut à droite), N-O (en bas à gauche) et N-N (en bas à droite) de l'hydrate de N_2 en structure sI avec un taux de remplissage [0.5/1] à différentes températures (320 K, 330 K et 340 K).	185
B.15 Fonctions de distribution radiale O-O (en haut à gauche), O-H (en haut à droite), N-O (en bas à gauche) et N-N (en bas à droite) de l'hydrate de N_2 en structure sI avec un taux de remplissage [1/2] à différentes températures (320 K, 330 K, 340 K et 350 K).	186
B.16 Fonctions de distribution radiale O-O (en haut à gauche), O-H (en haut à droite), N-O (en bas à gauche) et N-N (en bas à droite) de l'hydrate de N_2 en structure sII avec un taux de remplissage [0/1] à différentes températures (280 K, 290 K et 300 K).	186
B.17 Fonctions de distribution radiale O-O (en haut à gauche), O-H (en haut à droite), N-O (en bas à gauche) et N-N (en bas à droite) de l'hydrate de N_2 en structure sII avec un taux de remplissage [0.5/1] à différentes températures (270 K, 280 K et 300 K).	187
B.18 Fonctions de distribution radiale O-O (en haut à gauche), O-H (en haut à droite), N-O (en bas à gauche) et N-N (en bas à droite) de l'hydrate de N_2 en structure sII avec un taux de remplissage [1/2] à différentes températures (280 K, 290 K, 300 K et 310 K).	187
B.19 MSD H_2O (en haut), N_2 (au milieu) et totale (en bas) de l'hydrate de N_2 en structure sI avec un taux de remplissage [0/1] à différentes températures (300 K, 320 K et 330 K) en Å^2	188
B.20 MSD H_2O (en haut), N_2 (au milieu) et totale (en bas) de l'hydrate de N_2 en structure sI avec un taux de remplissage [0.5/1] à différentes températures (320 K, 330 K et 340 K) en Å^2	189
B.21 MSD H_2O (en haut), N_2 (au milieu) et totale (en bas) de l'hydrate de N_2 en structure sI avec un taux de remplissage [1/2] à différentes températures (320 K, 330 K, 340 K et 350 K) en Å^2	190

B.22 MSD H_2O (en haut), N_2 (au milieu) et totale (en bas) de l'hydrate de N_2 en structure sII avec un taux de remplissage [0/1] à différentes températures (280 K, 290 K et 300 K) en Å^2	191
B.23 MSD H_2O (en haut), N_2 (au milieu) et totale (en bas) de l'hydrate de N_2 en structure sII avec un taux de remplissage [0.5/1] à différentes températures (270 K, 280 K et 300 K) en Å^2	192
B.24 MSD H_2O (en haut), N_2 (au milieu) et totale (en bas) de l'hydrate de N_2 en structure sII avec un taux de remplissage [1/2] à différentes températures (280 K, 290 K , 300 K et 310 K) en Å^2	193

Liste des tableaux

1.1	Propriétés structurales des hydrates de structure sI, sII et H et de leur cages [251]. ^a Ce remplissage correspond à un remplissage simple de toutes les cages de la maille. ^b Le rayon moyen de la cage varie en fonction de la température, de la pression et de la nature de la molécule piégée.	3
3.1	Coefficient d'auto-diffusion en $\text{Å}^2.\text{ps}^{-1}$ déterminé pour l'eau liquide à 300 K. Valeurs moyennes D et écart-types σ obtenus pour des valeurs de t_{OH} comprises entre 0.0 et 0.5 combiné avec E_{rep}^{opt} (gras) et $E_{rep}'^{opt}$ (<i>italique</i>). Les valeurs obtenues avec $E_{rep}^{opt-PIMD}$ en combinaison avec les charges WMull ($t_{OH}=0.28$) avec des simulations MD classiques sont également reportées ^a ainsi que les valeurs pour les charges WMull ($t_{OH}=0.28$) seules ^b . [182] Les valeurs expérimentales ^d , [188] et pour la méthode SCC-DFTB originale ^c , [182] sont également reportées pour comparaison.	73
3.2	Energie de vaporisation en kcal.mol^{-1} déterminé à 300 K. Valeurs moyennes ΔH et écart-types σ obtenus pour des valeurs de t_{OH} comprises entre 0.0 et 0.5 en combinaison avec E_{rep}^{opt} (gras) et $E_{rep}'^{opt}$ (<i>italique</i>). Les valeurs obtenues avec $E_{rep}^{opt-PIMD}$ en combinaison avec les charges WMull ($t_{OH}=0.28$) avec des MD classiques sont également reportées ^a ainsi que pour les charges WMull ($t_{OH}=0.28$) seules ^b . [60] Les valeurs expérimentales ^d , [178] et pour la méthode SCC-DFTB originale ^c , [182] sont également reportées par comparaison.	74

4.1	Géométrie de la cage 5^{12} vide décrite par le rayon moyen en Å, la distance moyenne $O_w \dots O_w$ sur une arête du dodécaèdre et la distance moyenne $O_w \dots H_w$ sur une arête mais de deux molécules différentes calculées avec les potentiels SCC-DFTB E_{rep}^{opt} , $E_{rep}'^{opt}$ et $E_{rep}^{opt-PIMD}$ comparés aux valeurs obtenues en DFT avec les fonctionnelles B3LYP et BLYP-D3 et la méthode MP2.	83
4.2	Géométrie des complexes formés entre les molécules de gaz (G) et la cage dodécaédrique avec les différents potentiels SCC-DFTB E_{rep}^{opt} , $E_{rep}'^{opt}$ et $E_{rep}^{opt-PIMD}$ comparés aux valeurs DFT[151] obtenues avec les fonctionnelles B3LYP et BLYP-D3. Les valeurs expérimentales sont extraites de la Ref [252]. Le (G) correspond au centre de masse pour les molécules O_3 , CH_4 , NH_3 , l'atome C pour les molécules CO et CO_2 . Enfin pour les molécules H_2 , N_2 et O_2 il s'agit de l'atome donnant la distance minimale $G \dots O_w$ la plus petite.	88
4.3	Energies d'interaction E_{int} en kcal.mol ⁻¹ obtenues avec les potentiels SCC-DFTB E_{rep}^{opt} , $E_{rep}'^{opt}$ et $E_{rep}^{opt-PIMD}$ comparés aux valeurs obtenues en DFT[151] avec les fonctionnelles B3LYP et BLYP-D3 et la méthode MP2[257].	89
4.4	Energie de déformation E_{def} en kcal.mol ⁻¹ obtenues avec les potentiels SCC-DFTB E_{rep}^{opt} , $E_{rep}'^{opt}$ et $E_{rep}^{opt-PIMD}$ comparés aux valeurs obtenues en DFT [151] avec les fonctionnelles B3LYP et BLYP-D3.	89
4.5	Paramètre de maille des structures sI/sII avec les potentiels SCC-DFTB E_{rep}^{opt} , $E_{rep}'^{opt}$ et $E_{rep}^{opt-PIMD}$ en fonction du taux de remplissage comparés aux fonctionnelles PBE et vdW-DF [200].	96
4.6	Modules de compressibilité (kBar) théoriques obtenus à partir de l'équation de Birch-Murnaghan 4.4 avec deux intervalles de fit différents. La première valeur reportée correspond à un fit sur l'ensemble des paramètres de mailles testés tandis que le second qui est entre parenthèses est réalisé sur l'intervalle $[a_0-0.5 \text{ \AA}; a_0+0.5\text{\AA}]$ avec a_0 le paramètre de maille d'équilibre.	97
4.7	E^{GH} pour les structures sI/sII de l'hydrate de CO_2 pour les potentiels E_{rep}^{opt} , $E_{rep}'^{opt}$ et $E_{rep}^{opt-PIMD}$ comparés aux fonctionnelles PBE et vdW-DF en eV/mol [200].	99

4.8	E^{NB} pour les structures sI/sII de l'hydrate de CO_2 pour les potentiels E_{rep}^{opt} , E'_{rep}^{opt} et $E_{rep}^{opt-PIMD}$ comparés aux fonctionnelles PBE et vdW-DF en eV/mol.	100
4.9	E^{HH} pour les structures sI/sII pour les potentiels E_{rep}^{opt} , E'_{rep}^{opt} et $E_{rep}^{opt-PIMD}$ comparés aux fonctionnelles PBE et vdW-DF en eV/mol.	100
4.10	Conversion du taux de remplissage $[\theta_{SC}/\theta_{LC}]$ en taux de remplissage arbitraire θ en unité arbitraire.	101
4.11	Taux de remplissages $[\theta_{SC}/\theta_{LC}]$ étudiés pour l'hydrate de N_2 . n_{SC} , n_{LC} et n_{LC2} sont respectivement le nombre de molécules de N_2 dans les petites cages, le nombre de molécules de N_2 dans les grandes cages et le nombre de grandes cages doublement remplies.	104
4.12	Paramètre de maille des structures sI et sII avec les potentiels SCC-DFTB E_{rep}^{opt} et $E_{rep}^{opt-PIMD}$ pour la structure sI et $E_{rep}^{opt-PIMD}$ pour la structure sII en fonction du taux de remplissage, comparés avec les valeurs obtenues par DFT dans le travail de Metais <i>et al.</i> [201]	106
4.13	Température de déstructuration de l'hydrate de CO_2 en K en fonction du taux de remplissage pour les structures sI et sII.	116
4.14	Comparaison des énergies de liaison hydrogène des différentes cages E_{HBE} , $E_{défaut}$ avec les barrières d'énergies pour la diffusion des molécules de CO_2 à travers les différentes faces (pentagonales et hexagonales) des différentes cages en eV.	117
4.15	Température de déstructuration de l'hydrate de N_2 en K en fonction du taux de remplissage pour les structures sI et sII.	127
4.16	Comparaison des énergies de liaison hydrogène des différentes cages E_{HBE} avec les barrières d'énergies pour la diffusion des molécules de N_2 à travers les différentes faces (pentagonales et hexagonales) des différentes cages en eV.	128

A.1	Coefficients de diffusion en $\text{\AA}^2\text{ps}^{-1}$ déterminés pour l'eau liquide 300K : la valeur moyenne D et écart-type σ obtenus pour des valeurs de t_{OH} comprises entre 0.0 et 0.5 (première colonne) avec les potentiels répulsifs O-H optimisés avec le processus IBI, E_{rep}^{opti} (en gras)/ E_{rep}^{opti} (italique). Les valeurs ont été calculées pour un timestep de 0.5 fs ($D_{0.5}, \sigma_{0.5}$) et 0.2 fs ($D_{0.2}, \sigma_{0.2}$) dans l'ensemble NVE. Les valeurs obtenues avec $E_{rep}^{opt-PIMD}$ en combinaison avec les charges WMull ($t_{OH}=0.28$) avec des MD classiques sont reportées ^a ainsi que pour les charges WMull seules ^b . La valeur expérimentale ^d [188] et la valeur par SCC-DFTB originale ^d sont affichées par comparaison.	173
A.2	Ènergie de vaporisation en kcal.mol^{-1} déterminés pour l'eau liquide à 300K : la valeur pour ΔH et écart-type σ obtenus pour des valeurs de t_{OH} comprises entre 0.0 et 0.5 (première colonne) avec des potentiels répulsifs O-H optimisés avec le processus IBI, E_{rep}^{opti} (en gras)/ E_{rep}^{opti} (italique). Les valeurs ont été calculées pour un timestep de 0.5 fs ($\Delta H_{0.5}, \sigma_{0.5}$) et 0.2 fs ($\Delta H_{0.2}, \sigma_{0.2}$) dans l'ensemble NVE. Les valeurs obtenues avec $E_{rep}^{opt-PIMD}$ en combinaison avec les charges WMull ($t_{OH}=0.28$) avec des MD classiques sont reportées ^a ainsi que pour les charges WMull seules ^b . La valeurs expérimentale ^d [178] et la valeur obtenue par SCC-DFTB originale ^c [182] sont également affichées pour comparaison.	173
A.3	Water dimer in the gas phase : intermolecular dissociation energies (in kcal/mol) with (D_0) and without (D_e) Zero-point energy corrections (ΔZPE) as a function of the parameters. The dipole moment of the water monomer μ (in Debye) is also specified.	174
B.1	E^{GH} pour les structures sI et sII pour pour les potentiels E_{rep}^{opti} et $E_{rep}^{opti-PIMD}$ en fonction du taux de remplissage, comparée aux fonctionnelles PBE et vdW-DF [201] en ev/mol.	194
B.2	E^{NB} pour les structures sI et sII pour pour les potentiels E_{rep}^{opti} et $E_{rep}^{opti-PIMD}$ en fonction du taux de remplissage, comparée aux fonctionnelles PBE et vdW-DF [201] en ev/mol.	195
B.3	E^{HH} pour les structures sI et sII pour pour les potentiels E_{rep}^{opti} et $E_{rep}^{opti-PIMD}$ en fonction du taux de remplissage, comparée aux fonctionnelles PBE et vdW-DF [201] en ev/mol.	195

Chapitre 1

Introduction générale

Cette thèse entre dans le cadre général de la modélisation de l'interface entre l'eau liquide et les hydrates de gaz en présence d'impuretés moléculaires. Cette introduction présente donc un état de l'art sur les deux systèmes constitutifs du sujet : les hydrates de gaz et l'eau liquide, ainsi qu'une revue des études théoriques existantes sur ces systèmes. Les hydrates de gaz sont introduits dans un premier temps de façon expérimentale (structure/stabilité/formation) puis théorique, avant de se concentrer sur l'eau liquide en SCC-DFTB et d'annoncer le plan.

La première observation naturelle des clathrates hydrates de gaz date de 1934, lorsque Hammerschmidt [115] a découvert que ces matériaux composés de glace et de gaz étaient à l'origine de l'obturation de conduits pétroliers. L'étude de ces matériaux est devenue primordiale à partir de ce moment là d'un point de vue industriel. Puis l'intérêt porté aux hydrates n'a cessé de grandir et ils sont aujourd'hui au centre de plusieurs domaines de recherche. Leur présence naturelle abondante dans tous les fonds marins en fait une source importante d'énergie de par la grande quantité de méthane piégé [284]. Les premières recherches sur les hydrates se sont divisées dans un premier temps en deux axes : -(i)- la dissociation ou l'inhibition des hydrates dans les pipelines pétroliers [143, 252] et -(ii)- l'exploitation du méthane naturellement présent dans les fonds marins [143, 175, 50]. Puis d'autres applications ont vu le jour comme la désalinisation [214, 135], le captage du CO_2 [13, 63, 287, 105], le transport de gaz [277, 267, 154] ou encore pour des systèmes de réfrigération [88, 74, 247]. Les hydrates comportent également un intérêt du point de vue astrophysique puisqu'ils pourraient être présents ailleurs que sur Terre et leur présence jouerait un rôle dans les processus atmosphériques et internes des astres sur lesquels ils se trouvent [265, 229, 197, 205, 268, 266, 116].

En termes de composition, les hydrates sont des solides cristallins majoritairement

composés de molécules d'eau ($\sim 85\%$) et de molécules de gaz emprisonnées à l'intérieur. À l'intérieur des hydrates on retrouve une grande variété de molécules pouvant être piégées telles que le dioxyde de carbone (CO_2) [13, 63, 287, 105] ou le méthane (CH_4) [143, 175, 50] comme énuméré dans les applications ci-avant.

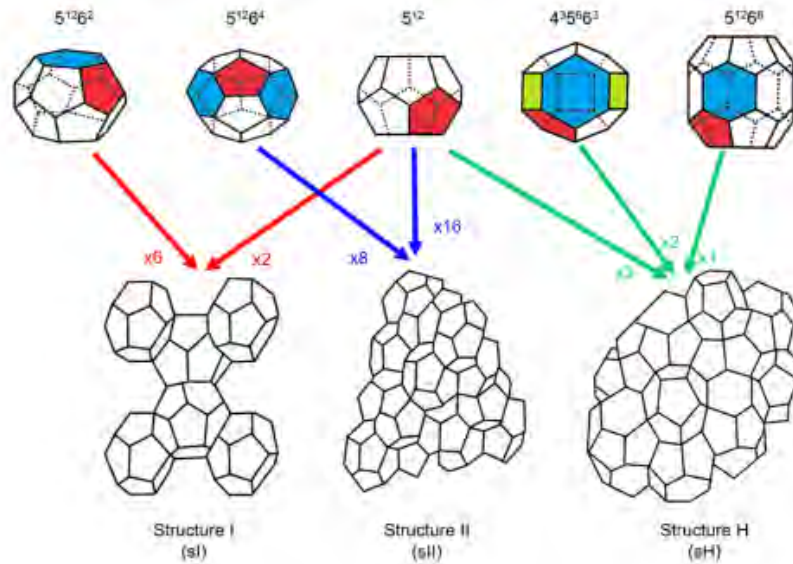


FIGURE 1.1 – Les trois types de structures d'hydrate et leurs cages associées. La Figure a été extraite du travail de Majid *et al.*[174]

1) Structure des hydrates. On distingue plusieurs structures d'hydrates de gaz, la structure sI, la structure sII et la structure H qui sont reportées sur la Figure 1.1. Les différentes structures sont composées de cages qui sont les éléments de base constitutifs des hydrates. Les cages en question sont constituées de différents polygones formés par les molécules d'eau et leurs liaisons hydrogène [251]. La structure sI est composée de 2 cages 5^{12} comportant 12 pentagones et de 6 cages $5^{12}6^2$ comportant 12 pentagones et 2 hexagones. Pour la structure sII, on retrouve les cages 5^{12} au nombre de 16 et 8 cages $5^{12}6^4$ formées de 12 pentagones et 4 hexagones. Ces deux structures ont des mailles cubiques. Enfin, la structure H, de maille hexagonale, est composée de 3 cages 5^{12} , 2 cages $4^35^66^3$ et 1 cage $5^{12}6^8$. Les caractéristiques des structures sI, sII et H sont récapitulées dans le Tableau 1.1.

De nombreuses études de diffraction ont été menées pour identifier le type de structure formé pour chaque molécule invitée [251, 31]. Il en ressort que la nature de la molécule ainsi les conditions externes (T et P) lors de la formation de l'hydrate influent sur la structure [64, 231, 201, 251].

La composition d'un hydrate n'est jamais fixe. En effet, les hydrates de gaz étant

Type de structure	sI	sII	H
Type de cristal	Cubique	Cubique	Hexagonal
Groupe d'espace	Pm3n	Fd3m	P6/mmm
Paramètres de maille	a=12Å $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	a=17.2Å $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	a=12.2Å, c=10.1Å $\alpha=\beta=90^\circ, \gamma=120^\circ$
Nombre de molécules d'eau par maille	46	136	34
Cage	5^{12} $5^{12}6^2$	5^{12} $5^{12}6^4$	5^{12} $4^35^66^3$ $5^{12}6^3$
Nombre de cages par maille	2 6	16 8	3 2 1
Rayon moyen (Å) ^b	3.95 4.33	3.91 4.73	3.91 4.06 5.71
Nombre de coordination	20 24	20 28	20 36

TABLEAU 1.1 – Propriétés structurales des hydrates de structure sI, sII et H et de leur cages [251].^a Ce remplissage correspond à un remplissage simple de toutes les cages de la maille. ^b Le rayon moyen de la cage varie en fonction de la température, de la pression et de la nature de la molécule piégée.

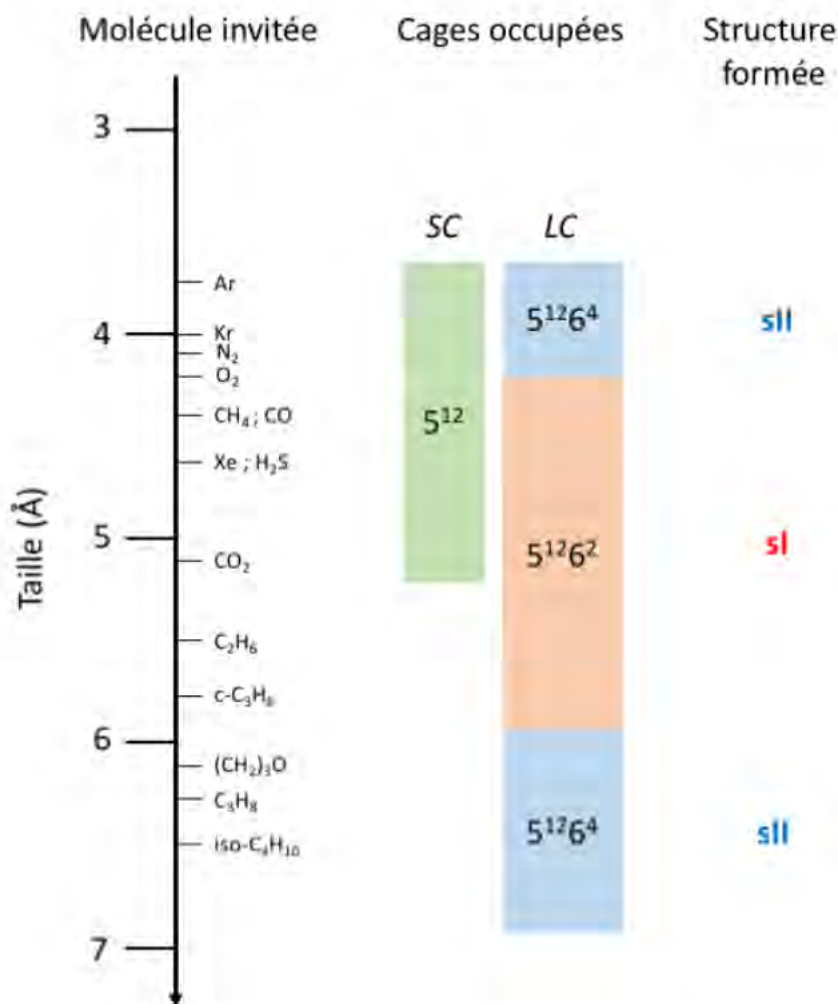


FIGURE 1.2 – Diagramme indiquant la taille des molécules invitées au type de cage qu'elle occupe. En considérant des hydrates purs le type de cage est indiqué à droite.[200]

des composés non-stoechiométriques, leur composition varie et il est possible d'avoir des cages vacantes. La stabilisation intervient à partir d'un certain nombre d'occupation des cages qui varie en fonction des molécules invitées.

2) Formation et stabilité des hydrates. D'un point de vue thermodynamique, pour qu'un hydrate de gaz se forme, il faut réunir plusieurs conditions, à savoir du gaz en suffisamment grande quantité, de l'eau, une température généralement inférieure à 323 K et une pression comprise entre 2 et 1000 MPa. Beaucoup d'études ont été menées sur l'équilibre thermodynamique des hydrates de gaz pour obtenir les courbes d'équilibres des hydrates connus à ce jour[251, 105]. Des illustrations de courbes d'équilibre sont reportées sur la Figure 1.3.

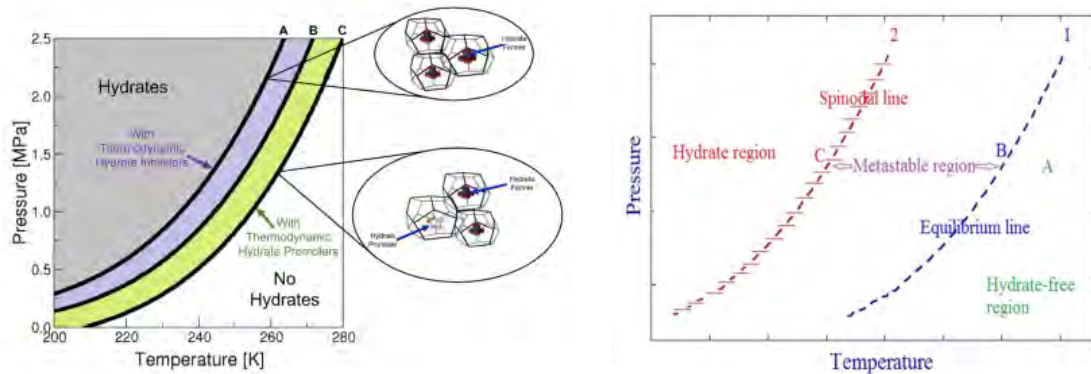


FIGURE 1.3 – Exemple de courbe d'équilibre d'hydrate avec déplacement de l'équilibre avec ajout d'inhibiteur thermodynamique et promoteur thermodynamique [174] à gauche. Une illustration des trois régions thermodynamiques sans hydrates, métastable et hydrate extraite du travail de Ke *et al.* [139] à droite

Les mécanismes de formations des hydrates ont été largement étudiés et consistent tous en une phase de nucléation [253, 51, 234, 192, 128, 129] qui consiste en la formation d'un précurseur d'hydrate de façon aléatoire dans le système et plusieurs modèles ont été développés. À partir d'une certaine taille les clusters vont entrer en phase de croissance pour former l'hydrate [25, 286, 139].

La connaissance des conditions de stabilité ainsi que celles de formation des hydrates est nécessaire pour l'ensemble des applications liées aux hydrates de gaz mais également pour pouvoir influencer sur ces conditions en cherchant à promouvoir [174] ou inhiber [282, 139] la formation d'hydrates en fonction des applications souhaitées. Il est en effet possible dans le cas de la promotion des hydrates d'influer sur le facteur thermodynamique [174] en déplaçant la zone de stabilité de l'hydrate vers les plus hautes températures et plus basses pressions comme illustré sur la Figure 1.3. Ces promoteurs comme le tétrahydrofurane (THF) [65, 155, 189], le cyclopentane [157, 289] ou encore le propane [125, 186, 207] s'insèrent à l'intérieur de la structure d'hydrate. Il est également possible d'influer sur le facteur cinétique [174] en facilitant la nucléation ou en accélérant la croissance de l'hydrate comme illustré sur la Figure 1.4. Ces promoteurs ne s'insèrent pas dans la structure mais agissent de l'extérieur en stabilisant

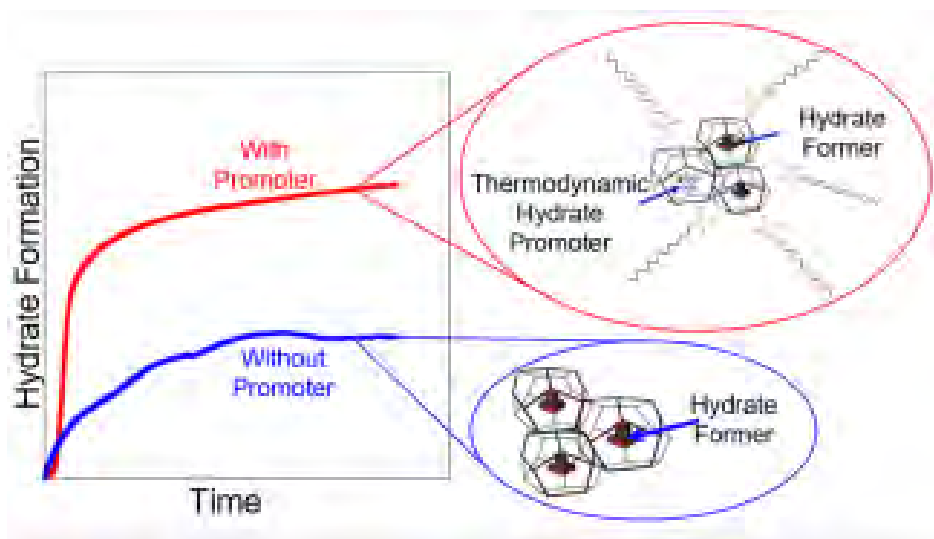


FIGURE 1.4 – Illustration de cinétique de formation d'hydrate avec promoteur cinétique et sans promoteur cinétique.[174]

les clusters lors de la nucléation par exemple. On trouve parmi les promoteurs cinétiques des surfactants [136, 7, 69], des amino-acides [32, 228, 23] et des nano-particules [9, 203, 215, 212]. Le même principe vaut pour l'inhibition des hydrates avec des inhibiteurs thermodynamiques [282] comme le méthanol et cinétiques [139] polymères. **Pour résumer, les hydrates de gaz sont des composés complexes et leurs conditions de stabilité dépendent de paramètres externes (T,P), de leur structure, de la molécule invitée, du remplissage et de la présence de molécules inhibitrices ou promotrices.**

3) État de l'art des études théoriques sur les hydrates. Afin de rationaliser les résultats expérimentaux et comprendre les différents mécanismes de formation et dissociation des hydrates, de nombreuses études théoriques ont été menées à différentes échelles et avec différentes méthodes. Des processus dynamiques tels que la nucléation [281, 234], la croissance [271, 163], la déstructuration [147, 85, 246, 166] et la diffusion [164, 166, 66], ainsi que des propriétés statiques d'ordre énergétique telles que la stabilité [209, 280, 99, 48, 56, 288, 131, 5], les interactions cage-molécule invitée [161, 243, 151, 140, 58, 75, 236] et l'influence du remplissage des hydrates sur leur stabilité [200, 201] ont fait l'objet d'études théoriques. L'étude de ces processus et propriétés variés requiert des méthodes adaptées. En effet, l'étude de phénomènes comme la nucléation, la croissance ou la déstructuration implique une évolution temporelle, la prise en compte de la température et de la pression de systèmes de grande taille. À l'inverse, l'étude des interactions cage-molécule invitée implique une description précise des interactions intermoléculaires et un système plus restreint. Le choix de la méthode

de description des interactions est donc crucial en fonction du type de phénomène étudié et on distingue principalement deux méthodes pour décrire les interactions utilisés parmi les études citées plus haut :

- **champ de forces** (noté FF pour Force Field en anglais) : ces méthodes sont issues de la mécanique classique et calculent l'énergie potentielle d'un système à partir de fonctions paramétrées. Les paramètres sont choisis de façon à reproduire des données de référence, souvent expérimentales et sont donc fortement dépendants du choix du système de référence. La transférabilité d'un champ de force d'un système à un autre est donc très réduite et l'étude de propriétés impliquant la détermination de la structure électronique est impossible. En revanche, l'avantage de ces méthodes est leur faible coût calculatoire, ce qui permet de simuler des systèmes de grande taille (\sim quelques millions d'atomes) pour des temps de simulations relativement long ($\sim \mu s$). Ces simulations sont donc les plus adaptées pour l'étude des phénomènes comme la nucléation [281, 234], la croissance [271, 163] ou la déstructuration [147, 85, 246, 166].
- **Théorie de la fonctionnelle de la densité** (noté DFT pour Density Functional Theory en anglais) : cette méthode est très répandue en chimie théorique, et se base sur la résolution de l'équation de Schrödinger électronique et indépendante du temps en se basant sur la densité électronique. L'utilisation de cette méthode implique le choix d'une fonctionnelle d'échange-corrélation qui prend en compte l'interaction d'échange et de corrélation électronique. Ces fonctionnelles sont paramétrées pour reproduire au mieux un certain nombre de paramètres pour un type de système donné. L'emploi de cette méthode permet une description explicite de la structure électronique du système (contrairement à l'approche FF), et par essence est donc transférable d'un système à l'autre. En revanche, elle est plus lourde en termes de coût de calcul et limite donc la taille des systèmes, à quelques centaines ou milliers d'atomes en statique et quelques centaines en dynamique pour des temps de simulations allant jusqu'à quelques nanosecondes. Cette méthode de calcul est donc la plus adaptée pour l'étude de propriétés comme les interactions cage-molécule invitée [151, 140, 161, 243, 236].

Le choix de la méthode de simulation est primordial et doit être fait en fonction du type propriété étudié tout en tenant compte des contraintes techniques inhérentes à la méthode de simulation.

L'objectif final du projet au sein duquel s'inscrit cette thèse est d'étudier l'influence d'impuretés moléculaires à l'interface eau liquide-hydrate de gaz. La méthode de

calcul choisie doit donc avoir un coût de calcul réduit et pouvoir décrire précisément les interactions à la fois au sein des hydrates de gaz et de l'eau liquide.

L'eau liquide a été largement étudiée expérimentalement et théoriquement [101, 220, 94, 53, 90, 10, 39]. De façon théorique, les efforts se sont concentrés sur les propriétés dynamiques et structurales [220, 94, 53, 90, 10, 39, 49, 241, 84, 11, 213]. Avec les méthodes FF, on trouve plusieurs potentiels développés spécifiquement pour l'eau liquide [275, 173, 33, 34, 21], dont certains ont été utilisés pour les hydrates de gaz. Ces méthodes donnent des résultats précis pour les propriétés macroscopiques de systèmes de grande taille mais ne permettent pas d'étudier des propriétés impliquant la description électronique du système. Avec la DFT, plusieurs études ont été menées et il ressort que pour obtenir une bonne description de l'eau liquide, la dispersion doit être prise en compte [133, 288, 71] et il faut utiliser une fonctionnelle hybride [269, 111, 71] tout en prenant en compte les effets nucléaires quantiques (NQEs) [39, 46, 194]. Cependant, le coût de calcul de la combinaison des trois points cités rend une telle méthode difficilement applicable et limite grandement les systèmes étudiés.

4) L'eau liquide en SCC-DFTB. Une méthode intermédiaire entre la DFT et le FF, est la méthode "density-functional tight-binding" (DFTB) qui est une approximation de la méthode DFT mais avec un coût de calcul moindre. L'utilisation de cette méthode dans sa version d'auto-cohérence des charges (SCC-DFTB) [80] a été explorée pour l'eau liquide [182, 107, 169, 60] mais donne de mauvais résultats. En effet, les propriétés structurales, dynamiques et thermodynamiques ne sont pas précisément décrites. Les fonctions de distributions radiales décrivent un manque de structure à moyenne et longue distance de l'eau liquide, ce qui est lié à un coefficient d'auto-diffusion trop élevé et une énergie de vaporisation trop faible. Afin d'améliorer la description de l'eau liquide avec la méthode SCC-DFTB, deux axes d'amélioration ont été proposés avec des résultats encourageants. Premièrement une amélioration dans la description des charges a été proposée améliorant les propriétés dynamiques, thermodynamiques et structurales de façon partielle [60]. Deuxièmement, l'optimisation du potentiel répulsif par Inversion de Boltzmann Itérative permet de faire coïncider une fonction de distribution radiale avec une courbe de référence et d'améliorer grandement les résultats originaux obtenus en SCC-DFTB [169, 72].

Afin d'étudier l'interface entre l'eau liquide et les hydrates de gaz en présence

d'impuretés moléculaires avec des dynamiques moléculaires ab-initio, la méthode SCC-DFTB, remplit la condition du faible coût de calcul et possède l'avantage d'avoir une précision proche de la DFT. Cependant, plusieurs objectifs seront à atteindre avant de modéliser l'interface eau liquide-hydrate de gaz. -(i)- l'optimisation de l'hamiltonien de la méthode SCC-DFTB pour l'eau liquide, afin d'en améliorer la description. -(ii)- valider la transférabilité de l'hamiltonien aux hydrates de gaz et par la même occasion produire les premiers résultats sur les hydrates avec cette méthode. -(iii)- modéliser l'interface. Les travaux réalisés au cours de cette thèse ont permis d'avancer sur les deux premiers points. Ils sont présentés en trois chapitres organisés de la façon suivante :

- Le **chapitre 2** est dédié à la présentation des bases théoriques et des méthodes utilisées pendant la thèse.
- Le **chapitre 3** est dédié à l'amélioration de la description de l'eau liquide en SCC-DFTB, avec dans un premier temps l'implémentation de l'Inversion de Boltzmann Itérative dans le code deMonNano [238] afin d'optimiser le potentiel répulsif O-H de l'Hamiltonien SCC-DFTB. Puis dans un second temps l'étude des propriétés structurales, dynamiques et énergétiques de l'eau liquide obtenues en combinant l'optimisation du potentiel répulsif O-H ainsi que les charges améliorées.
- Le **chapitre 4** est dédié à l'étude des hydrates de gaz pour vérifier la transférabilité des potentiels et charges développées pour l'eau liquide aux hydrates. Le chapitre est divisé en trois parties, avec dans un premier temps une étude statique sur des systèmes cages+molécule invitée, puis une étude sur l'énergétique des hydrates de CO_2 et N_2 en structure sI et sII, et enfin des études des propriétés dynamiques de ces structures.

Enfin, les conclusions et perspectives seront présentées à la fin de ce manuscrit.

Chapitre 2

Méthodes et outils de modélisation

Sommaire

2.1	Equation de Schrödinger et approximation de Born-Oppenheimer	10
2.1.1	Equation de Schrödinger et Hamiltonien moléculaire	10
2.1.2	Approximation de Born-Oppenheimer	11
2.2	Calcul de la structure électronique	13
2.2.1	Méthodes basées sur la fonction d'onde	14
2.2.2	Théorie de la fonctionnelle de la densité	15
2.2.3	Théorie "Density-Functional based Tight-Binding"	19
2.2.4	Stockage des potentiels SCC-DFTB dans deMon Nano	27
2.2.5	Intégrales de l'Hamiltonien et matrice de recouvrement	27
2.2.6	Spline répulsif	29
2.3	Méthode Champs de forces	30
2.4	Dynamique moléculaire	32
2.4.1	Dynamique moléculaire classique	32
2.4.2	Dynamique moléculaire basée sur les intégrales des chemins	37

2.1 Equation de Schrödinger et approximation de Born-Oppenheimer

2.1.1 Equation de Schrödinger et Hamiltonien moléculaire

La découverte de l'équation de Schrödinger en 1925 est une date fondamentale pour le développement de la mécanique quantique. Le comportement d'un système moléculaire est décrit par la fonction d'onde ou une fonction d'état du système qui est déterminée par cette équation. [109] En mécanique quantique, le concept de fonction d'onde Ψ est un postulat fondamental qui définit l'état d'un système à chaque point de l'espace et du temps. L'équation de Schrödinger gouverne l'évolution de la fonction d'onde Ψ des particules dans un système atomique ou moléculaire. Dans le cas d'un système composé de M noyaux et N électrons, l'équation de Schrödinger pour la fonction d'onde spatiale $\Psi(R_\alpha, r_j, t)$ peut être écrite comme :

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(R_\alpha, r_j, t)}{\partial t} = \widehat{H}(R_\alpha, r_j, t) \Psi(R_\alpha, r_j, t), \alpha = 1, 2, \dots, M; j = 1, 2, \dots, N \quad (2.1)$$

Cette équation décrit l'évolution de la fonction d'onde temporelle et spatiale où, i est imaginaire. $\hbar = h/2\pi$ est la constante de Planck réduite, t le temps. R_α et r_j sont les coordonnées des électrons j et des noyaux α . \widehat{H} est l'opérateur Hamiltonien correspondant à l'énergie du système. Quand l'Hamiltonien est indépendant du temps, on peut dissocier les variables spatiales et temporelles on obtient alors l'équation de Schrödinger indépendante du temps :

$$\widehat{H}\Psi_k(R_\alpha, r_j) = E_k \Psi_k(R_\alpha, r_j) \quad (2.2)$$

Avec E_k l'énergie totale du système associé à l'état propre Ψ_k . L'évolution de la fonction d'onde devient :

$$\Psi(R_\alpha, r_j, t) = \sum_k c_k \Psi_k(R_\alpha, r_j) e^{-iE_k t/\hbar} \quad (2.3)$$

Où c_k est un coefficient. Les états propres à partir de l'équation 2.2 sont les états stationnaires du système et forment une base complète de vecteurs orthonormaux. L'état propre d'énergie minimale est appelé état fondamental, habituellement notés Ψ_0 et E_0 . Dans un système composé de M atomes et N électrons, l'opérateur Hamiltonien non relativiste est écrit comme suit :

$$\begin{aligned}
 \widehat{H} &= \widehat{T} + \widehat{V} \\
 &= \widehat{T}_n + \widehat{T}_e + \widehat{V}_{nn} + \widehat{V}_{ee} + \widehat{V}_{ne} \\
 &= -\frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^M \frac{1}{M_\alpha} \nabla_\alpha^2 - \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N \nabla_j^2 + \sum_{\alpha=1}^M \sum_{\beta>\alpha}^M \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|R_\alpha - R_\beta|} \\
 &\quad + \sum_{j=1}^N \sum_{i>j}^N \frac{1}{|r_j - r_i|} - \sum_{\alpha=1}^M \sum_{j=1}^N \frac{Z_\alpha}{|R_\alpha - r_j|}
 \end{aligned} \tag{2.4}$$

La masse unitaire est celle de l'électron et les distances sont exprimées en Bohr. L'énergie est en Hartree. M_α est la masse du noyau α et Z_α son numéro atomique. \widehat{T}_n et \widehat{T}_e sont les opérateurs d'énergie cinétique des noyaux et des électrons respectivement. \widehat{V}_{nn} , \widehat{V}_{ee} et \widehat{V}_{ne} sont les opérateurs d'énergie potentielle de répulsion entre les noyaux et d'attraction noyaux-électrons respectivement. α est en 3 dimensions et son vecteur est R_α qui s'exprime comme suit : $(X_\alpha, Y_\alpha, Z_\alpha)$. ∇^2 est l'opérateur de Laplace, exprimé comme suit :

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial X_\alpha^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y_\alpha^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z_\alpha^2} \tag{2.5}$$

2.1.2 Approximation de Born-Oppenheimer

Les électrons sont des particules très légères qui ne peuvent pas être décrites correctement même quantitativement avec la mécanique classique. Pour décrire correctement la distribution électronique l'équation de Schrödinger doit être résolue. En l'état c'est extrêmement difficile voire impossible pour des systèmes atomiques et moléculaires, d'obtenir une solution exacte. C'est seulement possible pour un système composé d'un atome et d'un électron (atome d'hydrogène ou ion d'hélium). Pour les systèmes moléculaires la difficulté mathématique pour résoudre l'équation augmente avec le nombre de degrés de liberté du système. Il est donc nécessaire de reposer sur des approximations pour réduire la complexité de la résolution. L'approximation de Born-Oppenheimer (BO) est un tournant dans l'analyse quantique réelle d'atomes et molécules, qui facilite la résolution de l'équation de Schrödinger. Cette approximation est basée sur la grande différence de masse entre les électrons et les noyaux et donc l'échelle de temps liée à leurs mouvements. Un proton étant bien plus lourd qu'un électron ($m_p/m_e \approx 1836$) et donc pour une même quantité d'énergie cinétique les électrons se déplacent bien plus vite que les noyaux. On considère donc que les électrons se déplacent dans le champ des atomes fixes. [27] L'approximation de BO consiste donc à exprimer la fonction d'onde

totale d'une molécule comme le produit d'une fonction d'onde nucléaire et d'une fonction d'onde électronique ce qui permet une séparation de l'opérateur Hamiltonien en deux termes, un relatif aux électrons et l'autre aux noyaux. Le terme de couplage entre électrons et noyaux est négligé de façon à pouvoir résoudre les deux sous-systèmes (électronique et nucléaire) de façon plus efficace. En termes mathématiques la fonction d'onde totale Ψ_{tot} d'une molécule peut être exprimée comme une expansion de l'ensemble complet de fonctions d'onde Ψ_k^e avec une expansion des coefficients qui sont des fonctions des coordonnées nucléaires R_α :

$$\Psi_{tot}(R_\alpha, r_j) = \sum_{k=1}^{\infty} \psi_k^e(r_j; R_\alpha) \psi_k^n(R_\alpha) \quad (2.6)$$

Où le point-virgule symbolise la position du noyau en tant que paramètre et non pas variable de la fonction d'onde. Deux autres étapes peuvent être réalisées avec l'approximation de BO. La première, considère les noyaux comme stationnaires et l'opérateur \widehat{T}_n est soustrait de l'opérateur Hamiltonien total \widehat{H} ce qui donne un Hamiltonien électronique sans tenir compte de l'énergie cinétique nucléaire :

$$\widehat{H}_e = \widehat{T}_e + \widehat{V}_{nn} + \widehat{V}_{ee} + \widehat{V}_{ne} \quad (2.7)$$

Le principal travail de calcul est en résolvant l'équation électronique de Schrödinger pour un ensemble donné de coordonnées nucléaires.

$$\widehat{H}_e(R_\alpha, r_j) \psi_k^e(R_\alpha, r_j) = E_k^e \psi_k^e(R_\alpha, r_j) \quad (2.8)$$

Où les valeurs propres E_k^e , énergie électronique dépend des position nucléaires choisies R_α . En changeant ces positions par petits pas successifs on peut obtenir E_k^e en fonction de R_α ce qui représente une surface d'énergie potentielle (PES). La seconde étape réintroduit l'énergie cinétique nucléaire \widehat{T}_n et l'équation de Schrödinger comprenant les mouvement nucléaire est :

$$(\widehat{T}_n + E_k^e(R_\alpha) + \langle \psi_k | \nabla_n^2 | \psi_k \rangle) \psi_k^n(R_\alpha) = E_k^{tot} \psi_k^n(R_\alpha) \quad (2.9)$$

La valeur propre E_k^e est l'énergie totale de la molécule, ce qui comprend les rotations/translations globales de la molécule, contribution des électrons et vibrations des noyaux. Cette deuxième étape implique une séparation des mouvements de vibration, translation et rotation. L'intégrale $\langle \Psi_k | \nabla_n^2 | \Psi_k \rangle$ dépend faiblement des coordonnées nucléaires et peut donc être ignorée. [27] L'approximation de BO peut donc décrire le

mouvement des noyaux de la façon suivante :

$$(\hat{T}_n + E_k^e(R_\alpha))\psi_k^n(R_\alpha) = E_0^{tot}\psi_k^n(R_\alpha) \quad (2.10)$$

Dans cette thèse, on considère que les électrons s'adaptent rapidement pour atteindre l'état fondamental. L'énergie potentielle E_0^e est égale à l'énergie électronique E_0 et l'énergie totale est $E_0^{tot} = T_n + E_0$. L'équation de Schrödinger pour Ψ_0^n peut donc être écrite comme suit :

$$(\hat{T}_n + E_0)\psi_0^n(R_\alpha) = E_0^{tot}\psi_0^n(R_\alpha) \quad (2.11)$$

L'étape suivante est généralement de considérer que les noyaux peuvent être décrits de façon classique, et qu'on peut donc décrire leur mouvement avec l'équation classique du mouvement de Newton. Le calcul de l'énergie de l'état fondamental électronique est décrit dans la section 2.2.

2.2 Calcul de la structure électronique

Les fonctions d'ondes électroniques d'un système incluant trois particules ou plus ne peuvent pas être obtenues de façon analytique. Beaucoup d'approximations ont été développées pour obtenir des solutions approchées des fonctions d'ondes exactes. Chacune est à la base d'une ou plusieurs méthodes de calcul qui ont leurs avantages et inconvénients. Quand la solution à l'équation de Schrödinger est obtenue sans référence à un résultat expérimental on parle de méthode *ab initio*, dans le cas contraire on parle de méthode semi-empirique. Le modèle Hartree-Fock (HF) prend en compte toutes les interactions entre les électrons sauf pour le terme de corrélation entre les électrons qui est négligé. La théorie post-HF donne des résultats plus précis en prenant en compte la corrélation électronique. [130] La méthode DFT peut être considérée comme une amélioration de la méthode HF car elle utilise une corrélation électronique approchée. Le formalisme Density-Functional based Tight-Binding (DFTB) est une approximation de la méthode DFT.[224, 264, 80, 81] Les méthodes Quantum Mechanical (QM) nécessitent une quantité considérable de ressources contrairement aux simulations Molecular Mechanics (MM) qui sont moins coûteuses mais sont limitées dans le traitement de la réactivité chimique. Des versions hybrides QM/MM combinant une méthode QM pour la partie réactive et MM pour le reste du système sont prometteuses, notamment pour les grands systèmes. [95, 193] La section suivante se concentre sur les méthodes basées

sur les fonctions d'ondes pour résoudre l'équation de Schrödinger, DFT et DFTB.

2.2.1 Méthodes basées sur la fonction d'onde

Théorie Hartree-Fock

La théorie Hartree-Fock est l'une des plus anciennes méthodes se basant sur une approximation de la fonction d'onde, et sert de base à beaucoup de méthodes de simulations sur la structure électronique d'atomes et molécules.[118, 250] L'approximation de HF transforme l'équation à plusieurs corps de Schrödinger en plusieurs équations d'une particule. Ce qui suppose souvent que la fonction d'onde électronique à N-particule soit approchée par un déterminant de Slater et chaque électron est considéré indépendant. Hartree a proposé d'approcher la fonction d'onde électronique en séparant les noyaux et les électrons seuls. De cette façon la fonction d'onde multi-électronique devient un produit des fonctions d'ondes mono-électronique ψ_j :

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_n) = \psi_1(r_1)\psi_2(r_2)\dots\psi_n(r_n) \quad (2.12)$$

La théorie HF suppose que chaque électron se déplace dans un champ moyen généré par l'ensemble des autres électrons et les noyaux dans la molécule, ce qui est un exemple d'approximation multi-champ. L'équation HF pour un électron individuel j se déplaçant dans un champ moyen V_i^{HF} peut être exprimé :

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla_j^2 + V_\sigma(r_j) + V_H(r_j)\right)\psi_\sigma^{HF}(r_j) - \sum_{k=1}^{N_\sigma} \int d^3r' \frac{\psi_{k\sigma}^{HF*}(r')\psi_{k\sigma}^{HF}(r_j)}{|r_j - r'|} \psi_\sigma^{HF}(r') = E_\sigma^{HF} \psi_\sigma^{HF}(r_j) \quad (2.13)$$

où ∇_j^2 dépend des coordonnées du $j^{\text{ième}}$ électron, $V_\sigma(r_j)$ correspond au potentiel externe, σ est le spin. Le terme sur la gauche correspond au terme d'échange potentiel HF. En utilisant la densité électronique on obtient :

$$V_H(r_j) = \int d^3r' \frac{\rho(r')}{|r_j - r'|} \quad (2.14)$$

$V_H(r_j)$ est le potentiel de Hartree :

$$\rho(r_j) = \sum_{\sigma} \sum_j \rho_\sigma(r_j) = \sum_{\sigma} \sum_j |\psi_\sigma^H(r_j)|^2 \quad (2.15)$$

r' fait référence à tous les électrons à l'exception du numéro j . HF ou théorie self-consistent field (SCF) peut être dérivée en appliquant le principe variationnel dans un

espace restreint de fonction d'onde. [185, 263, 144, 120] C. Roothaan a été plus loin dans l'approximation des orbitales moléculaires (MO) en les considérant comme une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO), ce qui consiste à utiliser une combinaison linéaire de fonctions de bases atomiques pour résoudre l'équation HF d'une molécule. [244] Ceci a été une amélioration importante pour la résolution pratique des équations HF. Les équations de Roothaan permettent de transformer les équations HF en un problème d'algèbre linéaire, qui sont particulièrement adaptés aux ordinateurs. La grande majorité des méthodes de simulation reposent sur ce principe, que les orbitales moléculaires peuvent être construites à partir des orbitales des différents atomes. [55] La théorie HF a eu quelques succès [196], cependant elle ne contient pas la corrélation électronique au delà du niveau requis pour satisfaire l'asymétrie de la fonction d'onde électronique. Les énergies électroniques approchées ne sont donc pas suffisamment précises pour des applications pratiques en chimie. Les bons résultats HF peuvent représenter 99% de l'énergie totale réelle du système. A cause du principe variationnel l'énergie HF est toujours surestimée. Les 1% restants comparés à l'énergie totale réelle sont définis comme l'énergie de corrélation :

$$E_{corr} = E_{exacte} - E_{HF} \quad (2.16)$$

Elle est essentielle pour caractériser les propriétés chimiques d'atomes et molécules. La corrélation électronique vient du comportement corrélé des électrons et l'échec de la théorie HF à la décrire vient de l'approximation de champ moyen qui ne peut pas traiter l'interaction électron-électron correctement. [171]

Méthode Post Hartree-Fock

Les méthodes Post Hartree-Fock sont une amélioration de la théorie HF car elle incluent la corrélation électronique. [130, 59] Le calcul de la corrélation électronique est l'objectif de plusieurs méthodes Post HF : par exemple la configuration interaction (CI) [119, 183], méthode de la théorie de la perturbation de Moller-Plesset (MP2, MP3 et MP4) [202, 223, 149], méthode Coupled Cluster (CC) [295, 230, 235, 274], ... etc Les méthodes post-HF donnent des résultats plus précis que la théorie HF [119] mais nécessitent un coût de calcul plus élevé.

2.2.2 Théorie de la fonctionnelle de la densité

Pendant longtemps, les approches basées sur les fonctions d'ondes étaient systématiquement utilisées pour résoudre l'équation Schrödinger. Cependant c'est généralement

difficile de réaliser un calcul basé sur les fonctions d'ondes avec une précision suffisante pour la chimie avec des systèmes complexes. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) se base sur la densité électronique plutôt que sur les fonctions d'ondes électroniques. [146, 145] La DFT affiche un meilleur rapport entre ressources de calcul et taille de systèmes. Même si la DFT a une histoire aussi ancienne que l'équation de Schrödinger, le formalisme utilisé actuellement date du papier publié par P. Hohenberg et W. Kohn [124] qui introduit les deux théorèmes de Hohenberg-Kohn (HK) en 1964 et les extensions de M. Levy en 1979 [158]. La théorie est habituellement appliquée dans la forme suggérée par W. Kohn et L. J. Sham en 1965 [146]. La DFT permet de transformer un problème d'électrons interagissant et évoluant dans un potentiel nucléaire en un problème d'électrons indépendants évoluant dans un potentiel effectif. La densité électronique $\rho(r)$ correspond au nombre d'électrons par unité de volume dans un état donné :

$$\rho(r) = N \int \Psi^*(r, r_2, r_3, \dots, r_n) \Psi(r, r_2, r_3, \dots, r_n) dr_2 dr_3 \dots dr_N \quad (2.17)$$

L'idée centrale de la DFT est de remplacer $\rho(r)$ (une fonction qui ne dépend que de trois coordonnées spatiales) en tant que variable centrale pour la détermination de l'énergie électronique du système. Le premier théorème de Hohenberg et Kohn (HK) montre que pour un système à plusieurs électrons dans son état fondamental l'énergie est uniquement déterminée par la densité électronique $\rho(r)$. En d'autres termes, ce premier théorème HK montre qu'il n'est pas nécessaire de connaître la fonction d'onde d'un système pour obtenir son énergie et que la connaissance de sa densité électronique seule est suffisante. Ce théorème pose les fondations pour réduire le problème à plusieurs corps de N électrons avec $3N$ coordonnées spatiales en utilisant la densité électronique. A partir de ce théorème on déduit que $\rho(r)$ détermine le potentiel externe $V_{ext}(r)$ et N peut être obtenu par normalisation de $\rho(r)$:

$$\int \rho(r) dr = N \quad (2.18)$$

N et $V_{ext}(r)$ déterminent l'Hamiltonien. $\rho(r)$ détermine l'énergie et toutes les autres propriétés électroniques de l'état fondamental du système.

Le second théorème HK est un théorème variationnel de la densité électronique qui définit l'énergie fonctionnelle de la densité électronique pour un système. Pour un potentiel $V_{ext}(r)$ donné, l'énergie de l'état fondamental E_0 d'un système est obtenu en minimisant la fonction de l'énergie en fonction de la densité électronique, la densité

correspondante est celle de l'état fondamental $\rho(r)$. A partir des théorèmes HK on peut écrire la fonctionnelle de l'énergie totale d'un système comme une somme d'énergie cinétique électronique $T_e[\rho(r)]$, et de l'énergie d'interaction électronique $E_{ee}[\rho(r)]$:

$$E[\rho(r)] = T_e[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)] + \int V_{ext}(r)\rho(r)dr \quad (2.19)$$

le dernier terme représente l'interaction entre la densité électronique et le potentiel externe (les noyaux dans le cas d'atomes et molécules). Pour obtenir l'énergie de l'état fondamental à partir de cette équation, le principe de variation peut être appliqué à $\rho(r)$. Pour faire ceci, $T_e[\rho(r)]$ et $V_{ee}[\rho(r)]$ doivent être connus.

Les théorèmes HK ne donnent pas d'expression mathématique pour $T_e[\rho(r)]$ et $V_{ee}[\rho(r)]$ pour un système de particules en interaction. Pour résoudre ce problème Kohn et Sham ont dans un premier temps proposé de traiter les électrons comme des particules qui n'interagissent pas, sujettes uniquement au potentiel $V_{ext}(r)$ [146]. L'idée était de faire le travail avec un système fictif de N électrons indépendants évoluant dans un potentiel effectif et ayant l'exacte densité électronique du système. La résolution de l'équation 2.19 pour un système d'électrons indépendants est connue de manière exacte, et si la densité électronique exacte est reproduite alors la densité électronique exacte peut être calculée. L'énergie totale du système réel est comme suit :

$$E_{DFT}[\rho(r)] = T_{no}[\rho(r)] + \underbrace{E_H[\rho(r)] + \int V_{ext}(r)\rho(r)d(r) + E_{xc}[\rho(r)]}_{E_{eff}[\rho(r)]} \quad (2.20)$$

où la somme des trois derniers termes est l'énergie effective $E_{eff}[\rho(r)]$. $T_{no}[\rho(r)]$ est l'énergie cinétique d'un système d'électrons indépendants :

$$T_{no}[\rho(r)] = \sum_i^N \langle \Psi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \Psi_i \rangle \quad (2.21)$$

$E_H[\rho(r)]$ représente l'énergie de Hartree qui correspond à l'énergie d'interaction d'une distribution classique de charges de densité $\rho(r)$:

$$E_H[\rho(r)] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' \quad (2.22)$$

$V_{ext}(r)$ est le potentiel externe. Les termes restants de l'énergie sont regroupés dans une fonctionnelle d'énergie d'échange corrélation $E_{xc}[\rho(r)]$ qui contient la différence entre l'énergie cinétique du système réel $T[\rho(r)]$ et celle du système indépendant

$T_n[\rho(r)]$, la partie non classique de $E_{ee}[\rho]$ qui est la différence entre $V_{ee}[\rho(r)]$ et $E_H[\rho(r)]$. La fonctionnelle $E_{xc}[\rho(r)]$ peut donc être exprimée comme :

$$E_{xc}[\rho(r)] = (T[\rho(r)] - T_{no}[\rho(r)]) + (V_{ee}[\rho(r)] - E_H[\rho(r)]) \quad (2.23)$$

En pratique pour minimiser l'énergie $E[\rho(r)]$ en fonction de $\rho(r)$ avec le principe variationnel en respectant les contraintes d'orthogonalité des orbitales, l'optimisation est réalisée sous contraintes en utilisant les multiplicateurs de Lagrange.

En combinant les équations 2.19, 2.20, 2.21 le potentiel effectif $V_{eff}[\rho(r)]$ peut être modifié de la façon suivante :

$$\begin{aligned} V_{eff}[\rho(r)] &= V_{ext}[\rho(r)] + V_H[\rho(r)] + V_{xc}[\rho(r)] \\ &= V_{ext}[\rho(r)] + \int \frac{\rho(r')}{|r - r'|} dr' + \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \\ &= \frac{\partial E_{eff}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \end{aligned} \quad (2.24)$$

où $V_H[\rho(r)]$ est le potentiel de Hartree et $V_{xc}[\rho(r)]$ est le potentiel d'échange corrélation.

De plus, les orbitales moléculaires $\phi_i(r)$ doivent satisfaire l'équation KS mono-électronique :

$$\underbrace{\left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_{eff}[\rho(r)] \right)}_{\text{opérateurKS}} \phi_i(r) = E_i \phi_i(r) \quad (2.25)$$

Ce résultat peut être réobtenu avec une démarche variationnelle en cherchant les orbitales tout en minimisant la fonctionnelle de l'énergie de l'équation 2.19, sujette aux conditions orthonormées :

$$\int \phi_i^*(r) \phi_j(r) dr = \delta_{ij} \quad (2.26)$$

L'équation 2.25 qui est l'équation KS mono-électronique, doit être résolue de façon itérative. Le coût de calcul pour l'incorporation de la corrélation électronique est celle nécessaire pour calculer $V_{xc}[\rho(r)]$.

La DFT est en principe exacte si on connaît l'exacte fonctionnelle d'échange corrélation. Cependant la forme exacte de la fonctionnelle d'échange corrélation est inconnue et une stratégie d'amélioration systématique n'est pas disponible. Il est donc nécessaire de recourir à une fonctionnelle approchée. De nombreuses fonctionnelles d'échange corrélation ont été développées. Malgré leurs différences il est possible de les regrouper en

catégories en se basant sur certaines similarités. Approximation de la Densité Locale (LDA), Approximation du Gradient Généralisé (GGA), meta-GGA et fonctionnelles hybrides (qui contiennent jusqu'à un certain degré une partie de l'échange HF exact) sont parmi les fonctionnelles les plus utilisées. LDA est la première approximation de $E_{xc}[\rho(r)]$ proposée par W. Kohn et L. J. Sham [146], qui est basé sur la description d'un gaz d'électron homogène. Pour des systèmes atomiques ou moléculaires où la densité varie rapidement dans l'espace, l'hypothèse d'un gaz d'électron uniforme n'est pas correcte et la LDA n'est pas applicable. Pour résoudre ce problème, les fonctionnelles GGA qui ont été développées, prennent en compte la contribution du gradient de densité électronique [146, 122, 219]. Les fonctionnelles hybrides ont dans un premier temps été proposées par Becke[20]. L'idée principale est que pour un système non corrélé, l'énergie HF est exacte alors que pour les systèmes fortement corrélés les énergies obtenues avec LDA et GGA sont plus appropriées. Ces deux états sont donc connectés par une continuité de systèmes réels partiellement corrélés de densités identiques. Cette connexion est décrite par la formule de connexion adiabatique :

$$E_{xc}[\rho(r)] = \int_0^1 E_{xc}[\rho(r)]\lambda d\lambda \quad (2.27)$$

où $\lambda = 0$ correspond au cas non corrélé et $\lambda = 1$ correspond au cas fortement corrélé. Les fonctionnelles hybrides donnent généralement des résultats de meilleure qualité que ceux obtenus par LDA et GGA pour l'étude de propriétés moléculaires. Les fonctionnelles hybrides donnent de bons résultats pour les états fondamentaux. B3LYP (Becke, 3-paramètres, Lee-Yang-Parr) [20, 19, 153, 258], PBE avec un paramètre empirique (PBE0)[2], Heyd-Scuseria-Ernzerhof (HSE06)[121, 150] et M06-2X[292] font parties des fonctionnelles hybrides populaires. Les fonctionnelles approchées souffrent de certains problèmes qui leur sont inhérents comme par exemple l'erreur de délocalisation [160] ou le problème d'auto-itération. Cependant la DFT produit aujourd'hui des résultats d'une grande précision avec un coût de calcul moins important que les méthode se basant sur les fonctions d'onde.

2.2.3 Théorie "Density-Functional based Tight-Binding"

La DFT a un coût de calcul trop élevé pour des systèmes contenant plus d'une centaine d'atomes notamment lorsqu'il faut réaliser une optimisation globale ou une dynamique moléculaire (MD). Il est donc nécessaire de simplifier la méthode pour réduire le coût de calcul. Pour ce faire W. Foulkes et R. Haydock ont montré que des

modèles de liaisons fortes peuvent être dérivés de la DFT [87]. Plus tard la DFTB a été proposée par D. Porezag *et al.*[225]

Une méthode DFTB non auto-cohérente (self-consistent) convient pour étudier des systèmes dans lesquels la densité électronique poly-atomique est bien décrite par une somme de densités semblables à celles des atomes. C'est le cas pour les systèmes ioniques et des systèmes monoatomiques covalents. Cependant, une incertitude apparaît dans cette méthode lorsque les liaisons chimiques sont contrôlées par un changement subtil de répartition des charges entre les atomes, notamment pour les molécules polaires, semi-conductrices et hétéronucléaires. L'extension auto-cohérente des charges (self-consistent-charge) de la DFTB, SCC-DFTB est une amélioration de la DFTB classique qui contient une meilleure description des systèmes électroniques dans lesquels les interactions de Coulomb à longue distance sont importantes. [80, 225, 78] La SCC-DFTB est dérivée de la DFT en suivant les approximations suivantes :

- Seuls les électrons de valence sont traités explicitement.
- Les orbitales moléculaires sont développées à partir des orbitales atomiques de valence.
- Un développement de Taylor à l'ordre 2 de l'énergie totale autour de la densité de référence est réalisée.
- Les intégrales nécessitant plus de deux centres sont négligées.

DFTB premier ordre

Elle prend en compte le premier terme du développement de Taylor et qui est équivalent avec le précédent modèle de liaisons fortes (DFTB).

DFTB second ordre

Nommée (SCC-DFTB) introduit la procédure d'auto-corrélation sur les charges atomiques. Il existe également une DFTB au troisième ordre (DFTB3)[97].

D'après l'équation 2.20 $E_{DFT}[\rho(r)]$ peut être écrite de la façon suivante :

$$E_{DFT}[\rho(r)] = \langle \psi_i | \hat{T}_{no}[\rho(r)] | \psi_i \rangle + E_{eff}[\rho(r)] \quad (2.28)$$

Le formalisme SCC-DFTB est construit autour du développement d'ordre deux de Taylor autour d'une densité électronique de référence $\rho_0(r)$, donc $\rho(r) = \rho_0(r) + \delta\rho(r)$.

En pratique $\rho_0(r)$ est prise comme la superposition des densités des atomes isolés. Avec ceci $E_{DFTB}[\rho_0(r) + \delta\rho(r)]$ devient :

$$\begin{aligned}
 E_{DFTB}[\rho_0(r) + \delta\rho(r)] &= \langle \psi_i | \widehat{T}_{no}[\rho(r)] | \psi_i \rangle + E_{eff}[\rho_0(r)] + \int \frac{\delta E_{eff}[\rho(r)]}{\delta\rho(r)} \Big|_{\rho_0} \delta\rho(r) dr \\
 &\quad + \frac{1}{2} \int \int \frac{\delta^2 E_{eff}[\rho(r)]}{\delta\rho(r)\delta\rho(r')} \Big|_{\rho_0, \rho'_0} \delta\rho(r)\delta\rho(r') dr dr'
 \end{aligned} \tag{2.29}$$

Et avec $\delta\rho(r) = \rho(r) - \rho_0(r)$, l'équation 2.29 devient :

$$\begin{aligned}
 E_{DFTB}[\rho_0(r) + \delta\rho(r)] &= \langle \psi_i | \widehat{T}_{no}[\rho(r)] | \psi_i \rangle + \left. \int \frac{\delta E_{eff}[\rho(r)]}{\delta\rho(r)} \Big|_{\rho_0} / \rho_0 dr \right\} E_{bande} \\
 &\quad + \left. \frac{1}{2} \int \int \frac{\delta^2 E_{eff}[\rho(r)]}{\delta\rho(r)\delta\rho(r')} \Big|_{\rho_0, \rho'_0} \delta\rho(r)\delta\rho(r') dr dr' \right\} E_{2nd} \tag{2.30} \\
 &\quad + E_{eff}[\rho_0(r)] - \left. \int \frac{\delta E_{eff}[\rho_0(r)]}{\delta(r)} \Big|_{\rho_0} \rho_0(r) dr \right\} E_{rep}
 \end{aligned}$$

Le terme de droite de la dernière ligne de l'équation 2.30 dépend uniquement de $\rho_0(r)$ et correspond à une contribution répulsive E_{rep} . La somme des termes de la première première ligne est appelée énergie de bande E_{bande} . On peut définir un Hamiltonien \widehat{H}^0 , qui dépend uniquement de la densité électronique de référence ρ_0 :

$$\widehat{H}^0 = \frac{1}{2} \nabla^2 + \underbrace{V_{ext}[\rho(r)] + \int \frac{\rho'_0(r')}{|r-r'|} dr' + V_{xc}[\rho_0(r)]}_{V_{eff}(\rho_0(r))} \tag{2.31}$$

où les trois derniers termes sont regroupés dans l'opérateur $V_{eff}([\rho_0(r)])$. La seconde ligne est le terme de deuxième ordre du développement de Taylor E_{2nd} . L'équation 2.30 peut être réécrite comme suit :

$$E_{DFTB}[\rho_0(r) + \delta\rho(r)] = E_{rep}[\rho_0(r)] + \underbrace{\sum_i^{occ} n_i \langle \psi_i | \widehat{H}^0 | \psi_i \rangle}_{E_{bande}} + E_{2nd}[\rho_0(r), (\delta\rho(r))^2] \tag{2.32}$$

Terme d'énergie de Bande

En DFTB, le terme d'énergie de bande repose sur l'utilisation de LCAO pour la description des orbitales moléculaires KS $\phi_i(r)$. Ici les orbitales atomiques sont limitées aux orbitales de valences atomiques :

$$\psi_i(r) = \sum_{\nu} C_{i\nu} \phi_{\nu}(r - R_{\alpha}) \quad (2.33)$$

où ϕ_{μ} est l'orbitale de l'atome α . E_{bande} peut être réécrit avec les équations 2.24 et 2.33

$$\sum_i^{\text{occ}} n_i \langle \phi_i | \widehat{H}^0 | \phi_i \rangle = \sum_i^{\text{occ}} n_i \sum_{\mu}^{\text{occ}} \sum_{\nu}^{\text{occ}} C_{i\mu} C_{i\nu} \underbrace{\langle \phi_{\mu} | \widehat{T}_e[\rho(r)] + V_{\text{eff}}[\rho(r)] | \phi_{\nu} \rangle}_{H_{\mu\nu}^0}, \text{ avec } \mu \in \alpha, \nu \in \beta \quad (2.34)$$

L'élément de la matrice Hamiltonienne $H_{\mu\nu}^0$ est défini de la façon suivante :

$$H_{\mu\nu}^0 = \langle \phi_{\mu} | \widehat{H}^0 | \phi_{\nu} \rangle \quad (2.35)$$

Le potentiel effectif $V_{\text{eff}}[\rho_0(r)]$ est défini comme la somme de potentiels $V_{\alpha}(r)$ centrés sur les atomes :

$$V_{\text{eff}}[\rho_0(r)] = \sum_{\alpha} V_{\alpha}(r - R_{\alpha}) \quad (2.36)$$

Les éléments de la matrice Hamiltonienne peuvent être réécrits :

$$H_{\mu\nu}^0 = \left\langle \phi_{\mu} \left| -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_{\alpha} + V_{\beta} \right| \phi_{\nu} \right\rangle \quad (2.37)$$

Pour les éléments diagonaux de la matrice, l'énergie des atomes libres est choisie, ce qui assure une limite de dissociation correcte. Les blocs interatomiques sont calculés comme dans l'équation 2.37, qui dépend du choix du potentiel de génération. A cause de l'orthogonalité de la base de fonctions, les éléments hors diagonaux des blocs interatomiques sont zéro. Pour résumer dans le cadre de la superposition des densités électroniques, les éléments de $H_{\mu\nu}^0$ peuvent être regroupés de la façon suivante :

$$H_{\mu\nu}^0 = \begin{cases} \epsilon_{\mu}^{\text{atome libre}} & \mu = \nu \\ \langle \phi_{\mu} | -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_{\alpha} + V_{\beta} | \phi_{\nu} \rangle & \mu \in \alpha, \nu \in \beta, \alpha \neq \beta \\ 0 & \text{sinon} \end{cases} \quad (2.38)$$

Il doit être noté que les éléments de $H_{\mu\nu}^0$ dépendent ici uniquement des atomes α et β . De cette façon uniquement les éléments de matrice à deux centres et les deux centres des éléments des matrices de recouvrements peuvent être calculés explicitement, soit les interactions à plus de deux centres sont négligées comme expliqué au dessus.

Terme de deuxième ordre

En SCC-DFTB la densité électronique est corrigée en ajoutant la contribution de deuxième ordre E_{2nd} dans l'équation 2.32, qui est ignoré dans la DFTB de premier ordre.

Pour inclure la fluctuation de densité de façon simple mais efficace en accord avec la méthode de liaison forte, $\delta\rho$ peut être écrit comme une superposition similaire à celle des atomes $\delta\rho_\alpha$ qui a une forte décroissance avec une augmentation de la distance du centre atomique :

$$\delta\rho(r) = \sum_{\alpha}^N \delta\rho_{\alpha}(r) \quad (2.39)$$

où $\delta\rho_{\alpha}$ peut être simplifié avec l'approximation monopole :

$$\delta\rho_{\alpha} = \Delta q_{\alpha} F_0(r - R_{\alpha}) \quad (2.40)$$

où la fluctuation de charge Δq_{α} (différence entre la population de Mulliken q_{α} [199] de l'atome α et le nombre d'électrons de valence à l'infini) est estimée par l'expression de Mulliken. F_0 représente la dépendance radiale normalisée de la fluctuation de densité électronique de l'atome α . Ce qui signifie que les effets de transfert de charge sont inclus, cependant les changements de forme de la densité électronique sont ignorés. E_{2nd} peut être réécrite avec l'équation 2.30 et 2.32 :

$$\begin{aligned} E_{2nd} &\simeq \frac{1}{2} \sum_{\alpha}^N \sum_{\beta}^N \Delta q_{\alpha} \Delta q_{\beta} \overbrace{\int \int \left(\frac{1}{|r - r'|} + \frac{\delta^2 E_{xc}[\rho_0(r)]}{\delta\rho(r)\delta\rho(r')} \Big|_{\rho_0, \rho'_0} F(\alpha, \beta) dr dr' \right)}^{\gamma_{\alpha\beta}} \\ &= \frac{1}{2} \sum_{\alpha}^N \sum_{\beta}^N \Delta q_{\alpha} \Delta q_{\beta} \gamma_{\alpha\beta} \end{aligned} \quad (2.41)$$

où $F(\alpha, \beta) = F_0(r - R_{\alpha}) \times F_0(r' - R_{\beta})$ l'intégrale de deux électrons $\gamma_{\alpha\beta}$ est introduite par simplification.

Pour calculer 2.41, $\gamma_{\alpha\beta}$ doit être analysé. Dans le cas limite où la distance interatomique

est très grande, $|R_\alpha - R_\beta| = |r - r'| \rightarrow \infty$ avec GGA-DFT, le terme d'échange corrélation tend vers zéro. $\gamma_{\alpha\beta}$ décrit l'interaction de deux densités électroniques sphériques normalisées réduites à $1/|R_\alpha - R_\beta|$, donc E_{2nd} peut être exprimé de la façon suivante :

$$E_{2nd} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha}^N \sum_{\beta}^N \frac{\Delta q_{\alpha} \Delta q_{\beta}}{|R_{\alpha} - R_{\beta}|} + f(U_{\alpha}, U_{\beta}, (R_{\alpha} - R_{\beta})) \quad (2.42)$$

où U_{α} , U_{β} sont les paramètres de Hubbard : $\gamma_{\alpha\alpha} \simeq I_{\alpha} - A_{\alpha} \simeq 2\eta_{\alpha} \simeq U_{\alpha}$. I est le potentiel d'ionisation et A l'affinité électronique de α . η_{α} est la dureté chimique de l'atome α [80].

Il est important de remarquer que la densité électronique $\rho(r)$ influence explicitement le calcul de l'énergie électrostatique en DFT. En DFTB, les charges sont concentrées en un point. En pratique la définition de Mulliken est souvent utilisée [199] :

$$q_{\alpha}^{Mull} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha}^{occ} n_i \sum_{\mu \in \alpha} \sum_{\nu} (C_{i\mu}^* C_{i\nu} S_{\mu\nu} + C_{i\nu}^* C_{i\mu} S_{\nu\mu}) \quad (2.43)$$

Terme d'énergie répulsive

E_{rep} est la contribution répulsive obtenue avec la somme des termes des paires atomiques, qui dépendent de la densité électronique de référence $\rho_0(r)$. Elle est approximée comme la somme des contributions à deux centres :

$$E_{rep}[\rho_0(r)] \simeq \frac{1}{2} \sum_{\alpha}^N \sum_{\beta}^N V(R_{\alpha} - R_{\beta}) \quad (2.44)$$

En pratique il est possible de calculer E_{rep} avec des valeurs connues de $\rho_0(r)$, mais il est plus simple d'ajuster E_{rep} aux calculs ab initio. Par conséquent, E_{rep} est obtenu en comparant l'énergie DFT E_{DFT} et $E_{band} + E_{2nd}$ en fonction de la distance interatomique $R_{\alpha\beta}$:

$$E_{rep}[\rho_0(r)] \equiv E_{rep}(R_{\alpha\beta}) = E_{DFT}(R_{\alpha\beta}) - E_{band}(R_{\alpha\beta}) - E_{2nd}(R_{\alpha\beta}) \quad (2.45)$$

Energie totale

L'énergie totale en SCC-DFTB peut-être écrite à partir des différentes contributions de la façon suivante :

$$\begin{aligned}
 E_{SCC} = & \sum_i^{occ} n_i \sum_{\mu}^{occ} \sum_{\nu}^{occ} C_{i\mu} C_{i\nu} \langle \phi_i | \widehat{H}^0 | \phi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{\alpha}^N \sum_{\beta}^N V(R_{\alpha} - R_{\beta}) \\
 & + \frac{1}{2} \sum_{\alpha}^N \sum_{\beta}^N \Delta q_{\alpha} \Delta q_{\beta} \gamma_{\alpha\beta}
 \end{aligned} \tag{2.46}$$

Equation séculaire

A partir de modèle d'expression d'énergie on obtient l'équation séculaire :

$$\sum_{\nu} C_{i\nu} (H_{\mu\nu}^0 - \epsilon_i S_{\mu\nu}) = 0, \forall \mu, \nu \tag{2.47}$$

où $H_{\mu\nu}^0$ est l'élément de matrice de l'opérateur DFTB et $S_{\mu\nu}$ sont les éléments de la matrice de recouvrement.

L'équation séculaire peut être écrite en utilisant la matrice $H_{\mu\nu}$ définie par :

$$H_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^0 + \underbrace{\frac{1}{2} S_{\mu\nu} \sum_{\xi} (\gamma_{\alpha\xi} + \gamma_{\beta\xi}) \Delta q_{\xi}}_{H'_{\mu\nu}} \tag{2.48}$$

$H_{\mu\nu}^0$ vient de l'énergie de bande et $H'_{\mu\nu}$ vient du terme de deuxième ordre. les éléments de $H_{\mu\nu}$ reposent explicitement sur les charges atomiques et les charges dépendent des orbitales moléculaires (équation 2.43). La résolution peut donc être effectuée de façon auto-cohérente. Premièrement à partir d'une première série de charges, les éléments de $H_{\mu\nu}$ qui dépendent de ces charges sont calculés. Ensuite les équation KS (équation 2.47) sont résolues qui donnent l'énergie des orbitales KS et les vecteurs propres correspondants. Les coefficients correspondants permettent de calculer une nouvelle série de charges qui va être utilisée pour calculer les nouveaux éléments de $H_{\mu\nu}$. Cette procédure est répétée jusqu'à ce que les charges atomiques soient convergées.

La DFTB est dérivée à partir de la DFT, et hérite donc des problèmes spécifiques de la DFT. Par exemple les fonctionnelles traditionnelles de la DFT ne peuvent pas décrire correctement les interactions de dispersion et les phénomènes de résonance des charges dans les agrégats. La DFTB montre aussi des problèmes qui lui sont propres à cause de ses propres approximations, comme l'utilisation des charges atomiques de Mulliken, l'absence de polarisation atomique, l'absence de couplage entre les orbitales atomiques d'un même atome.

Charge atomiques

Comme présenté au dessus, la méthode DFTB a été au début développée avec les charges de Mulliken. Cependant d'autres définitions des charges atomiques sont possibles comme les charges Natural Bond Order (NBO)[14, 15, 104, 103] et Electrostatic Potential Fitting (EPF) [22]. EPF a une bonne représentation du terme électrostatique d'une molécule dominée par les interactions de Van der Waals. Les charges CM3(Class IV/Charge Model 3) ont été proposées par J. Li *et al.* in 1998 et ont ensuite été considérées en DFTB. Elles donnent de bons résultats pour la description des dipôles électrostatiques et les potentiels électrostatiques, les charges partielles moléculaires.

$$q_{\alpha}^{CM3} = q_{\alpha}^{Mull} + \sum_{\beta \neq \alpha} (D_{t_{\alpha t_{\beta}}} K_{\alpha\beta} + C_{t_{\alpha t_{\beta}}} K_{\alpha\beta}^2) \quad (2.49)$$

où $K_{\alpha\beta}$ est l'ordre de liaison de Mayer [184, 37, 170] entre les atomes α et β . $C_{t_{\alpha t_{\beta}}}$ et $D_{t_{\alpha t_{\beta}}}$ sont des paramètres empiriques qui dépendent de α et β .

Energie de dispersion

Afin de décrire l'énergie de systèmes moléculaires il est nécessaire de prendre en compte les interactions de Van der Waals. L'interaction de dispersion de London agit entre les atomes et les molécules et représente une grande partie des interactions de Van der Waals. Les interactions de dispersion de London viennent des interactions entre des dipôles fluctuants. Un des principaux inconvénient de la DFTB est que cette méthode ne prend pas en compte les interactions de dispersion. C'est également un vrai problème pour la DFT en utilisant les fonctionnelles LDA et GGA. Pour dépasser cette limite, une correction semi-empirique de l'énergie est possible [159, 100, 79, 283, 110, 294, 204, 106]. De plus la correction semi-empirique en DFTB utilise les paramètres déjà existants sans besoin de nouvelle paramétrisation. La correction appliquée ici est de la forme suivante pour l'énergie de dispersion :

$$E_{disp}(R_{\alpha\beta}) = - \sum_{\alpha} \sum_{\beta \neq \alpha} f(R_{\alpha\beta}) \frac{C_{\alpha\beta}^6}{R_{\alpha\beta}^6} \quad (2.50)$$

où $f(R_{\alpha\beta})$ est une fonction de coupure qui permet d'éviter la divergence de ce terme à courte distance. $C_{\alpha\beta}^6$ est un paramètre empirique calculé pour chaque paire d'atome.

2.2.4 Stockage des potentiels SCC-DFTB dans deMon Nano

L'efficacité de la méthode SCC-DFTB repose sur l'utilisation d'une base de valence minimale ϕ_μ et des intégrales paramétrées. Ces paramètres sont stockés dans des fichiers Slater-Koster qui décrivent les potentiels entre deux atomes. Ils sont organisés de la façon suivante :

1. Données d'entête (pouvant contenir un polynôme répulsif d'interaction) suivi par une table décrivant l'Hamiltonien et la matrice de recouvrement des éléments sur une grille de points équidistants.
2. Une représentation par un spline du potentiel répulsif d'interaction.

La description de ces parties est précisée plus loin. Le format est basé sur une écriture ligne par ligne et toutes les grandeurs sont données en unité atomique.

2.2.5 Intégrales de l'Hamiltonien et matrice de recouvrement

Cas homo-nucléaire

Ligne 1 :

gridDist nGridPoints

gridDist est la distance entre deux points de la grille pour la table d'intégrales et nGridPoints est le nombre de points dans la table.

Ligne 2 :

Ed Ep Ed SPE Ud Up Us fd fp fs

Ed, Ep et Es sont les énergies locales pour les moments angulaires d, p et s pour un atome donné. SPE est l'erreur de polarisation de spin. Ud, Up et Us sont les valeurs U de Hubbard pour chaque moment angulaire et fd, fp et fs sont les occupations de l'atome neutre dans l'état fondamental.

Ligne 3 :

masse c2 c3 c4 c5 c6 c7 c8 c9 rcut d1 d2 d3 d4 d5 d6 d7 d8 d9 d10

où la masse est celle de l'atome en unité atomique, c2,..., c9 et rcut sont les coefficients du polynôme et le rayon de coupure du potentiel répulsif. Les autres nombres

sont des paramètres fictifs et peuvent être arbitraires. Le polynôme est décrit par la formule suivante :

$$\sum_{i=2}^9 c_i (r_{cut} - r)^i \quad (2.51)$$

Ligne 4 à (4+ nGridPoints -1) :

**Hdd0 Hdd1 Hdd2 Hpd0 Hpd1 Hpp0 Hpp1 Hsd0 Hsp0 Hss0 Sdd0 Sdd1 Sdd2 Spd0
Spd1 Spp0 Spp1 Ssd0 Ssp0 Sss0**

Les tables d'intégrales contenant l'Hamiltonien et la matrice de recouvrement pour les interactions à deux centres dd^σ , dd^π , dd^δ , pd^σ , pd^π , pp^σ , pp^π , sd^σ , sp^σ et ss^σ entre les orbitales atomiques. La première ligne de ce block correspond à la distance gridDist ($|r_0|$) entre deux atomes, pour chaque ligne suivante la distance est agumentée par gridDist. Les éléments de la matrice Hamiltonienne sont :

$$\langle \phi_\mu(r) | -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{eff}[n^\alpha(r)] + v_{eff}[n^\beta(r - r_0)] | \phi_\nu(r - r_0) \rangle \quad \mu \in \alpha, \nu \in \beta \quad (2.52)$$

$$\langle \phi_\mu(r) | -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{eff}[n^\alpha(r) + n^\beta(r - r_0)] | \phi_\nu(r - r_0) \rangle \quad \mu \in \alpha, \nu \in \beta \quad (2.53)$$

pour le potentiel et la densité de superposition respectivement. n^α et n^β sont les densités atomiques, v_{eff} est le potentiel effectif. Le recouvrement est :

$$\langle \phi_\mu(r) | \phi_\nu(r - r_0) \rangle \quad \mu \in \alpha, \nu \in \beta \quad (2.54)$$

Pour les deux types d'intégrales, la direction de r_0 est choisie pour aligner les orbitales μ et ν dans une orientation appropriée pour les liaisons σ , π , δ etc.

Cas hétéro-nucléaire

Ligne 1 : similaire à la ligne 1 du cas homo-nucléaire.

Ligne 2 : similaire à la ligne 3 du cas homo-nucléaire.

Ligne 3 à (3 + nGridPoints - 1) : similaire aux lignes 4 à (4 + nGridPoints - 1) dans le cas homo-nucléaire.

2.2.6 Spline répulsif

Cette partie décrit la partie répulsive du potentiel par des splines. Ce bloc contient les lignes suivantes :

Ligne 1 :

Spline Ligne signalant simplement la présence de la partie spline.

Ligne 2 :

nInt cutoff

avec nInt étant le nombre d'intervalles décrits par plusieurs splines cubiques et cutoff la distance de coupure du potentiel répulsif.

Ligne 3 :

a₁ a₂ a₃

Ces trois coefficients décrivent la partie exponentielle du potentiel répulsif (qui est appliquée quand les atomes sont plus proches que la distance minimale du premier spline). Cette région du potentiel répulsif est décrite avec l'expression suivante :

$$e^{-a_1 r + a_2} + a_3 \quad (2.55)$$

avec r étant la distance entre les atomes.

Ligne 4 à (4 + nInt - 2) :

start end c₀ c₁ c₂ c₃

avec start (r_0) et end qui décrivent les limites de l'intervalle sur lequel le spline est décrit comme suit :

$$c_0 + c_1(r - r_0) + c_2(r - r_0)^2 + c_3(r - r_0)^3 \quad (2.56)$$

Il est à noter que le end d'une ligne correspond au start de la ligne suivante pour assurer la continuité de la distance, de la même façon que l'égalité des splines doit être conservée à chaque start et end avec les lignes précédentes et suivantes.

Ligne 4+nInt -1 :

start end c_0 c_1 c_2 c_3 c_4 c_5

avec end étant égal à cutoff et le dernier spline décrit comme suit :

$$c_0 + c_1(r - r_0) + c_2(r - r_0)^2 + c_3(r - r_0)^3 + c_4(r - r_0)^4 + c_5(r - r_0)^5 \quad (2.57)$$

2.3 Méthode Champs de forces

La Méthode des champs de forces est une méthode qui est utilisée pour estimer les forces entre particules, en d'autres termes c'est la forme fonctionnelle et l'ensemble des paramètres appliqués pour calculer l'énergie potentielle d'un système. Cette méthode utilise un potentiel interatomique et utilise le même concept que le champ de force en physique classique, un champ vectoriel qui applique une force sur une particule à une position différente dans l'espace. La force appliquée sur chaque particule est dérivée comme le gradient de l'énergie potentielle par rapport à la position de la particule[92]. Dans ce cas ci, les interactions sont décrites par des potentiels paramétrés avec lesquels il est impossible de décrire explicitement la structure électronique d'une particule. Les particules interagissent entre-elles au travers du champ de forces et un algorithme d'intégration est appliqué aux particules. Dans la majorité des cas, ceci conduit à une baisse du niveau de précision du système mais réduit aussi considérablement le coût de calcul. Les systèmes étudiés peuvent donc être bien plus grands qu'avec les méthodes précédentes.

Différents potentiels ont été développés [134, 195, 26, 259, 137] et peuvent être classés en deux catégories, les potentiels de paires et les potentiels à plusieurs corps. Pour les potentiels de paires, les interactions harmoniques ont la forme de base [16] :

$$V(R_{\alpha\beta}) = k(R_{\alpha\beta} - R_{eq})^2 \quad (2.58)$$

où $R_{\alpha\beta}$ est la distance entre les atomes α et β . k est la constante de raideur harmonique. R_{eq} est la distance d'équilibre où la force de répulsion égale la force de d'attraction. Ce potentiel est suffisant pour des système déviant légèrement de la distance de liaison à l'équilibre et aux interactions limitées raisonnablement aux paires adjacentes de particules. Cependant pour des systèmes avec de grandes déviations, d'autres formes de potentiels ont été développés, comme par exemple le potentiel de Morse qui décrit l'énergie potentielle d'une molécule diatomique [195, 102] :

$$V(R_{\alpha\beta}) = D_{eq}(1 - e^a(R_{\alpha\beta} - R_{eq}))^2 \quad (2.59)$$

où D_{eq} est la profondeur du puits de potentiel de Morse. Le paramètre a détermine la largeur du puits de potentiel, plus a est petit plus le puits est large et peut s'écrire en fonction de la constante de force au minimum du puits k_e :

$$a = \sqrt{k_e/2D_e} \quad (2.60)$$

Le potentiel de Lennard-Jones (LJ) est un potentiel de paires proposé par J. Lennard-Jones en 1924[134]. Il permet de modéliser des attractions et répulsions douces, soit des atomes ou molécules électroniquement neutres. Grâce à sa forme mathématique simple il est le potentiel intermoléculaire le plus utilisé. L'énergie totale peut être écrite comme la somme des énergies d'interaction de toutes les paires atomiques qui sont définies [156] :

$$V_{LJ}(R_{\alpha\beta}) = 4\epsilon_0 \left[\left(\frac{\sigma}{R_{\alpha\beta}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{R_{\alpha\beta}} \right)^6 \right] = \epsilon_0 \left[\left(\frac{R_{eq}}{R_{\alpha\beta}} \right)^{2n} - 2 \left(\frac{R_{eq}}{R_{\alpha\beta}} \right)^n \right] \quad (2.61)$$

ϵ_0 est la profondeur du puits, σ est la distance à laquelle le potentiel s'annule et $R_{\alpha\beta}$ est la distance d'équilibre. Il existe encore de nombreux champs de forces plus ou moins précis mais il ne seront pas évoqués ici.

Les choses se compliquent pour les systèmes moléculaires à l'intérieur desquels les interactions intermoléculaires et intramoléculaires varient fortement. Il est donc nécessaire de développer des champs de forces incluant plusieurs types de potentiels. L'expression de l'énergie potentielle pour un système moléculaire qui est fréquemment utilisée pour décrire des molécules organiques et des macromolécules s'écrit comme suit [191] :

$$\begin{aligned} V_{total}(R) &= \overbrace{V_{liaison} + V_{angle} + V_{dièdres}}^{V_{covalent}} + \overbrace{V_{vdW} + V_{Coulomb}}^{V_{non-covalent}} \\ &= \sum_{liaisons} \frac{k_{\alpha\beta}}{2} (R_{\alpha\beta})^2 + \sum_{angle} \frac{k_{\theta}}{2} (\theta - \theta_{eq})^2 + \sum_{dièdres} \frac{k_{\phi}}{2} (1 + \cos(n\phi - \phi_{eq}))^2 \\ &\quad + \sum_{vdW} 4\epsilon_0 \left[\left(\frac{\sigma}{R_{\alpha\beta}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{R_{\alpha\beta}} \right)^6 \right] + \sum_{Coulomb} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_{\alpha}q_{\beta}}{R_{\alpha\beta}} \end{aligned} \quad (2.62)$$

Les interactions moléculaires peuvent déterminer les propriétés macroscopiques de

la matière. Les interactions de Van der Waals sont une force très importante entre les atomes et molécules mais est effective à très courte distance. Cette distance répulsive est habituellement modélisée comme un terme en $1/R_{\alpha\beta}^{12}$ même si il n'y a pas vraiment de raison physique derrière. Cette interaction est généralement modélisée par le potentiel de LJ.

2.4 Dynamique moléculaire

2.4.1 Dynamique moléculaire classique

La dynamique moléculaire (MD) est un outil puissant pour analyser le mouvement physique des atomes et des molécules d'un système à plusieurs corps. Le premier travail sur la MD a été publié en 1957 par B. Alder *et al.* qui s'est concentré sur l'intégration des équations classiques de sphères dures [8]. La MD a depuis été utilisée en chimie, biochimie, physique, biophysique, sciences des matériaux et est souvent couplée à des mesures expérimentales. La MD a un fort potentiel de prédiction ce qui motive l'implémentation de nouvelles expériences. La diversité et différents niveaux de MD ont été largement reportés [92, 52, 270, 138, 240, 273]. Le champ d'application de la MD est très large avec par exemple les études structurales [216, 17, 112], thermodynamiques [30, 226, 126, 61, 57], de diffusion [43, 285, 28, 227], de viscosité [190, 123, 291] et spectroscopiques [12, 279, 217, 29]. De plus, la MD n'est pas limitée aux études de systèmes homogènes mais permet la description d'équilibres de phase, de relaxation d'états métastables, de dynamiques aux interfaces et des réactions chimiques en environnement complexe.

Comme la MD permet de modéliser l'évolution en temps réelle des particules, il est donc possible d'accéder à des propriétés dépendantes du temps. Si l'évolution temporelle est obtenue en intégrant l'équation du mouvement de Newton pour un système on parle de MD classique. Une MD classique a besoin de potentiels définis et lorsque les potentiels utilisés sont des champs de forces on parle de mécanique moléculaire (MM) qui utilise un traitement classique des interactions entre particules. Dans ce cas là, les noyaux et les électrons ne sont pas distingués et on parle uniquement de particules. Le principal problème de cette méthode est qu'elle ne peut généralement pas modéliser de réactions chimiques. Si le potentiel vient d'un traitement de chimie quantique des électrons uniquement traités comme des particules chargées en interactions on parle de MD *ab initio*. La dynamique quantique (QM) se différencie de la MD classique car l'évolution temporelle du système est décrit par l'équation de Schrödinger dépendante

du temps.

(i) Principe

Dans la formulation classique de la MD, chaque particule ou noyau dans le système est représenté par un point matériel qui interagit avec toutes les autres particules à travers un potentiel défini par leurs positions. Le principe de la dynamique de N atomes est de déterminer les forces F_α qui agissent sur chaque particule dans une géométrie donnée et ensuite de calculer l'accélération et les vitesses des particules à partir de ces forces en utilisant la deuxième loi de Newton :

$$F_\alpha = m_\alpha a_\alpha, \quad \alpha = 1, 2, \dots, N \quad (2.63)$$

où m_α est la masse de l'atome α , a_α est son accélération et F_α est le total des forces exercées sur α . F_α est défini comme la dérivée de l'énergie potentielle V du système par rapport à la position (R_α) de α :

$$F_\alpha = -\frac{\partial V}{\partial R_\alpha} = m_\alpha \frac{d^2 R_\alpha}{dt^2} \quad (2.64)$$

où V dépend de la position de tous les atomes ou particules. Ceci conduit à un système de $f \times N$ équations différentielles du second-ordre, où f est la dimension de l'espace. Dans notre cas f est égal à 3. A partir des positions initiales des particules l'énergie potentielle peut être obtenue. Il faut ensuite résoudre les dérivées partielles de l'équation 2.64 de façon numérique en utilisant un algorithme d'intégration. L'algorithme d'intégration donne accès à la position et les vitesses des atomes ou particules, ainsi que les forces s'appliquant sur ces atomes ou particules. Le temps est discrétisé en intervalles réguliers et les calculs sont répétés sur chaque intervalle de temps appelé pas de temps (ou timestep en anglais). Plusieurs algorithmes d'intégration ont été proposés avec des précisions différentes : algorithme de Euler [18, 36], algorithme de Verlet, l'algorithme predictor-corrector [98, 70] et algorithme de Runge-Kutta [245, 35, 152]. L'algorithme de Verlet comprend le Simple Verlet (SV) [278], le Leapfrog Verlet (LFV) [89] et le Velocity Verlet (VV) [262]. L'algorithme VV est le plus utilisé dans les codes MD et sera brièvement décrit plus bas.

L'erreur locale est quantifiée en insérant la valeur exacte $R_\alpha(t_{n-1})$, $R_\alpha(t_n)$ et $R_\alpha(t_{t+1})$ dans l'itération, puis en calculant un développement de Taylor au temps $t = t_n$ du vecteur position $R_\alpha(t \pm \delta t)$

$$R_\alpha(t + \delta t) = R_\alpha(t) + v_\alpha(t)\delta t + \frac{a_\alpha(t)\delta t^2}{2} + \frac{b_\alpha(t)\delta t^3}{6} + O(\delta t^4) \quad (2.65)$$

$$R_\alpha(t - \delta t) = R_\alpha(t) - v_\alpha(t)\delta t + \frac{a_\alpha(t)\delta t^2}{2} - \frac{b_\alpha(t)\delta t^3}{6} + O(\delta t^4) \quad (2.66)$$

où $v_\alpha(t)$ est la vitesse de α et $b_\alpha(t)$ est la dérivée de a_α par rapport au temps. En sommant les équations 2.65 et 2.66 on obtient l'intégrateur de Verlet :

$$R_\alpha(t + \delta t) = 2R_\alpha(t) - R_\alpha(t - \delta t) + a_\alpha(t)\delta t^2 + O(\delta t^4) \quad (2.67)$$

On peut remarquer que les termes de premier et troisième ordre s'annulent du développement de Taylor, ce qui rend l'intégrateur de Verlet plus précis qu'une intégration par développement de Taylor uniquement.

On peut voir sur l'équation 2.67 que la propagation de l'algorithme n'implique pas les vitesses. Elles peuvent être calculées par la différence finie suivante :

$$v_\alpha(t) = \frac{R_\alpha(t + \delta t) - R_\alpha(t - \delta t)}{2\delta t} + O(\delta t) \quad (2.68)$$

Cette équation 2.68 nous donne les vitesses au temps t et non pas au temps $t + \delta t$ ce qui signifie que le terme de vitesses est une étape derrière comparé au terme de position. L'utilisation de cette équation a pour avantage d'utiliser peu de mémoire de stockage, mais un problème survient pour le calcul de la vitesse au temps $t + \delta t$.

L'algorithme VV est souvent appliqué pour résoudre ce problème car il permet de calculer simultanément les vitesses et les positions :

$$R_\alpha(t + \delta t) = R_\alpha(t) + v_\alpha(t)\delta t + \frac{a_\alpha(t)\delta t^2}{2} \quad (2.69)$$

$$v_\alpha(t + \delta t) = v_\alpha(t) + \frac{a_\alpha(t) + a_\alpha(t + \delta t)}{2}\delta t \quad (2.70)$$

L'algorithme VV standard se décompose en quatre étapes :

1. Les vitesses à l'instant $t + \frac{1}{2}\delta t$ sont calculées :

$$v_\alpha(t + \frac{1}{2}\delta t) = v_\alpha(t) + \frac{1}{2}a_\alpha(t)\delta t \quad (2.71)$$

2. À partir de ces nouvelles vitesses, les positions à l'instant $t + \delta t$ sont calculées :

$$R_\alpha(t + \delta t) = R_\alpha(t) + v_\alpha(t + \frac{1}{2}\delta t)\delta t \quad (2.72)$$

3. Le potentiel V associé à ces nouvelles coordonnées est calculé et dérivé pour trouver l'accélération à l'instant $t + \delta t$:

$$a_\alpha(t + \delta t) = -\frac{\nabla V}{m_\alpha} \quad (2.73)$$

4. Les vitesses à l'instant $t + \delta t$ sont finalement calculées :

$$v_\alpha(t + \delta t) = v_\alpha(t + \frac{1}{2}\delta t) + \frac{1}{2}a_\alpha(t + \delta t)\delta t \quad (2.74)$$

À la fin de chaque étape d'intégration, l'algorithme VV donne directement $R_\alpha(t + \delta t)$, $v_\alpha(t + \delta t)$ et $F_\alpha(t + \delta t)$. L'algorithme VV assure deux propriétés intrinsèques des équations de mouvement : la première est la réversibilité temporelle, qui implique que la trajectoire est la même en t ou $-t$. Cette symétrie mène à l'indépendance de la dynamique de la direction du temps. La seconde est la conservation de l'énergie totale avec le temps. À cause de la discrétisation des trajectoires ce point pourrait poser problème. Un algorithme d'intégration stable doit imposer cette conservation pour un pas de temps suffisamment long (δt). L'algorithme VV est capable d'assurer ce point grâce à sa stabilité numérique.

(ii) Thermostats

La conservation de l'énergie assurée dans une simulation MD place dans l'ensemble microcanonique ou NVE. Cet ensemble conserve le nombre de particules N , le volume V et l'énergie totale du système. En général les expériences sont réalisées à température constante (ensemble canonique ou NVT). On peut se placer dans cet ensemble en MD en utilisant un thermostat. Le thermostat va agir sur les vitesses des noyaux, de façon à ce que la valeur moyenne de l'énergie cinétique corresponde à la valeur de l'énergie cinétique souhaitée E_0 . Cette énergie cinétique est reliée à l'énergie cinétique instantanée $E_{cin}(t)$, qui est elle même reliée à la température instantanée :

$$T_{cin}(t) = \frac{2E_{cin}(t)}{k_b 3N} \quad (2.75)$$

où k_b est la constante de Boltzmann, $3N$ le nombre de degrés de liberté du système et $E_{cin}(t)$ est l'énergie cinétique instantanée qui est calculée de la façon suivante :

$$E_{cin}(t) = \sum_{\alpha} \frac{1}{2} m_{\alpha} v_{\alpha}^2(t) \quad (2.76)$$

De façon générale, le thermostat va accélérer les particules quand la température est trop faible et au contraire les ralentir quand la température est trop élevée. Le premier thermostat imaginé consiste à renormaliser les vitesses à chaque pas de simulation de façon à conduire à l'énergie cinétique E_0 et donc à T_0 . Ceci est fait en multipliant les vitesses d'un coefficient α . On appelle ce thermostat velocity-rescale et le coefficient est défini de la façon suivante :

$$\alpha = \sqrt{\frac{E_0}{E_{cin}(t)}} \quad (2.77)$$

avec E_0 l'énergie cinétique correspondant à la température désirée T_0 . Ce thermostat introduit un problème majeur avec des changements brusques aux vitesses des noyaux, ces changements sont non-physiques et l'énergie cinétique instantanée $E_{cin}(t)$ ne peut pas fluctuer autour de l'énergie cinétique moyenne E_0 . Afin d'améliorer cette approche, Berendsen a proposé d'introduire une constante de temps τ dans la renormalisation des vitesses afin de la rendre moins brusque. Le coefficient devient donc :

$$\alpha = \sqrt{1 + \frac{\delta t}{\tau} \left(\frac{E_0}{E_{cin}(t)} - 1 \right)} \quad (2.78)$$

Il faut cependant noter que la constante τ doit être choisie entre deux bornes, premièrement dans le cas où τ est égal à δt , on retrouve le coefficient du velocity rescale. Deuxièmement pour les grandes valeurs de τ on retrouve l'ensemble NVE, soit sans thermostat. Le thermostat de Berendsen ne reproduit pas les fluctuations de l'énergie cinétique de l'ensemble NVT.

Le thermostat Nosé-Hoover consiste lui à remplacer le système initial par un système étendu dans lequel l'évolution temporelle est couplée au mouvement d'une variable artificielle ξ de masse Q . Les équations du mouvement intégrées dans l'algorithme de Verlet deviennent alors :

$$m_{\alpha} a_{\alpha} = -F_{\alpha} - m_{\alpha} \frac{\xi}{Q} v_{\alpha} \quad (2.79)$$

$$\dot{\xi} = \sum_{\alpha} m_{\alpha} v_{\alpha}^2 - D k_b T \quad (2.80)$$

où D est le nombre de degrés de liberté du système et $\dot{\xi}$ correspond au coefficient de friction. Ainsi un échange d'énergie est possible entre le système et le thermostat via

la variable ξ . L'utilisation d'un thermostat introduit une non-conservation de l'énergie du système, cependant la somme de l'énergie totale et de l'énergie du thermostat est elle conservée. De cette façon l'énergie cinétique peut fluctuer autour de la moyenne comme dans l'ensemble NVT. Cependant dans certains cas l'utilisation du thermostat Nosé-Hoover est problématique comme pour l'oscillateur harmonique. Pour résoudre ce problème, Glenn J. Martyna *et al.* suggère de remplacer le thermostat de Nosé-Hoover par une chaîne de thermostats (NHC Nosé-Hoover Chain). Dans ce cas, la particule fictive couplée à une particule du système est elle même attachée à une autre particule et ainsi de suite. Cette approche a donné de bons résultats sans surplus de calcul. On définit généralement la longueur de la chaîne (nombre de particules fictives) et la fréquence de couplage entre le thermostat et le système étudié.

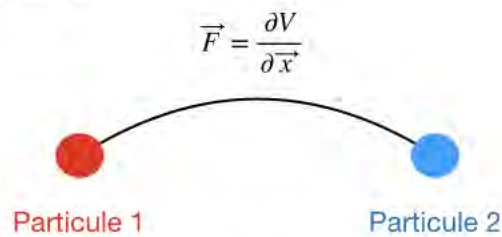
2.4.2 Dynamique moléculaire basée sur les intégrales des chemins

La dynamique moléculaire classique traite indépendamment les noyaux et les électrons. Les électrons peuvent être traités explicitement par des méthodes ab-initio cependant, les noyaux sont toujours considérés comme des particules classiques, soit une masse chargée positivement. Il est donc impossible d'accéder aux propriétés quantiques des noyaux avec cette méthode. L'approximation classique des noyaux est valable dans les cas où les dynamiques mettent en jeu des atomes lourds ou lorsque l'énergie thermique est grande devant l'énergie quantique $k_bT \gg h\nu$. Les NQEs deviennent en revanche importants pour les noyaux légers en même temps que la température est faible. Les NQEs ont un effet non négligeable sur les propriétés de l'eau même à température ambiante [47, 40, 176, 237, 82, 276, 211]. L'approche PIMD permet dans le cadre d'un formalisme classique de prendre en compte les NQEs.

La méthode PIMD repose sur l'isomorphisme entre la fonction de partition d'un système quantique et la fonction de partition classique d'un système dans l'espace des phases étendu d'un polymère cyclique [42]. Un polymère cyclique est un système cyclique, composé de plusieurs répliques d'un même système, reliées entre elles par une force harmonique. L'hamiltonien d'un système de N particules est :

$$\begin{aligned} H &= \sum_{\alpha}^N \frac{p_{\alpha}^2}{2m_{\alpha}} + V(R_1, \dots, R_N) \\ &= T + V \end{aligned} \tag{2.81}$$

Dynamique moléculaire quantique :



Dynamique moléculaire par les intégrales de chemins :

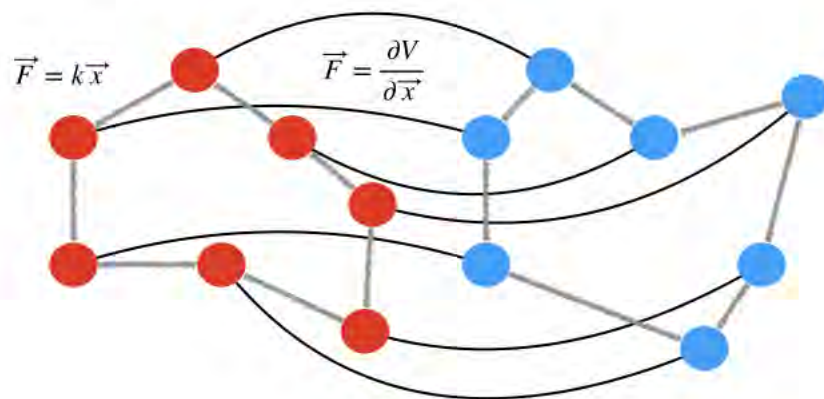


FIGURE 2.1 – Illustration schématique d’un système composé de deux particules dans les formalismes MD et PIMD. En MD, le système est composé de deux particules qui interagissent entre elles via un potentiel V . En PIMD chaque particule est répliquée n fois (ici 7). Chaque particule au sein d’une réplique est alors soumise au potentiel V et à une force harmonique la reliant aux répliques voisines.

En mécanique quantique la fonction de partition canonique de ce système s'écrit :

$$Z = \text{Tr}(e^{-\beta H}) \quad (2.82)$$

avec $\beta = \frac{1}{k_b T}$ est la température inverse. Avec la factorisation de Suzuki-Trotter symétrique on obtient :

$$e^{-\beta H} = \lim_{n \rightarrow +\infty} [e^{\frac{-\beta V}{2n}} e^{\frac{-\beta T}{n}} e^{\frac{-\beta V}{2n}}] \quad (2.83)$$

On peut alors approximer Z par :

$$Z_n \simeq \left(\frac{1}{(2\pi\hbar)^{N_n}} \right) \int d^{N_n} p \int d^{N_n} R e^{-\beta_n H_n(p, R)} \quad (2.84)$$

où $\beta_n = \beta/n$ et $H_n(p, R)$ est l'hamiltonien classique d'un polymère cyclique composé de n répliques voisines reliées par une force harmonique. Les fonctions de partition quantiques Z et classiques du polymère cyclique Z_n sont égales dans la limite où n tend vers l'infini. On peut donc théoriquement décrire l'état d'un système quantique par un système classique étendu. L'hamiltonien classique du polymère cyclique est :

$$H_n(p, R) = H_n^0(p, R) + V_n(R) \quad (2.85)$$

où $H_n^0(p, R)$ est l'hamiltonien du polymère libre :

$$H_n^0(p, R) = \sum_{\alpha=1}^N \sum_{j=1}^n n_{j=1} \left(\frac{[p_{\alpha}^{(j)}]^2}{2m_{\alpha}} + \frac{1}{2} m_{\alpha} \omega_n^2 (R_{\alpha}^{(j)} - R_{\alpha}^{(j-1)}) \right) \quad (2.86)$$

et $V_n(R)$ le potentiel physique créé par l'interaction des particules au sein d'une même réplique.

$$V_n(R) = \sum_{j=1}^n V(R_1^{(j)}, \dots, R_N^{(j)}) \quad (2.87)$$

Les atomes sont indexés par les indices α . Les indices j servent à indexer les répliques au sein d'un polymère cyclique. L'hamiltonien du polymère libre décrit le système des particules non interagissant entre elles au sein d'une même réplique. Il fait intervenir les positions $R_{\alpha}^{(j)}$ et positions $p_{\alpha}^{(j)}$ des particules dans toutes les répliques ainsi que sa pulsation $\omega_n = 1/\beta_n \hbar$. La condition cyclique est imposée par $R_{\alpha}^0 \equiv R_{\alpha}^n$.

Afin de réaliser ces simulations PIMD, deMonNano a été interfacé avec i-PI [168]

À t_0 , à partir des positions atomiques $x(t_0)$ et un paramètre de maille h , i-PI crée n répliques $x_1(t_0), x_2(t_0), \dots, x_n(t_0)$ qui sont transmises à n processus deMonNano en

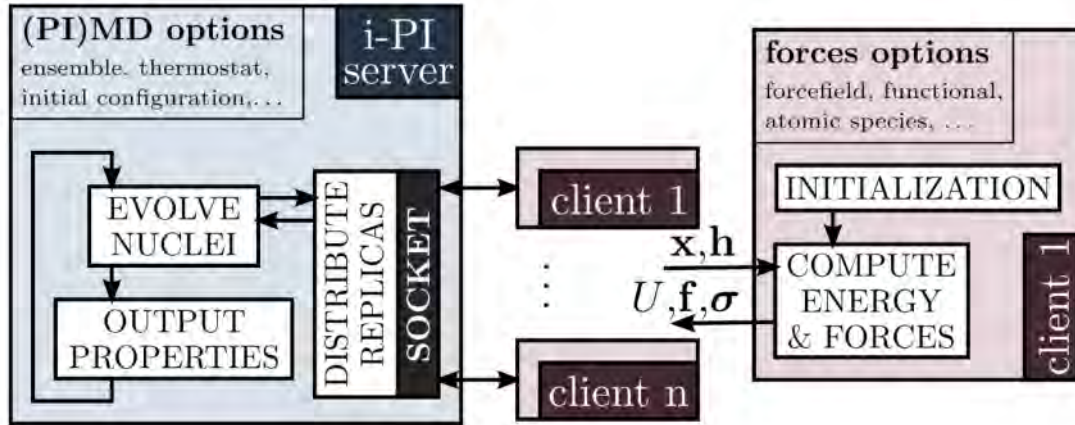


FIGURE 2.2 – Représentation schématique de l'interface entre deMonNano et i-PI. Avec n représentant le nombre de répliques, x les positions atomiques de chaque réplique, h le paramètre de maille, U l'énergie, f les forces et σ le tenseur de contraintes. Figure extraite de la référence [?]

parallèles. Chaque processus deMonNano va calculer à partir des configurations $x_1(t_0)$, $x_2(t_0)$, ..., $x_n(t_0)$ l'énergie U , les forces f et les contraintes σ . Les énergies U_1 , U_2 , ..., U_n ; les forces f_1 , f_2 , ..., f_n ; les contraintes σ_1 , σ_2 , ..., σ_n sont en retour transmises à i-PI. À partir des ces énergies, forces et contraintes, i-PI va propager les équations du mouvement pour obtenir $x(t_1)$. Et le processus précédent recommence. Le formalisme de la méthode PIMD ainsi que la propagation des équations du mouvement sont détaillés dans une thèse précédemment effectuée au laboratoire [168].

Chapitre 3

Optimisation du potentiel répulsif OH et application à l'eau liquide

Sommaire

3.1	Introduction	42
3.2	Méthodes	45
3.2.1	Potentiel SCC-DFTB et charges WMull	45
3.2.2	Inversion de Boltzmann Itérative	45
3.2.3	Paramètres de simulation	48
3.2.4	Calcul des propriétés structurales, dynamiques et thermodynamiques.	49
3.3	Implémentation de l'Inversion de Boltzmann Itérative dans deMon Nano	50
3.3.1	Calcul de RDF	51
3.3.2	Modification du potentiel	53
3.3.3	Ajustements	56
3.4	Résultats et discussion	61
3.4.1	Fonctions de distributions radiales	61
3.4.2	Autres propriétés	68
3.5	Conclusion	75

3.1 Introduction

À cause de son importance sur Terre, en tant que ressource ou solvant, l'eau liquide a suscité beaucoup d'intérêt, d'autant plus à cause de ses comportements étranges, qui ont motivé une grande quantité d'études expérimentales et théoriques sous différentes conditions,[101, 220, 94, 53, 90, 10, 39] parmi lesquelles les investigations théoriques se sont concentrées sur ses propriétés structurelles et dynamiques.[220, 94, 53, 90, 10, 39, 49, 241, 84, 11, 213, 218, 62, 256, 83] Malgré des efforts théoriques continus et des améliorations méthodologiques, les simulations sur l'eau liquide restent difficiles. La variété des problèmes théoriques soulevés nécessitent de trouver un compromis entre le coût de calcul et la précision des simulations. Plusieurs champs de forces (FF) ont été développés pour modéliser l'eau liquide sous différents paramètres intensifs (T,P) avec un coût faible en calcul. L'utilisation de potentiels tels que TIP4P,[275], TIP5P,[173], potentiels Thole-type (TTM),[33, 34] SPC/E,[21] et d'autres mènent à des résultats précis pour les propriétés macroscopiques pour des systèmes allant jusqu'à plusieurs milliers d'atomes pour des simulations de l'ordre de la microseconde. Cependant avec le manque de description de la structure électronique de cette méthode, les études sur les propriétés de solvation et de réactivité chimique impliquant des molécules de solvant sont hors d'atteinte. Une façon d'introduire la description électronique est l'utilisation de la DFT, qui est une méthode déjà largement utilisée pour modéliser l'eau liquide à un niveau atomique. À partir de toutes ces études, il est maintenant bien connu que pour obtenir une description précise de l'eau liquide à ce niveau, la combinaison d'une correction de dispersion[133, 288, 71] et d'une fonctionnelle hybride[269, 111, 71] est nécessaire pour une description précise de la surface d'énergie potentielle ainsi que de prendre en compte les effets nucléaires quantiques (NQEs)[39, 45, 194, 93, 177, 83, 256] en utilisant par exemple l'approche "path-integrals molecular dynamics" (PIMD)[180, 181, 114, 113]. L'utilisation uniquement de la correction de dispersion et d'une fonctionnelle hybride donne des fonctions de distribution radiales (RDFs) précises, comme démontré dans le travail de Distasio *et al.*[71] mais avec un coût calculatoire élevé sans prendre en compte les NQEs. Des dynamiques moléculaires (MD) utilisant la DFT seraient difficilement utilisables pour obtenir des propriétés dynamiques convergées, comme par exemple la dynamique de première couche de solvation de grandes molécules, à cause du coût de calcul trop élevé.

Une voie d'amélioration a récemment été explorée, les simulations de l'eau liquide en utilisant la DFT ont récemment profité des bénéfices des algorithmes de *machine learning* (ML). Par exemple, Dasgupta *et al.*[62] a proposé d'améliorer la fonctionnelle

SCAN [293], une fonctionnelle meta-GGA connue pour donner de bons résultats pour l'eau liquide [293], grâce à un formalisme de densité corrigée à plusieurs corps basé sur une approche axée sur les données appelée MB-SCAN(DC).[62] Cette approche permet de reproduire la précision de la méthode du cluster couplé pour les structures et les énergies de liaison pour les agrégats d'eau. L'intérêt de cette méthode est que les simulation MD réalisées avec la méthode MB-SCAN(DC) reproduit aussi les propriétés de l'eau liquide. Récemment un réseau neural profond (DNN) pour l'eau liquide a été entraîné avec des données issues de la fonctionnelle SCAN0, qui inclue 10% du terme exact d'échange, ce qui améliore la description de l'eau liquide comparé à la fonctionnelle meta-GGA SCAN.[290, 47, 96] Plusieurs potentiels entraînés par apprentissage profond ML ont été utilisés en simulations MD de 2 ns ainsi que pour des simulations "path-integral" PIMD de 500 ps ce qui est bien plus long que pour la DFT MD classique et les simulations PIMD, tout en conservant une précision proche de la DFT. Ces simulations ont permis d'obtenir une bonne valeur extrapolée du coefficient d'auto-diffusion pour l'eau liquide, $0.29 \text{ \AA}^2.\text{ps}^{-1}$ contre $0.24 \text{ \AA}^2.\text{ps}^{-1}$ (exp.) à 300 K. Cependant certaines différences subsistent comparé aux résultats expérimentaux, le réseau de liaisons hydrogènes reste sur-structuré et la densité légèrement sur-évaluée (1.041 g.cm^{-3} avec SCAN0 PI-DPMD et 1.030 g.m^{-3} avec SCAN0 DPMD) comparé aux résultats expérimentaux [290]. D'autres études ont récemment été réalisées sur des potentiels DNN pour l'eau liquide entraînés à un haut niveau DFT ou sur des données issues de fonctions d'ondes [165], mais comme pour les simulations FFs, leur champ d'application et leur transférabilité est à tester. En dehors de la combinaison avec des algorithmes de ML, entre les simulations FF et DFT, la méthode "density-functional based tight-binding" (DFTB) [80, 91, 225, 77] apparaît comme une méthode de choix en termes de coûts de calcul et de précision. Cette méthode donne une description explicite de la structure électronique tout en réduisant le coût de calcul comparé à la DFT, permettant la description de grands systèmes moléculaires. La transférabilité de ses paramètres est un avantage considérable comparé aux simulations FF, pour étudier l'influence de solvants sur la réactivité, ouvrant la possibilité d'étudier divers systèmes et réactions chimiques dans l'eau liquide sans nécessiter une paramétrisation spécifique. Obtenir une bonne description de l'eau liquide en utilisant un hamiltonien DFTB a été l'objet de plusieurs études. En effet, la formulation originale de la DFTB dans sa version d'auto-corrélation des charges (SCC-DFTB)[80], donne un mauvaise description de l'eau liquide.[182, 107, 169, 60] La comparaison entre les RDFs calculées, $g_{OO}(r)$, $g_{OH}(r)$ et $g_{HH}(r)$ avec les RDFs expérimentales a montré une sur-structuration de la

première sphère de solvatation et un manque de structuration globale dans la seconde et troisième sphère de solvatation ont été observés. Plusieurs propositions ont été faites pour améliorer cette description. Maupin *et al.*[182] ont proposé une méthode modifiée qui inclut une fonction d'amortissement des liaisons hydrogènes (HBD). [77, 182] Cependant le principal défaut de la méthode SCC-DFTB persiste. En 2013, Doemer *et al.*[72] ont proposé d'optimiser, en suivant la méthode d'Inversion de Boltzmann Itérative (IBI), les potentiels répulsifs O-O et O-H de l'hamiltonien SCC-DFTB pour faire coïncider les RDFs obtenues à un niveau DFT et ont réussi à grandement améliorer comparé aux résultats obtenus avec la méthode SCC-DFTB originale. Plus récemment, Lourenço *et al.*[169] ont grandement amélioré la description de l'eau liquide en modifiant les potentiels répulsifs O-O et O-H par Inversion de Boltzmann Itérative (IBI). Basé sur des comparaisons avec les résultats expérimentaux et d'autres simulations, les auteurs ont discuté les réussites et échecs des potentiels SCC-DFTB proposés. Dans le même temps, Cuny *et al.* [60] ont proposé d'utiliser d'autres charges atomiques que les charges de Mulliken originalement utilisées dans la formulation de l'hamiltonien SCC-DFTB. La méthode est basée sur l'introduction d'une distribution asymétrique des densités de recouvrement entre deux centres appelés Mulliken pondéré (WMull).[60] Cette amélioration a été initialement proposée pour améliorer la description de la glace. [187] La description WMull des charges atomiques ont permis d'améliorer la structuration de l'eau liquide comparé à la formulation originale de la SCC-DFTB. De plus les auteurs ont considéré pour la première fois l'influence des NQEs en utilisant des simulations PIMD. Comme pour le niveau DFT, ceci conduit à une légère baisse de la structuration de $g_{OH}(r)$ et $g_{HH}(r)$ comparé aux résultats obtenus avec les simulations SCC-DFTB classiques, mais sans améliorer globalement les résultats comparé aux RDFs expérimentales. Enfin, Goyal *et al.*[107] a appliqué plusieurs formulations du troisième ordre de la DFTB (DFTB3) pour modéliser l'eau liquide sans réussir à apporter une amélioration significative. Aucune de ces méthodes n'a permis d'améliorer la description de l'eau liquide de façon globale, excepté en optimisant le potentiel répulsif O-H par la procédure mentionnée précédemment.

Motivés par les études mentionnées plus haut qui permettent d'améliorer significativement la description DFTB de l'eau liquide en modifiant (i) le potentiel répulsif O-H en utilisant la procédure IBI et (ii) la définition des charges atomiques pondérées WMull, est démontré, dans ce chapitre que combiner les deux approches permet d'aller une étape plus loin dans l'amélioration de la description de l'eau liquide au niveau SCC-DFTB. En particulier sont discutés les problèmes techniques liés au processus IBI. Pour

la première fois, est démontré comment un potentiel répulsif O-H optimisé peut être obtenu à partir de simulations PIMD sans double-comptage des NQEs. Le chapitre est organisé comme suit : les méthodes employées dans ce chapitre (WMull et IBI) sont reportées dans la section 3.2, l'implémentation de l'Inversion de Boltzmann Itérative dans le code deMon Nano dans la section 3.3. Les différents potentiels et leurs performances sur différentes propriétés sont reportés dans la section 3.4 avant de conclure sur le statut actuel de la description de l'eau liquide avec la méthode SCC-DFTB.

3.2 Méthodes

3.2.1 Potentiel SCC-DFTB et charges WMull

L'efficacité de calcul de la SCC-DFTB comparé à la DFT vient de l'utilisation d'une base minimale de valence atomique ϕ_μ et d'intégrales paramétrées. Comme évoqué dans la section précédente 3.1, l'utilisation des charges de Mulliken par défaut ne donne pas une description satisfaisante de l'eau liquide. Afin d'améliorer cette description Cuny *et al.* [60] ont proposé de remplacer les charges de Mulliken par défaut par des charges de Mulliken pondérées (notées WMull par la suite et proposées par Michoulier *et al.* [187]) qui introduisent une asymétrie directement dans la répartition des densités de recouvrement de Mulliken :

$$\phi_\mu(r)\phi_\nu(r) \simeq \frac{1}{2}S_{\mu\nu}((1 + t_{\mu\nu})|\phi_\mu(r)|^2 + (1 - t_{\mu\nu})|\phi_\nu(r)|^2) \quad (3.1)$$

où le paramètre $t_{\mu\nu}$ est introduit pour modifier la distribution des charges entre les deux noyaux atomiques. Ce paramètre est empirique et varie de -1 à 1, permettant de décrire la polarité d'une liaison chimique. Pour l'eau liquide ce paramètre modifie la polarité de la liaison OH et est optimal pour $t_{OH} = 0.28$ [60]. Même si l'utilisation de t_{OH} améliore la structure de l'eau liquide à moyenne et longue distance, le premier pic de $g_{OO}(r)$ est trop élevé résultant d'une sur-structuration à courte distance avec un manque de structure à moyenne et longue distance.

3.2.2 Inversion de Boltzmann Itérative

Une autre façon d'améliorer la description de l'eau liquide est de modifier le potentiel répulsif entre les atomes OH en utilisant l'Inversion de Boltzmann Itérative (IBI) [72, 107, 169]. Appliqué dans notre contexte, le but du processus IBI est par une auto-correction, de faire coïncider une RDF calculée au niveau SCC-DFTB avec une RDF

de référence en ajustant un ou plusieurs potentiels utilisés dans les simulations SCC-DFTB. En cas de succès, ce processus permet d'obtenir des potentiels répulsifs qui conduisent à des RDFs calculées égales aux RDFs de références. Il est possible de prendre plusieurs RDFs de références comme dans le travail fait par Lourenço *et al.* [169], mais nous avons choisi uniquement la courbe expérimentale $g_{OH}(r)$ de Soper[254] comme RDF de référence et donc d'optimiser uniquement le potentiel répulsif O-H. Le potentiel répulsif O-H initial vient de la série de paramètres *mio.*[80]. La propriété centrale de cette partie est la RDF entre les atomes O et H, $g_{OH}(r)$ qui est calculée de la façon suivante :

$$g_{OH}(r) = \frac{\Omega}{4\pi r^2} p_{OH}(r) \quad (3.2)$$

où $p_{OH}(r)$ est la densité de probabilité de trouver un atome d'hydrogène à une certaine distance r d'un atome oxygène, Ω le volume de la boîte simulée. La densité de probabilité $p_{OH}(r)$ peut être extraite à partir des trajectoires de MD. L'inversion de Boltzmann [73] permet de lier la fonction de distribution radiale avec l'énergie libre de Helmholtz :

$$F_{OH}(r) = -k_B T \ln(g_{OH}(r)) + C \quad (3.3)$$

E_{rep} est ainsi modifié en utilisant le schéma IBI suivant :

$$E_{rep}^{i+1}(r) = E_{rep}^i + k_B T \ln \left(\frac{g_{OH}^i(r)}{g_{OH}^{exp}(r)} \right) \quad (3.4)$$

où $g_{OH}^i(r)$ et $g_{OH}^{exp}(r)$ sont les RDFs, respectivement à la distance r . $E_{rep}^i(r)$ est le potentiel répulsif O-H à la distance r à la $i^{ième}$ itération, k_B la constante de Boltzmann et T la température.

La procédure de modification de E_{rep}^i est la suivante : en utilisant E_{rep}^i une simulation MD est réalisée dans l'ensemble NVT. À partir de cette simulation $g_{OH}^i(r)$ est calculé, tout comme le rapport $\frac{g_{OH}^i(r)}{g_{OH}^{exp}(r)}$. D'après l'équation 3.4, une nouvelle valeur $E_{rep}^{i+1}(r)$ est calculée et utilisée pour réaliser une nouvelle MD à l'itération $i + 1$. Le potentiel répulsif est constitué comme une succession de polynômes de $3^{ième}$ degré, chacun définit par 4 paramètres. La valeur constante est modifiée en premier, suivie par la constante de dérivation et les deux derniers paramètres sont modifiés pour assurer la continuité et la continuité de la dérivée du potentiel répulsif. Cette procédure est arrêtée après plusieurs itérations (~ 12 itérations) et le potentiel qui donne le $g_{OH}^i(r)$ le

plus proche de $g_{OH}^{exp}(r)$, dans le sens d'une distance point par point, est conservé. Cette procédure est détaillée dans le détail dans la section 3.3.

Des problèmes de stabilité sont apparus notamment à courte distance et ont donc nécessité cette procédure. Ces problèmes et leurs solutions seront détaillés dans la section 3.3. Deux problèmes majeurs peuvent apparaître : premièrement, l'une des deux RDF devient égale à 0 à une certaine distance r et donc le potentiel ne peut être modifié. Deuxièmement la valeur de $g_{OH}^i(r)$ est trop petite comparée à $g_{OH}^{exp}(r)$. Ceci va donner une valeur négative importante qui va causer de fortes variations du potentiel et faire s'arrêter le processus IBI. En considérant la forme globale $g_{OH}^i(r)$ et $g_{OH}^{exp}(r)$, les deux problèmes apparaissent à courte distance ce qui nécessite de considérer avec attention les distances sur lesquelles l'ajustement de E_{rep}^i peut intervenir. Dans les deux cas, une procédure automatique ne permet pas d'assurer une continuité du potentiel répulsif O-H à la jonction entre les distances considérées pour la procédure et les distances inférieures. Afin de corriger ce point, la continuité a été maintenue manuellement après ~ 12 modifications du potentiel, mentionnées précédemment, et une procédure est relancée. La convergence est obtenue quand la forme du potentiel répulsif et le comportement à la jonction des distances n'évolue plus. La procédure pour conserver la continuité est elle aussi expliquée en détails dans la section 3.3.

Premièrement l'approche IBI a été utilisée pour des valeurs de r comprises entre 1.59 et 4.00 Å. De cette façon le premier pic de $g_{OH}(r)$ a été exclu pour assurer la stabilité de l'algorithme. La continuité du potentiel a été maintenue entre 1.05 et 1.59 Å en utilisant un polynôme de degré 3 et un changement de variable comme expliqué plus loin. Le potentiel répulsif obtenu en utilisant cette méthode sera noté $E_{rep}^{opt}(OH)$. Deuxièmement, l'approche IBI a été utilisée pour des valeurs de r commençant plus loin, entre 1.93 et 5.54 Å. La continuité est maintenue en 1.73 et 1.93 Å de la même façon. Cette seconde méthode a été utilisée pour résoudre certains problèmes concernant la barrière d'énergie du transfert de proton. Le potentiel optimisé est noté $E_{rep}^{opt}(OH)$ dans le reste du manuscrit.

Plusieurs études ont montré l'impact significatif des NQEs sur la courbe $g_{OH}(r)$ de l'eau liquide.[39] Par conséquent, en considérant une référence expérimentale pour la RDF $g_{OH}(r)$, les NQEs sont intrinsèquement considérés dans cette référence. En utilisant des trajectoires de MD classiques dans le processus IBI, la forme du potentiel répulsif est donc biaisée en incluant artificiellement la contribution des NQEs dans le potentiel. En utilisant une simulation PIMD avec ces potentiels, les NQEs seraient comptés deux fois. Ceci peut être évité en utilisant des trajectoires PIMD dans la procédure

d'optimisation du potentiel répulsif. Ceci a été opéré en utilisant la première version de l'optimisation décrite plus haut et le potentiel obtenu est noté $E_{rep}^{opt-PIMD}(OH)$.

3.2.3 Paramètres de simulation

Toutes les simulations ont été réalisées avec le code deMonNano [238] pour 64 molécules d'eau dans une boîte cubique de 12.42 Å. L'optimisation du paramètre répulsif suit la méthodologie décrite plus haut et a été réalisée dans l'ensemble canonique à 300 K. Afin de prendre en compte les interactions intermoléculaires, un terme empirique a été ajouté dans l'expression de l'hamiltonien qui agit comme des interactions de dispersion, [239, 248] avec un paramètre atomique C_6 dérivé à partir du travail de Wu et Yang.[283]

Dans le cas des simulations classiques, *i.e.* pour optimiser E_{rep}^{opt} et $E_{rep}'^{opt}$, une chaîne de cinq thermostats Nosé-Hoover avec une fréquence de 800 cm^{-1} et un pas de temps de 0.5 fs ont été utilisés.[179, 127, 208] Une première optimisation grossière du potentiel répulsif O-H a été réalisée en considérant 10 ps entre chaque optimisation pour les 5 premiers processus IBI. Puis une optimisation plus fine a été réalisée en considérant 40 ps entre chaque optimisation du potentiel répulsif. Ceci conduit à une évaluation de $g_{OH}^i(r)$ en considérant 20000 et 80000 configurations respectivement. Les courbes $g_{OH}(r)$, $g_{OO}(r)$ et $g_{HH}(r)$ présentées et discutées dans la section 3.4 ont été calculées dans l'ensemble NVT en utilisant le même thermostat, un pas de temps de 0.2 fs, 10 ps d'équilibration, 50 ps de production et les potentiels répulsifs O-H finaux.

Le potentiel répulsif $E_{rep}^{opt-PIMD}$ a été optimisé en utilisant les simulations PIMD.[39] Elles ont été réalisées en utilisant l'interface entre le code deMon Nano et le code i-PI développé par Ceriotti *et al.*[60, 41] Pour l'optimisation, les simulations ont été réalisées dans l'ensemble canonique en utilisant le thermostat PIGLET [38, 40], 8 répliques et un pas de temps de 0.5 fs. Ce formalisme permet d'utiliser un nombre plus faible de répliques comparé aux simulations PIMD conventionnelles. La matrice de friction et diffusion qui définit le thermostat PIGLET a été générée automatiquement en utilisant le site GLE4MD.[1] L'optimisation a été réalisée avec 10 ps entre chaque itération et la continuité gérée comme expliqué au dessus dans le cas de E_{rep}^{opt} . 20000 configurations ont été utilisées pour l'évaluation de chaque RDF. Le potentiel $E_{rep}^{opt-PIMD}$ a été ensuite utilisé pour réaliser des simulations classiques en suivant les paramètres de calculs utilisés pour les MD classiques et les simulations PIMD décrites précédemment.

3.2.4 Calcul des propriétés structurales, dynamiques et thermodynamiques.

La première propriété calculée est la fonction de distribution angulaire du triplet oxygène-oxygène-oxygène, $P_{OOO}(\theta)$. Pour cela, pour chaque atome O_i , sont considérés les angles impliquant l'atome O_i et les paires d'atomes O avec des distances inférieures à 3.25 Å à partir de l'atome O_i . La distribution est ensuite normalisée de sorte que $\int_0^\pi P_{OOO}(\theta) \sin(\theta) d\theta = 1$.

Les deux autres propriétés : coefficient d'auto-diffusion et énergie de vaporisation, ont été calculées dans l'ensemble canonique. Pour cela, des configurations initiales aléatoires (\mathbf{r}, \mathbf{p}) ont été sélectionnées à partir d'une simulation de 100 ps dans l'ensemble NVT et celles avec une température instantanée proche de 300 K ont été conservées comme configuration initiale pour produire des trajectoires de 100 ps dans l'ensemble NVE. Entre 6 et 8 simulations NVE ont été produites pour chaque série de paramètres considérés plus bas. Le coefficient d'auto-diffusion et l'énergie de vaporisation ont ensuite été calculés pour chaque simulation NVE et la moyenne a été calculée.

L'énergie de vaporisation ΔH_{vap} a été calculée à partir de l'équation suivante :

$$\Delta H_{vap} = -E_{int} + RT \quad (3.5)$$

où E_{int} est l'énergie d'interaction intermoléculaire moyenne calculée de la façon suivante :

$$E_{int} = \frac{\langle E_n \rangle - (nE_{gaz})}{n} \quad (3.6)$$

avec $\langle E_n \rangle$ l'énergie moyenne totale DFTB extraite des simulations NVE et E_{gaz} l'énergie d'une molécule d'eau optimisée, isolée au même niveau de théorie, n le nombre de molécules dans la boîte. Le coefficient de diffusion a été calculé avec la pente du déplacement carré moyen en fonction du temps :

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle |r(t) - r_0|^2 \rangle}{6t} \quad (3.7)$$

3.3 Implémentation de l'Inversion de Boltzmann Itérative dans deMon Nano

Comme expliqué dans la partie 3.2.2 il est possible avec la méthode IBI de lier la RDF, ici g_{OH} au potentiel répulsif E_{rep} associé et de modifier ce dernier successivement pour faire coïncider la courbe $g_{OH}(r)$ à une référence. Dans cette partie sera détaillée la façon dont a été implémentée cette procédure dans deMon Nano.

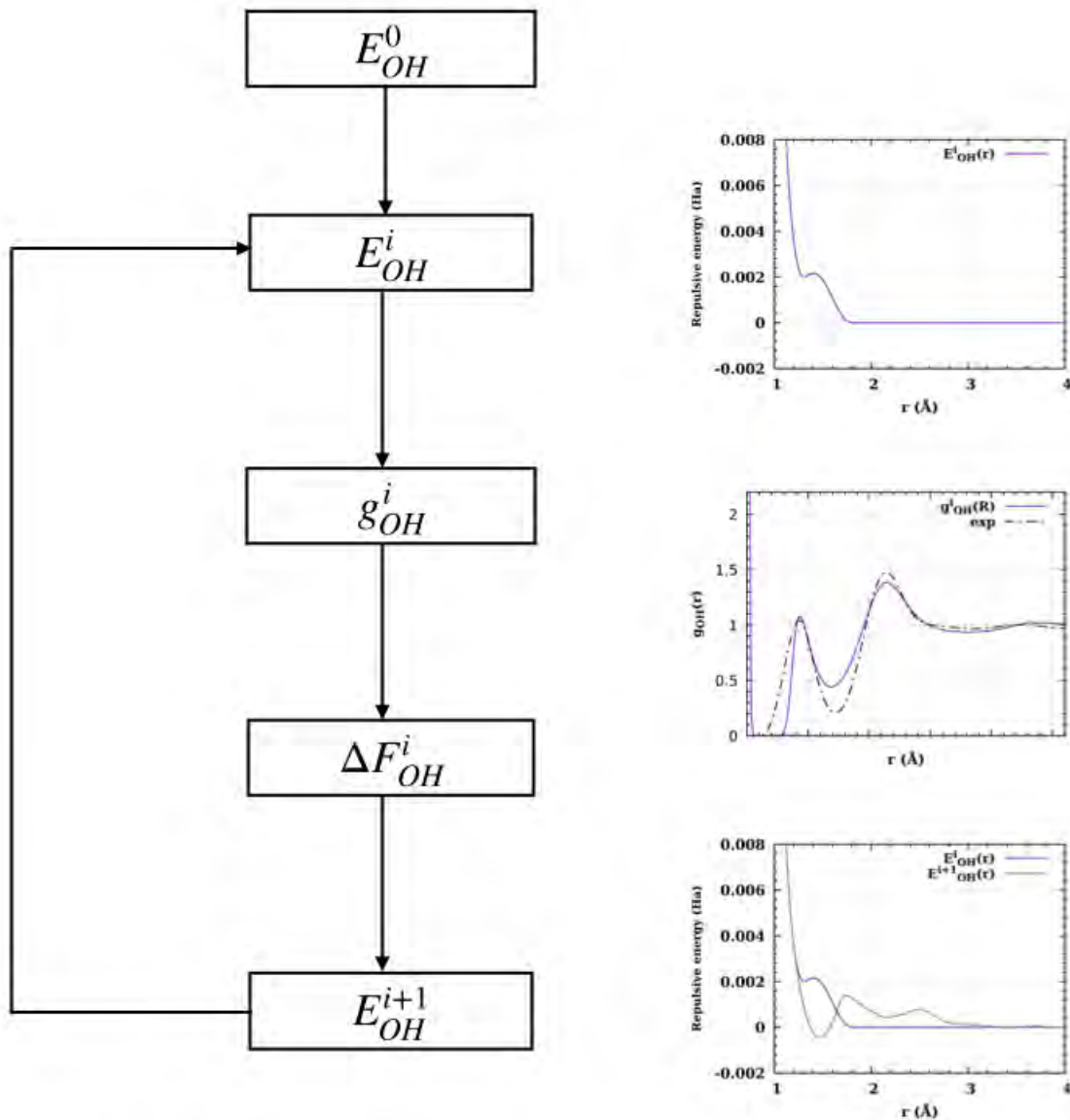


FIGURE 3.1 – Schéma général de la procédure IBI

Le schéma de la procédure d'optimisation IBI, est représenté sur la figure 3.1 et se décompose en plusieurs parties. Premièrement l'initialisation représentée par E_{OH}^0 qui correspond au potentiel initial, dont le format a dû être modifié. Ensuite vient le calcul

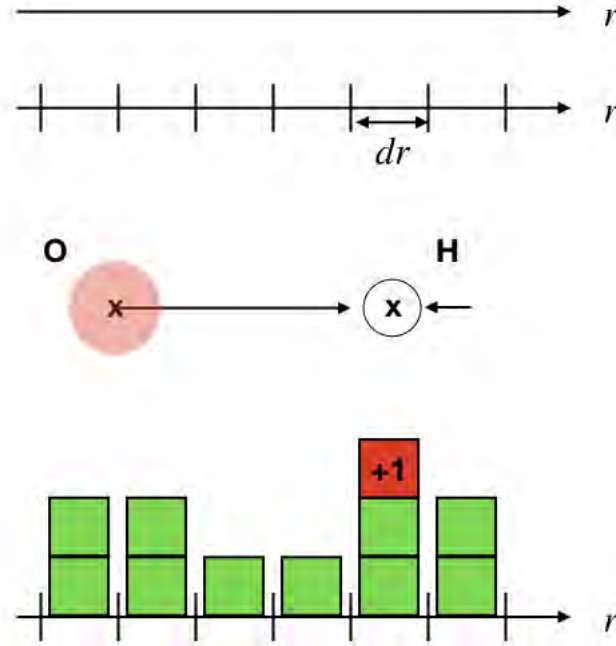


FIGURE 3.2 – Schéma de la méthode de calcul de la RDF OH.

de g_{OH}^i qui est la grandeur centrale du processus et enfin la modification du potentiel existant. Ce dernier point étant le plus délicat puisque la modification doit permettre l'optimisation du potentiel pour tendre vers g_{OH}^{exp} tout en conservant la stabilité du processus. Les points évoqués seront détaillés ci-dessous.

3.3.1 Calcul de RDF

La fonction de distribution radiale (RDF) est la valeur centrale permettant l'inversion de Boltzmann. Elle se calcule en utilisant la formule suivante :

$$g_{OH}(r) = \frac{\Omega}{4\pi r^2} p_{OH}(r) \quad (3.8)$$

avec Ω le volume et $p_{OH}(r)$ la densité de probabilité de trouver un atome "H" à la distance r d'un atome "O" qui est calculée à partir des trajectoires de MD. Elle est calculée comme sur la figure 3.2.

Premièrement on discrétise les distances en intervalles dr qui sont définis comme suit :

$$dr = \frac{\sqrt[3]{\Omega}}{2 \times n} \quad (3.9)$$

avec Ω le volume et n le nombre de points souhaités pour la RDF. On calcule ensuite

pour chaque pas de temps, chaque distance O-H, qui est ensuite reportée sur l'intervalle discrétisé correspondant (+1). Il ne reste plus qu'à diviser par le volume sphérique de chaque intervalle, soit compris entre r et $r + dr$:

$$v = r^2 \times dr \quad (3.10)$$

On obtient ainsi la densité de probabilité $p_{OH}(r)$, qui doit être multipliée par $\frac{\Omega}{4\pi r^2}$ pour obtenir $g_{OH}(r)$. Le code suivant est celui employé pour le calcul des RDF comme expliqué :

```

do k=1,ncfg
  do i=1,napart
    do j=1,nbpart
      if (anint(real(j)/2) .ne. i) then
        bobi= (k-1)*192+i
        bobj= (k-1)*192+j+64
        dx1=coordonne(bobi,1)-coordonne(bobj,1)
        dx1=abs(dx1)-anint(abs(dx1)/box)*box
        dy1=coordonne(bobi,2)-coordonne(bobj,2)
        dy1=abs(dy1)-anint(abs(dy1)/box)*box
        dz1=coordonne(bobi,3)-coordonne(bobj,3)
        dz1=abs(dz1)-anint(abs(dz1)/box)*box
        r=dx1*dx1+dy1*dy1+dz1*dz1
        r=sqrt(r)
        ig=nint(r/dr)
        if (r .le. 6.210000038) then
          gab(ig,2)=gab(ig,2)+1
        endif
      endif
    enddo
  enddo
enddo

factor=box**3/(4*PI*nbpart*(napart))/(ncfg)
do i=1,nbins
  r=dr*(i)
  vdr=(dr*r**2)
  gab(i,2)=gab(i,2)*factor/vdr
  gab(i,1)=r
enddo

```

3.3.2 Modification du potentiel

Dans la partie précédente la façon de calculer la fonction de distribution radiale a été explicitée. En suivant le schéma général il nous faut maintenant calculer le coefficient $\Delta F_{OH}^i(r)$ de la façon suivante :

$$\Delta F_{OH}^i(r) = k_B l n \left(\frac{g_{OH}^i(r)}{g_{OH}^{exp}(r)} \right) \quad (3.11)$$

avec $g_{OH}^i(r)$ la fonction de distribution radiale OH à la distance r calculée à l'itération i , $g_{OH}^{exp}(r)$ la fonction de distribution radiale OH expérimentale à la distance r . Ce coefficient vient modifier le potentiel répulsif OH de la façon suivante :

$$E_{OH}^{i+1}(r) = E_{OH}^i(r) + \Delta F_{OH}^i(r) \quad (3.12)$$

Comme expliqué dans la partie 2.2.4 le potentiel répulsif se compose d'une partie exponentielle décroissante, puis d'une succession de polynômes du troisième degré et enfin d'un polynôme de degré 5 sur différents intervalles. Le $k^{ième}$ polynôme de degré 3 sur l'intervalle $[r_0(k) : r_1(k)]$ a la forme suivante :

$$E_{OH}(r) = C_0(k) + C_1(k)(r - r_0(k)) + C_2(k)(r - r_0(k))^2 + C_3(k)(r - r_0(k))^3 \quad k \in [1 : n-1] \quad (3.13)$$

avec $C_0(k)$, $C_1(k)$, $C_2(k)$ et $C_3(k)$ les coefficients du $k^{ième}$ polynôme de degré 3 auxquels nous avons accès. Ces polynômes sont numérotés de 1 à $n-1$. Le cas du dernier polynôme de degré 5 sera traité à part dans la partie suivante. Ainsi chaque polynôme est modifié de la façon suivante :

$$E_{OH}^{i+1}(r) = C_0(k) + \Delta F_{OH}^i(r) + C_1(k)(r - r_0(k)) + C_2(k)(r - r_0(k))^2 + C_3(k)(r - r_0(k))^3 \quad (3.14)$$

Cette modification est appliquée au coefficient $C_0(k)$ ce qui nous donne :

$$C_0^{i+1}(k) = C_0^i(k) + \Delta F_{OH}^i(r) \quad (3.15)$$

Ensuite les coefficients $C_1(k)$ sont modifiés de la façon suivante :

$$C_1^{i+1}(k) = \frac{C_0(k) - C_0(k-1)}{r_1(k) - r_0(k)} \quad (3.16)$$

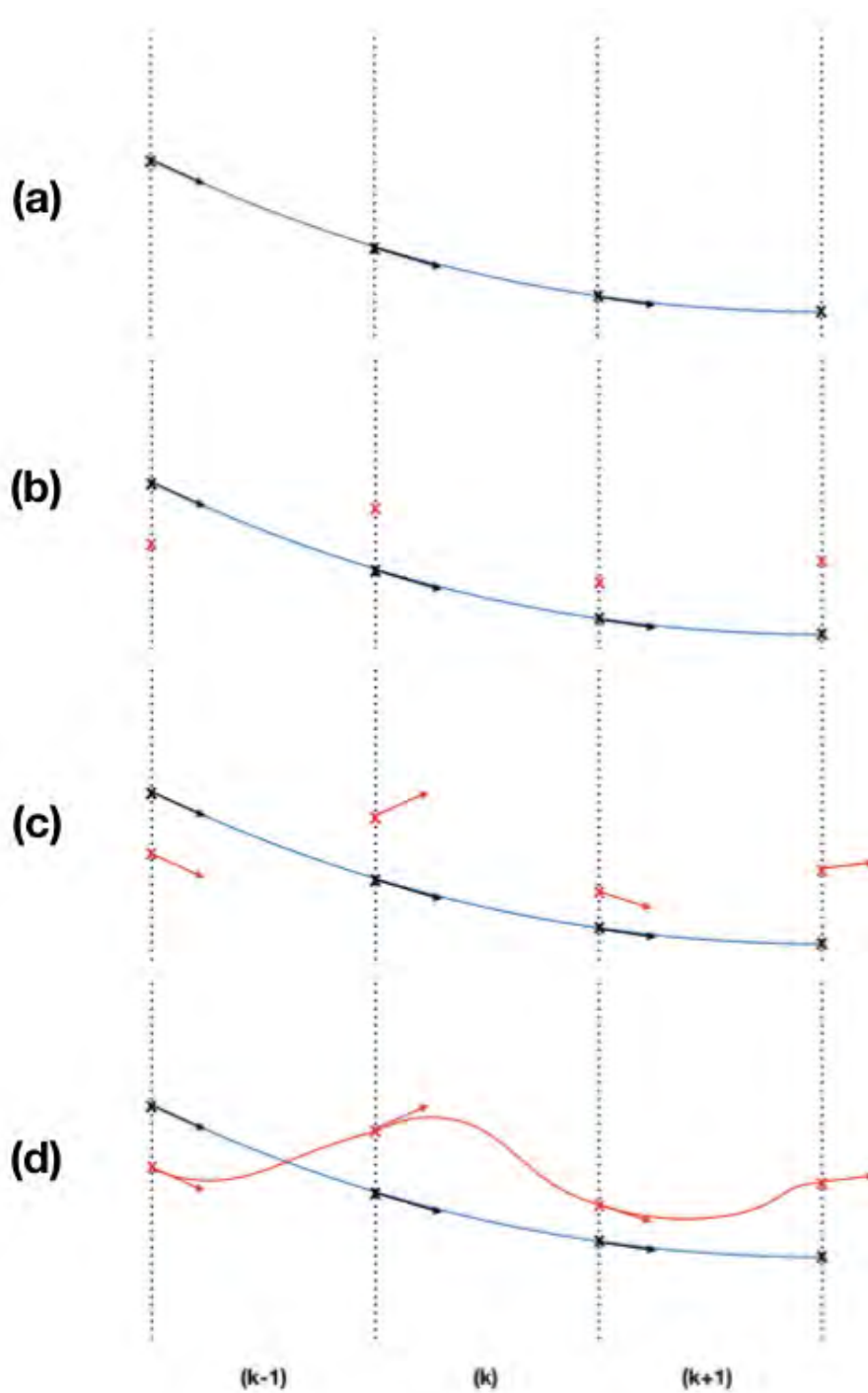


FIGURE 3.3 – Schéma de modification du potentiel (a) potentiel initial, (b) modification de C_0 du facteur ΔF , (c) modification de C_1 et (d) modification de C_2 et C_3

Les coefficients doivent respecter plusieurs équations de continuité à chaque limite d'intervalle où $r_1(k) = r_0(k+1)$:

$$\begin{cases} C_0(k) + C_1(k)(r_1(k) - r_0(k)) + C_2(k)(r_1(k) - r_0(k))^2 + C_3(k)(r_1(k) - r_0(k))^3 = C_0(k+1) \\ C_1(k) + 2C_2(k)(r_1(k) - r_0(k)) + 3C_3(k)(r_1(k) - r_0(k))^2 = C_1(k+1) \\ C_2(k) + 3C_3(k)(r_1(k) - r_0(k)) = C_2(k+1) \\ C_3(k) = C_3(k+1) \end{cases} \quad (3.17)$$

Ces équations viennent de la continuité et de la continuité des dérivées successives. Cependant considérer l'ensemble de ces 4 équations aboutit à une inconsistance du système d'équation avec les modifications précédentes. C'est pourquoi seules les équations concernant la continuité et la continuité de la dérivée sont conservées. De cette façon, les modifications sur les coefficients $C_0(k)$ et $C_1(k)$ peuvent être appliquées dans le système suivant :

$$\begin{cases} C_0(k) + C_1(k)(r_1(k) - r_0(k)) + C_2(k)(r_1(k) - r_0(k))^2 + C_3(k)(r_1(k) - r_0(k))^3 = C_0(k+1) \\ C_1(k) + 2C_2(k)(r_1(k) - r_0(k)) + 3C_3(k)(r_1(k) - r_0(k))^2 = C_1(k+1) \end{cases} \quad (3.18)$$

Les coefficients $C_2(k)$ et $C_3(k)$ sont modifiés uniquement en fonction de $C_0(k)$, $C_0(k+1)$, $C_1(k)$ et $C_1(k+1)$ pour donner ceci :

$$\begin{cases} C_2(k) = \frac{3(C_0(k+1) - C_0(k))}{(r_1(k) - r_0(k))^2} - \frac{C_1(k+1) - 2C_1(k)}{(r_1(k) - r_0(k))} \\ C_3(k) = \frac{C_1(k) + C_1(k+1)}{(r_1(k) - r_0(k))^2} - \frac{2(C_0(k+1) - C_0(k))}{(r_1(k) - r_0(k))^3} \end{cases} \quad (3.19)$$

La modification suit donc 3 étapes comme décrit sur la figure 3.3 :

- modification des paramètres C_0
- modification des paramètres C_1
- modification des paramètres C_2 et C_3

```
do k=40,123
  if (gab(k,1) .gt. 0) then
    urep(ini+4*k)=urep(ini+4*k)+k_B*T*log(gab(k,1))
    urep(ini+4*k+756)=urep(ini+4*k+756)+k_B*T*log(gab(k,1))
    urep(ini+4*k+1)=(urep(ini+4*k)-urep(ini+4*(k-1)))/d
    urep(ini+4*k+1+756)=(urep(ini+4*k+756)-urep(ini+4*(k-1)+756))/d
```

```

    endif
enddo

do k=40,123
    c0=urep(ini+4*k)
    c01=urep(ini+4*(k-1))
    c1=urep(ini+4*k+1)
    c11=urep(ini+4*(k-1)+1)
    urep(ini+4*(k-1)+2)=(3*((c0-c01)/d**2)-((c1+2*c11)/d))
    urep(756+ini+4*(k-1)+2)=(3*((c0-c01)/d**2)-((c1+2*c11)/d))
    urep(ini+4*(k-1)+3)=(((c11+c1)/d**2)-2*((c0-c01)/d**3))
    urep(756+ini+4*(k-1)+3)=(((c11+c1)/d**2)-2*((c0-c01)/d**3))
enddo

```

3.3.3 Ajustements

(i) Cas du dernier intervalle

Concernant le dernier intervalle, il diffère des précédents sur plusieurs points. Il est plus long que les intervalles précédents, le potentiel est décrit par un polynôme de degré 5 qui doit tendre vers 0 à la borne supérieure de l'intervalle. Ceci implique plusieurs modifications à apporter à la fois sur le polynôme et sur l'intervalle.

$$E_{OH}(r) = C_0 + C_1(r - r_0) + C_2(r - r_0)^2 + C_3(r - r_0)^3 + C_4(r - r_0)^4 + C_5(r - r_0)^5 \quad \text{ligne n} \quad (3.20)$$

Premièrement, sur l'équation précédente qui décrit le potentiel, après modification du potentiel par $\Delta F_{OH}(r)$ le coefficient $C_2(n)$ est modifié de la façon suivante pour assurer que le potentiel tende vers 0.

$$C_2^{i+1}(n) = C_2^i(n) - \frac{\Delta F_{OH}(r)}{(r_1(n) - r_0(n))^2} \quad (3.21)$$

De façon à diviser le polynôme sur plusieurs intervalles similaires aux intervalles de la partie précédente, il est nécessaire de faire un changement de variable. A partir d'ici on notera d la distance $r_1(k) - r_0(k)$ qui correspond à la distance des intervalles classiques sur lesquels sont définis les polynômes de degré 3. Le changement de variable est le suivant :

$$r' = r - i \times d \quad (3.22)$$

avec r' la distance sur chaque intervalle décalé de $i \times d$. i étant le numéro du nouvel intervalle. De cette façon le polynôme devient :

$$\sum_{j=0}^5 C_j (r + i \times d - r_0)^j \quad (3.23)$$

On change ensuite de variables de la façon suivante afin de considérer uniquement l'intervalle sur lequel est défini le polynôme de degré 5. Ainsi $r - r_0$ devient u qui est la nouvelle variable :

$$\begin{cases} u = r - r_0 \\ i \times d = d_i \end{cases} \quad (3.24)$$

Le polynôme s'exprime donc comme suit sur chaque intervalle :

$$\sum_{j=0}^5 C_j (u + d_i)^j \quad (3.25)$$

En développant sur chaque coefficient on obtient :

$$\begin{cases} C_0 \\ C_1(u + d_i) \\ C_2(u^2 + 2d_i u + d_i^2) \\ C_3(u^3 + 3d_i u^2 + 3d_i^2 u + d_i^3) \\ C_4(u^4 + 4d_i u^3 + 6d_i^2 u^2 + 4d_i^3 u + d_i^4) \\ C_5(u^5 + 5d_i u^4 + 10d_i^2 u^3 + 10d_i^3 u^2 + 5d_i^4 u + d_i^5) \end{cases} \quad (3.26)$$

Il suffit ensuite de regrouper en fonction des puissances de u pour obtenir les nouveaux coefficients sur chaque intervalle i :

$$\begin{cases} C_0(i) = C_0 + d_i C_1 + d_i^2 C_2 + d_i^3 C_3 + d_i^4 C_4 + d_i^5 C_5 \\ C_1(i) = C_1 + 2d_i C_2 + 3d_i^2 C_3 + 4d_i^3 C_4 + 5d_i^4 C_5 \\ C_2(i) = C_2 + 3d_i C_3 + 6d_i^2 C_4 + 10d_i^3 C_5 \\ C_3(i) = C_3 + 4d_i C_4 + 10d_i^2 C_5 \\ C_4(i) = C_4 + 5d_i C_5 \\ C_5(i) = C_5 \end{cases} \quad (3.27)$$

Il faut ensuite transformer les polynômes de degré 5 en degré 3 (sauf pour le dernier intervalle), afin de retrouver une structure similaire au fichier initial. Pour ce faire, les

contributions des coefficients C_4 et C_5 de chaque fin d'intervalle δ

$$\delta = C_4(r_1 - r_0)^4 + C_5(r_1 - r_0)^5 \quad (3.28)$$

sont reportées sur le coefficient C_3 de la façon suivante :

$$C_0 + C_1(r - r_0) + C_2(r - r_0)^2 + \left(C_3 + \frac{\delta}{(r_1 - r_0)^3}\right)(r - r_0)^3 \quad (3.29)$$

En effet, en développant en $r = r_1$ on retrouve bien l'expression du polynôme de degré 5.

$$C_0 + C_1(r_1 - r_0) + C_2(r_1 - r_0)^2 + C_3(r_1 - r_0)^3 + \delta \quad (3.30)$$

```
urep(ini+4*123+2)=urep(ini+4*123+2)-(k_B*T*log(gab(123,1)))/(0.05)**2
```

```
urep(ini+4*123+2+756)=urep(ini+4*123+2+756)-(k_B*T*log(gab(123,1)))/(0.05)**2
```

(ii) Ajouts de points sur la référence

Une autre condition à respecter pour assurer le fonctionnement de l'IBI est d'avoir au moins 1 point de RDF provenant de la référence par intervalle du potentiel répulsif. En effet, les distances auxquelles seront calculés les points de RDF seront les même que celles de la référence, il est donc nécessaire de respecter cette condition pour modifier l'ensemble du potentiel. Dans le cas présent, la distance entre deux points provenant de la référence est de 0.03 \AA alors que longueur d'un intervalle du potentiel est de 0.05 ua soit 0.026 \AA . Ceci conduit à certains intervalles avec 0 points de RDF correspondant. Pour remédier à ce problème, le nombre de points sur la référence a été augmenté, en prenant le milieu de deux points consécutifs :

$$\begin{cases} r = r_i + \frac{r_{i+1} - r_i}{2} \\ g(r) = g_i(r) + \frac{g_{i+1}(r) - g_i(r)}{2} \end{cases} \quad (3.31)$$

ceci donne un point de référence tous les 0.015 \AA , soit deux points de référence par intervalle sauf à intervalle régulier un seul point. Tous les intervalles sont modifiés d'un coefficient ΔF_{eff} :

$$\begin{cases} \Delta F_{\text{eff}} = \Delta F_{OH}(r_k) & \text{si 1 point par intervalle} \\ \Delta F_{\text{eff}} = \frac{\Delta F_{OH}(r_k) + \Delta F_{OH}(r_{k+1})}{2} & \text{si } i \text{ et } i + 1 \text{ sur un intervalle} \end{cases} \quad (3.32)$$

(iii) Suppression du premier pic de RDF

La prise en compte de l'ensemble de la RDF et notamment du premier pic, correspondant à la liaison OH, n'est pas possible. En effet, ce pic n'apparaît pas sur la courbe de référence et ne doit donc pas être pris en compte, en excluant directement dans le calcul de la RDF les liaisons O-H.

(iv) Choix du début de modification du potentiel

Comme expliqué dans la partie 3.2.2 deux séries de potentiels ont été optimisées par IBI avec comme différence les plages de modification du potentiel. Dans le cas des potentiels $E_{rep}^{opt}(OH)$ modifiés entre 1.59 et 4.00 Å, la distance de 1.59 Å a été choisie de façon à assurer la stabilité du processus IBI. En effet, on observe un décalage entre le début du premier pic de la référence et le premier pic de la RDF calculée. Or de par la nature du calcul du coefficient $\Delta F(r)$, il est impossible de prendre en compte tout point où -(i)- soit la référence est nulle, -(ii)- soit la RDF calculée est nulle. Ceci exclut donc les distances inférieures à 1.065 Å pour la RDF de référence et les distances inférieures à 1.38 Å pour la RDF calculée initialement avec le paramètre $t_{OH}=0.28$. Cependant, en considérant le premier point non nul des deux RDFs on obtient un rapport $\frac{g_{OH}^1(r)}{g_{OH}^{exp}(r)} = 8.10^{-4}$ et donc une modification de l'ordre de -0.0066 Ha, comparé à 0.0022 Ha avant modification.

(v) Conservation de la continuité

Une discontinuité est tolérée durant le processus IBI au début de l'intervalle d'optimisation du potentiel (ie 1.59 Å ou 1.93 Å), et la continuité est rattrapée à la fin du processus manuellement avant d'en relancer un nouveau. Dans les deux cas, le maintien manuel de la continuité est effectué de la même façon, seuls les paramètres changent :

- continuité maintenue entre $r_0 = 1.09$ Å et $r_1 = 1.59$ Å
- continuité maintenue entre $r_0 = 1.73$ Å et $r_1 = 1.93$ Å

A ces distances on associe des numéros d'intervalles qui sont respectivement : k_0 et k_1 . Un polynôme de degré 3 $P(r)$ est défini entre r_0 et r_1 avec la même structure que ceux définis sur chaque intervalle du potentiel :

$$P(r) = C_0 + C_1(r - r_0) + C_2(r - r_0)^2 + C_3(r - r_0)^3 \quad (3.33)$$

et respectant (i) la continuité en r_0 et r_1 (ii) la continuité de la dérivée en r_0 et r_1 . De cette façon on obtient :

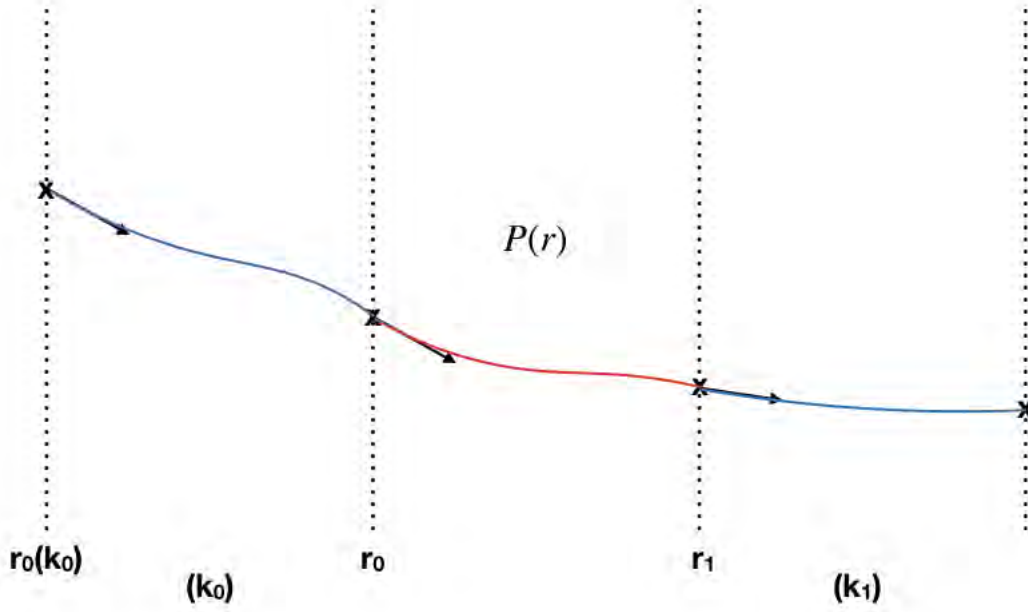


FIGURE 3.4 – Schéma du polynôme permettant de conserver la continuité du potentiel répulsif.

$$\begin{cases} C_0(k_0) + C_1(k_0)(r_0 - r_0(k_0)) + C_2(k_0)(r_0 - r_0(k_0))^2 + C_3(k_0)(r_0 - r_0(k_0))^3 = C_0 \\ C_1(k_0) + 2C_2(k_0)(r_0 - r_0(k_0)) + 3C_3(k_0)(r_0 - r_0(k_0))^2 = C_1 \\ C_0 + C_1(r_1 - r_0) + C_2(r_1 - r_0)^2 + C_3(r_1 - r_0)^3 = C_0(k_1) \\ C_1 + 2C_2(r_1 - r_0) + 3C_3(r_1 - r_0)^2 = C_1(k_1) \end{cases} \quad (3.34)$$

De ce système on extrait directement les coefficients C_0 et C_1 avec les deux premières équations et les coefficients C_2 et C_3 à partir des deux dernières :

$$\begin{cases} C_0 = C_0(k_0) + C_1(k_0)(r_0 - r_0(k_0)) + C_2(k_0)(r_0 - r_0(k_0))^2 + C_3(k_0)(r_0 - r_0(k_0))^3 \\ C_1 = C_1(k_0) + 2C_2(k_0)(r_0 - r_0(k_0)) + 3C_3(k_0)(r_0 - r_0(k_0))^2 \\ C_2 = \frac{3(-C_0 + C_0(k_1))}{(r_1 - r_0)^2} - \frac{C_1(k_1) - 2C_1}{r_1 - r_0} \\ C_3 = \frac{C_1 + C_1(k_1)}{(r_1 - r_0)^2} - \frac{2(C_0(k_1) - C_0)}{(r_1 - r_0)^3} \end{cases} \quad (3.35)$$

On procède ensuite à des changements de variables successifs identiques à ceux effectués dans la partie 3.3.3 pour diviser l'intervalle $[r_0 : r_1]$ et retrouver la succession d'intervalles $[r_0(k) : r_1(k)]$ du format standard du potentiel.

```

d=r(k2,1)-r(k1,2)

coeff_tot(1,1)=coeff(k1,1)+coeff(k1,2)*(r(k1,2)-r(k1,1))$
    $+coeff(k1,3)*(r(k1,2)-r(k1,1))**2+coeff(k1,4)*(r(k1,2)-r(k1,1))**3

coeff_tot(1,2)=coeff(k1,2)+2*coeff(k1,3)*(r(k1,2)-r(k1,1))$
    $+3*coeff(k1,4)*(r(k1,2)-r(k1,1))**2

coeff_tot(1,3)=3*(-coeff_tot(1,1)+coeff(k2,1))/d**2$
    $-(2*coeff_tot(1,2)+coeff(k2,2))/d

coeff_tot(1,4)=(coeff_tot(1,2)+coeff(k2,2))/d**2$
    $-2*(-coeff_tot(1,1)+coeff(k2,1))/d**3

do k=1,k2-k1-1
    coeff_fin(k,1)=coeff_tot(1,1)+coeff_tot(1,2)*(0.05*(k-1))$
        $+coeff_tot(1,3)*(0.05*(k-1))**2+coeff_tot(1,4)*(0.05*(k-1))**3

    coeff_fin(k,2)=coeff_tot(1,2)+2*coeff_tot(1,3)*(0.05*(k-1))$
        $+3*coeff_tot(1,4)*(0.05*(k-1))**2

    coeff_fin(k,3)=coeff_tot(1,3)+3*coeff_tot(1,4)*(0.05*(k-1))

    coeff_fin(k,4)=coeff_tot(1,4)
enddo

```

Sur les lignes de code ci-dessus, le symbole \$ représente le retour à la ligne.

3.4 Résultats et discussion

3.4.1 Fonctions de distributions radiales

Dans cette section, les RDFs O-H, O-O et H-H calculés pour différentes séries de potentiels répulsifs $E_{rep}^{opt}(\text{OH})$, $E'_{rep}{}^{opt}(\text{OH})$ et $E_{rep}^{opt-PIMD}(\text{OH})$ optimisés comme décrit dans la section 3.2.3 pour différentes valeurs de t_{OH} .

(i) Potentiel E_{rep}^{opt} et charges WMull.

La Figure 3.5 donne une comparaison entre les fonctions $g_{OO}(r)$, $g_{OH}(r)$ et $g_{HH}(r)$ calculées avec l'hamiltonien de SCC-DFTB initial, en utilisant les charges pondérées WMull avec $t_{OH} = 0.28$ du travail de Cuny *et al.* [60], en utilisant les charges pondérées WMull avec $t_{OH} = 0.28$ et $E_{rep}^{opt}(\text{OH})$ ou $E_{rep}^{opt-PIMD}(\text{OH})$. Pour comparaison, les

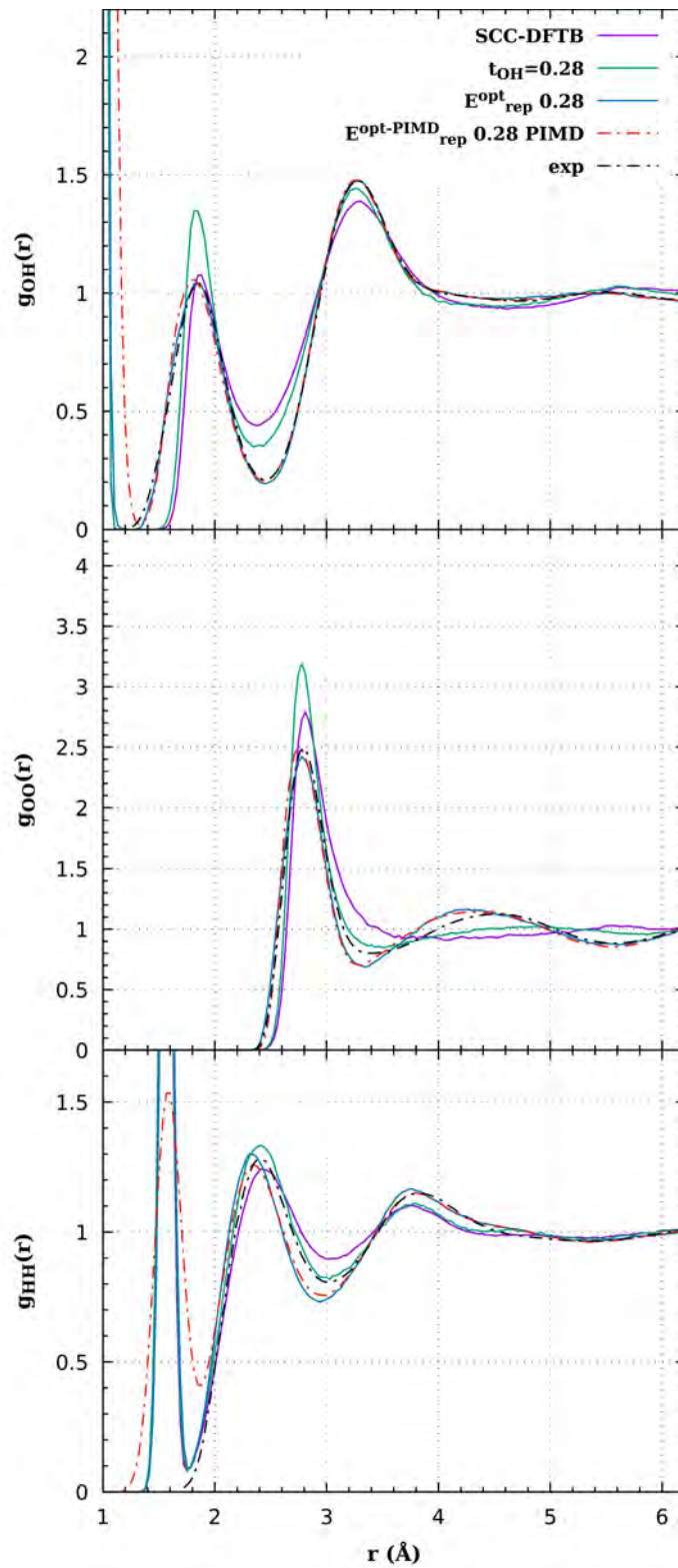


FIGURE 3.5 – $g_{OH}(r)$ (en haut), $g_{OO}(r)$ (au milieu), $g_{HH}(r)$ (en bas) obtenues à 330K pour l'eau liquide en utilisant la méthode SCC-DFTB originale (violet), les charges pondérées WMull $t_{OH} = 0.28$ (vert), WMull avec $t_{OH} = 0.28$ avec $E_{rep}^{opt}(\text{OH})$ (bleu) comparé aux résultats expérimentaux de [254] (noir pointillé). Est aussi affiché WMull avec $t_{OH} = 0.28$ et $E_{rep}^{opt-PIMD}(\text{OH})$ (rouge pointillé).

RDFs expérimentales sont également affichées [254]. Seules les RDFs avec le paramètre $t_{OH} = 0.28$ sont affichées sur la Figure 3.5 mais différentes valeurs ont été testées (0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5 voir Figures A.1, A.2 et A.3 en annexes).

Comme expliqué précédemment, la SCC-DFTB originale (utilisant les charges de Mulliken) présente des problèmes dans la description de l'eau liquide, qui sont rappelés ici. Premièrement, comme vu sur la courbe $g_{OO}(r)$, la méthode SCC-DFTB originale induit un manque de structure à moyenne et grande distance résultant en une absence de minimum à 3.3 Å, une seconde sphère de solvation non définie et un premier pic trop large. La courbe $g_{OH}(r)$ affiche une forme globale correcte mais le maximum du premier pic est trop bas, le premier minimum trop élevé, il y a un déplacement dans la position du second minimum et sa valeur est trop élevée. En ce qui concerne $g_{HH}(r)$ il y a quelques différences avec un premier pic légèrement décalé et trop bas, le premier minimum est trop haut tout comme le second qui est également légèrement décalé. Ces défauts dans la description de l'eau liquide ont déjà été discutés [182, 107, 169, 60] et sont associés à de mauvaises propriétés dynamiques comme le coefficient d'auto-diffusion de l'eau. Il a été calculé à $1.11 \pm 0.04 \text{Å}^2 \text{ps}^{-1}$ alors que cette propriété a été mesurée à $0.23 \text{Å}^2 \text{ps}^{-1}$ expérimentalement [188], ce qui peut être expliqué par le manque de structuration de $g_{OO}(r)$ à moyenne et longue distance. Comme expliqué dans la section 3.2 le remplacement des charges de Mulliken par les charges de Mulliken pondérées WMull améliore la description de l'eau liquide, [60] le paramètre t_{OH} est empirique et décrit la polarité de la liaison chimique O-H. La valeur $t_{OH} = 0.28$ a été trouvée comme la meilleure valeur, menant à une meilleure structuration à moyenne et longue distance mais également à une sur-structuration de la première sphère de solvation autour de 2.75 Å sur $g_{OO}(r)$.

L'optimisation du potentiel répulsif O-H mène à une RDF $g_{OH}(r)$ très précise, même à courte distance, *i.e.* entre 1.4 et 1.8 Å, qui est une région d'optimisation du potentiel fastidieuse au regard du processus d'optimisation IBI (voir Section 3.2). En effet, même les courbes $g_{OH}(r)$ fournies dans les études de Goyal *et al.* [108] et Lourenço *et al.* [169], cette région de la RDF $g_{OH}(r)$ n'est pas correctement décrite, ce qui doit certainement être le résultat de problèmes de convergence issus du processus d'optimisation IBI discutés, et dans la section 3.2. Globalement, les résultats théoriques obtenus sont en meilleur accord avec la référence $g_{OH}(r)$ que dans les deux précédentes études citées. Comme attendu, Le processus IBI combiné avec les charges pondérées WMull permet d'améliorer grandement la courbe $g_{OO}(r)$ sans modifier explicitement le potentiel répulsif O-O comme réalisé dans le travail de Lourenço *et al.* [169]. **La combinaison de**

E_{rep}^{opt} et WMull corrige la sur-structuration à courte distance tout en augmentant la structuration à moyenne et longue distances. Ceci résulte également en une courbe $g_{OO}(r)$ qui coïncide bien avec la courbe expérimentale. Cependant, l'accord n'est pas parfait, avec un second maximum décalé et légèrement trop haut ainsi qu'un premier minimum qui est trop bas comparé à la RDF de référence. Ceci pourrait être corrigé en appliquant la même méthode au potentiel répulsif O-O, comme réalisé par Lourenço *et al.* [169], qui a obtenu un bon accord entre la courbe $g_{OO}(r)$ théorique et celle de référence. Les courbes de Goyal *et al.*[108] montrent des différences similaires aux nôtres mais de façon plus atténuée. La courbe $g_{HH}(r)$ présente les plus grandes différences avec la courbe expérimentale. En effet, le premier maximum est légèrement trop élevé et déplacé vers les distances plus courtes. Plus important encore, la courbe $g_{HH}(r)$ calculée est significativement plus basse que la courbe expérimentales entre 1.5 et 3.2 Å. Il est à noter que sur cet intervalle de distances, les résultats obtenus avec les charges WMull et $t_{OH}=0.28$ ainsi qu'avec la SCC-DFTB originale les résultats obtenus sont meilleurs. Pour les distances plus grandes, les deux séries de courbes deviennent similaires avec E_{rep}^{opt} alors qu'une différence est notable avec les WMull seules. Les précédentes études ne discutent pas la forme de la courbe $g_{HH}(r)$, il n'est donc pas possible de conclure sur les performances du potentiel utilisé comparé aux autres. Cependant, on observe un bon accord global malgré une évidente plus grande sensibilité de $g_{HH}(r)$. Des RDFs similaires ont été obtenues en utilisant d'autres valeurs t_{OH} en combinaison avec E_{rep}^{opt} . Dans ce cas, un potentiel E_{rep}^{opt} est optimisé pour chaque valeur de t_{OH} . Les résultats sont présentés sur les Figures A.1, A.2 et A.3 en annexes. On remarque que malgré l'impact significatif de la valeur de t_{OH} sur les trois séries de RDFs (voir référence [60]), produire un potentiel E_{rep}^{opt} optimisé spécialement pour chaque valeur de t_{OH} mène à des courbes $g_{OO}(r)$, $g_{OH}(r)$ et $g_{HH}(r)$ similaires même si la forme de chaque potentiel E_{rep}^{opt} varie. Les potentiels E_{rep}^{opt} obtenus pour chaque valeur de t_{OH} sont reportés sur la Figure 3.6. On peut remarquer que le processus d'optimisation IBI conduit à un résultat non-physique avec une partie attractive dans le potentiel répulsif O-H à courtes distances. Ceci apparaît également sur les potentiels générés dans le travail de Doemer *et al.*[72]. Plus la valeur du paramètre t_{OH} est importante, plus le creux situé à courte distance sur les potentiels, centré à 1.35 Å, est important. Cette distance correspond exactement au début de la courbe expérimentale $g_{OH}(r)$ et résulte donc de l'optimisation du potentiel sur la région des courtes distances intermoléculaires O-H qui n'était pas décrite par la méthode SCC-DFTB originale. Ce comportement non-physique met en avant l'échec de la SCC-DFTB pour modéliser précisément les liaisons

hydrogène dans l'eau liquide, probablement dû à une lacune dans la polarisabilité du modèle, qui est compensée par la procédure d'optimisation. Comme attendu, plus la valeur de paramètre t_{OH} est importante, plus le maximum du potentiel est important, entre 1.75 et 1.8 Å, pour compenser l'augmentation de la structuration de la première sphère de solvation induite par les charges WMull. Enfin, même si dans le formalisme SCC-DFTB les potentiels répulsifs ont une courte distance d'action, la contribution répulsive après optimisation est visible jusqu'à 3.5 Å, pour compenser une nouvelle fois les raccourcis de ce formalisme.

(ii) Potentiel $E_{rep}^{opt-PIMD}$ et charges WMull

Comme attendu, la fonction $g_{OH}(r)$ obtenue à partir d'une simulation PIMD en utilisant le potentiel $E_{rep}^{opt-PIMD}$, obtenu après optimisation réalisée avec des simulations PIMD, combiné avec WMull et très proche des courbes $g_{OH}(r)$ discutées plus haut, *i.e.* obtenues avec des simulations MD classiques en utilisant le potentiel E_{rep}^{opt} (voir Figure 3.5). La seule différence est un léger décalage vers les plus courtes distances du premier maximum. Les fonctions $g_{OO}(r)$ sont également très proches avec une légère augmentation du premier maximum. Enfin, les différences sont plus prononcées pour $g_{HH}(r)$. Comme attendu, le pic en dessous de 2.0 Å, qui est intermoléculaire, est plus large avec les simulations PIMD grâce à l'inclusion des NQEs. A plus longues distances, des différences apparaissent principalement en termes d'amplitudes. Deux maxima sont légèrement plus bas avec les simulations PIMD alors que le minimum ~ 3 Å est légèrement plus haut, ce qui donne une courbe $g_{HH}(r)$ obtenue avec le potentiel $E_{rep}^{opt-PIMD}$ plus proche de la courbe expérimentale. Cependant les différences principales subsistent.

Même si les RDFs sont globalement similaires, la forme du potentiel $E_{rep}^{opt-PIMD}$ diffère significativement du potentiel E_{rep}^{opt} après la procédure d'optimisation. En effet, comme reporté sur la Figure 3.7, en dessous de ~ 1.8 Å, la partie non physique attractive du potentiel $E_{rep}^{opt-PIMD}$ est significativement réduite comparé à E_{rep}^{opt} . L'amélioration des fluctuations de structure qui résultent des NQEs, introduites avec le formalisme PIMD mène à un premier pic $g_{OH}(r)$ intermoléculaire plus large. Ceci corrige partiellement la différence entre la théorie et la référence expérimentale entre 1.4 et 1.8 Å sans modifier le potentiel répulsif. Ceci mène à une fausse contribution attractive bien plus faible avec $E_{rep}^{opt-PIMD}$ qu'avec E_{rep}^{opt} . Au delà de 1.8 Å les deux potentiels sont assez similaires. Par souci d'exhaustivité, des MD classiques ont été réalisées en utilisant le potentiel $E_{rep}^{opt-PIMD}$ et des simulations PIMD avec le potentiel E_{rep}^{opt} . Les résultats sont reportés

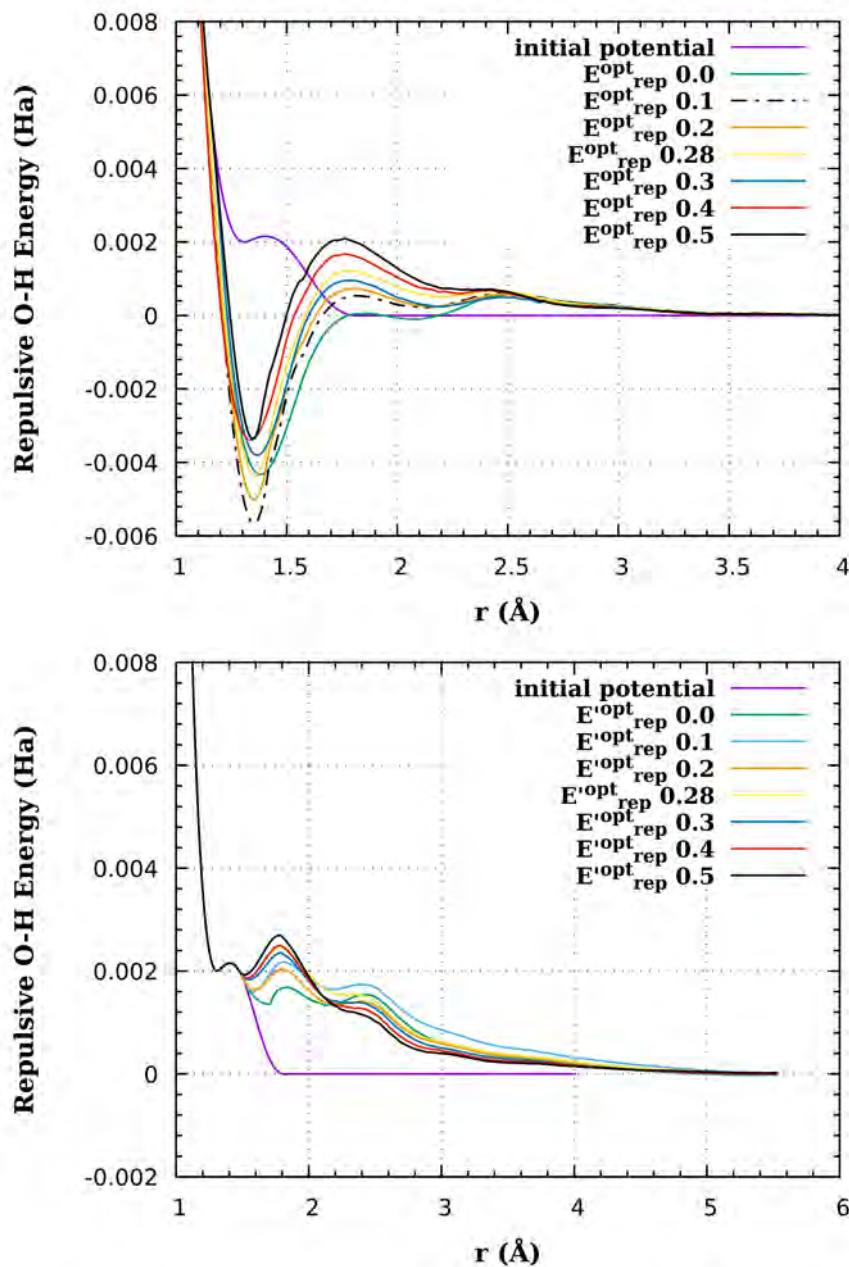


FIGURE 3.6 – Potentiel répulsif O-H E_{rep}^{opt} (OH) optimisés par IBI avec les charges WMull avec $t_{OH}=0.0, 0.1, 0.2, 0.28, 0.3, 0.4$ et 0.5 comparés avec le potentiel initial répulsif O-H E_{rep} en haut. Potentiel répulsif O-H E'_{rep}^{opt} (OH) optimisés par IBI avec les charges WMull avec $t_{OH}=0.0, 0.1, 0.2, 0.28, 0.3, 0.4$ et 0.5 comparés avec le potentiel initial répulsif O-H E_{rep} en bas.

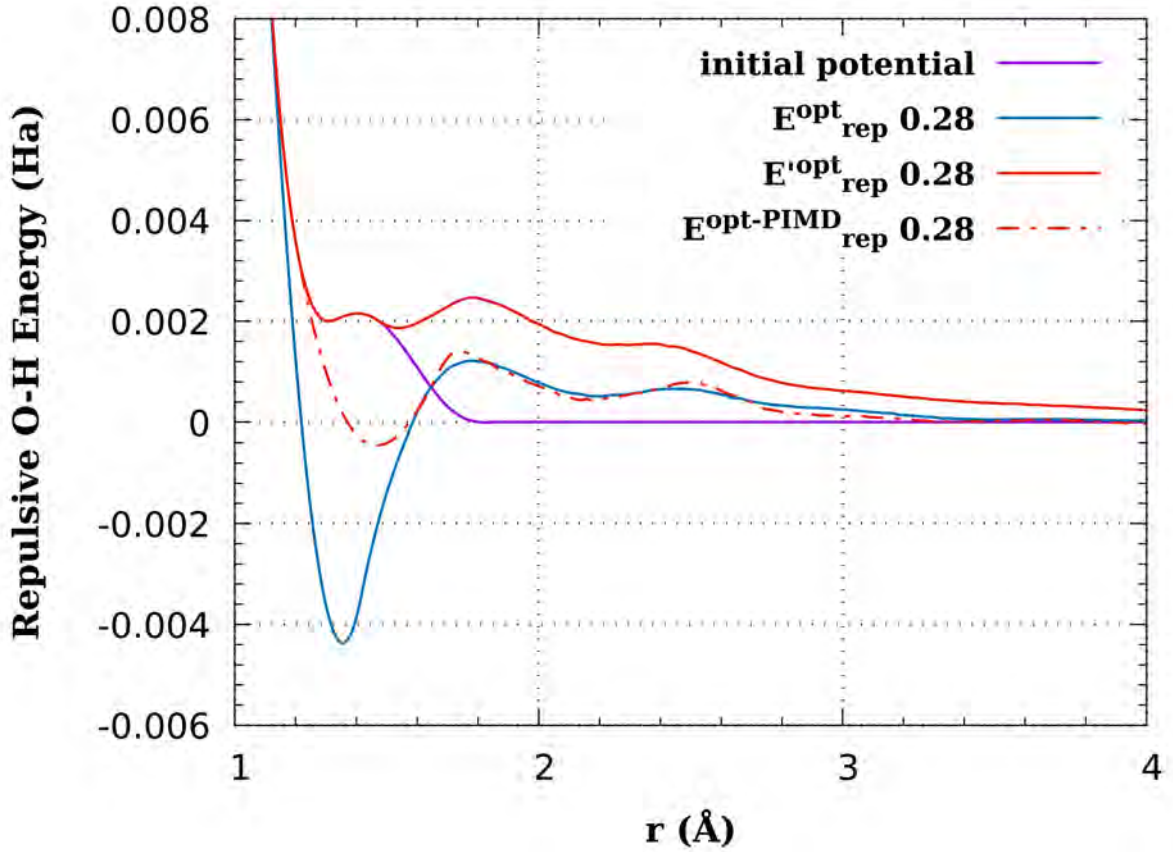


FIGURE 3.7 – Potentiel répulsif O-H optimisé E_{rep}^{opt} (courbe bleue), $E_{rep}^{opt-PIMD}$ (courbe rouge pointillée) obtenues avec WMull et $t_{OH}=0.28$. Le potentiel répulsif initial E_{rep} est tracé en violet.

sur la Figure A.4 en annexes. On peut remarquer que les potentiels sont difficilement transférables d'un type de simulation à un autre. En effet, utiliser E_{rep}^{opt} avec des simulations PIMD mène à un énorme déplacement du premier pic de $g_{OH}(r)$ et $g_{OO}(r)$ résultat d'une surpopulation de la partie attractive non-physique de E_{rep}^{opt} . Au contraire, l'utilisation de $E_{rep}^{opt-PIMD}$ pour des simulations de MD classiques pose moins de problèmes excepté pour le premier pic de $g_{OH}(r)$ qui affiche une forme bimodale résultat d'une sous-population de la partie attractive de $E_{rep}^{opt-PIMD}$. Ceci montre une fois de plus la sensibilité des résultats à la forme du potentiel dans la zone 1.4-1.8 Å.

(iii) Potentiel E'^{opt}_{rep} et charges WMull

Comme mentionné dans la partie 3.2.2, on a également optimisé le potentiel répulsif O-H en restreignant les modifications à des distances supérieures à 1.73 Å afin d'éviter les difficultés discutées plus haut. Ce potentiel est appelé E'^{opt}_{rep} . Le potentiel E'^{opt}_{rep} évite la partie non-physique attractive de E_{rep}^{opt} et, comme ce sera expliqué dans la partie 3.4.2 restaure la barrière d'énergie pour le transfert de proton. La Figure 3.8 reporte

seulement les résultats pour $t_{OH}=0.28$ mais les valeurs 0.0, 0.1, 0.2, 0.28, 0.3, 0.4 et 0.5 ont été testées. Les courbes correspondantes sont données en annexes (Figures A.5, A.6 et A.7). Il est important de noter qu'aucune optimisation de E_{rep}^{opt} a été réalisée avec les simulations PIMD. En effet, comme le principal effet de l'inclusion de NQEs dans le processus d'optimisation corrige le mauvais comportement entre 1.4 et 1.8 Å, il n'est pas pertinent de la considérer pour E_{rep}^{opt} .

Globalement, en considérant ce second intervalle d'optimisation pour le potentiel répulsif, le processus IBI mène à des effets similaires sur les courbes $g(r)$ comme vu sur la Figure 3.8. Premièrement, comparé à l'utilisation des charges WMull seules, le premier pic de $g_{OH}(r)$ est moins structuré et le premier minimum est plus bas. La courbe $g_{OH}(r)$ résultante est en accord avec la courbe expérimentale excepté pour les distances inférieures à 1.6 Å. Pour $g_{OO}(r)$, la structuration à moyenne et longue distance est augmentée comparé à WMull et la sur-structuration à courte distance est amortie. La courbe $g_{OO}(r)$ affiche les mêmes défauts que ceux affichés par la courbe obtenue avec E_{rep}^{opt} entre 3.5 et 5.0 Å. L'accord entre la courbe théorique et expérimentale $g_{HH}(r)$ est bien meilleure comparé à E_{rep}^{opt} , qui améliore également les résultats de cette courbe obtenus avec les charges WMull seules. Ceci démontre que la modification du potentiel répulsif O-H à courte distance détériore en retour la courbe $g_{HH}(r)$. Comme on peut voir sur les Figures A.5, A.6 et A.7 en annexes, des résultats similaires ont été obtenus pour chaque valeur de t_{OH} .

Comme on peut le voir en bas de la Figure 3.6, E_{rep}^{opt} est plus répulsif que le potentiel original sur l'ensemble de l'intervalle optimisé. En particulier, il affiche une contribution répulsive bien plus forte entre 1.6-2.0 Å, qui devient plus importante avec l'augmentation de t_{OH} . Ce potentiel ne varie pas comparé au potentiel SCC-DFTB original à courte distance impliquée dans la barrière d'énergie du transfert de proton. En conséquence, il ne contient aucune partie attractive et est globalement plus répulsif que E_{rep}^{opt} .

3.4.2 Autres propriétés

Afin de vérifier la qualité des nouveaux potentiels répulsifs O-H proposés (E_{rep}^{opt} , $E_{rep}^{opt-PIMD}$ et E_{rep}^{opt}) en combinaison avec les charges WMull, ils ont été appliqués pour calculer des propriétés additionnelles. La fonction de distribution angulaire du triplet oxygène-oxygène-oxygène $P_{OOO}(\theta)$ (voir Figure 3.9), le coefficient d'auto-diffusion (voir Tableau 3.1), l'énergie de vaporisation (voir Tableau 3.2) et la barrière d'énergie pour

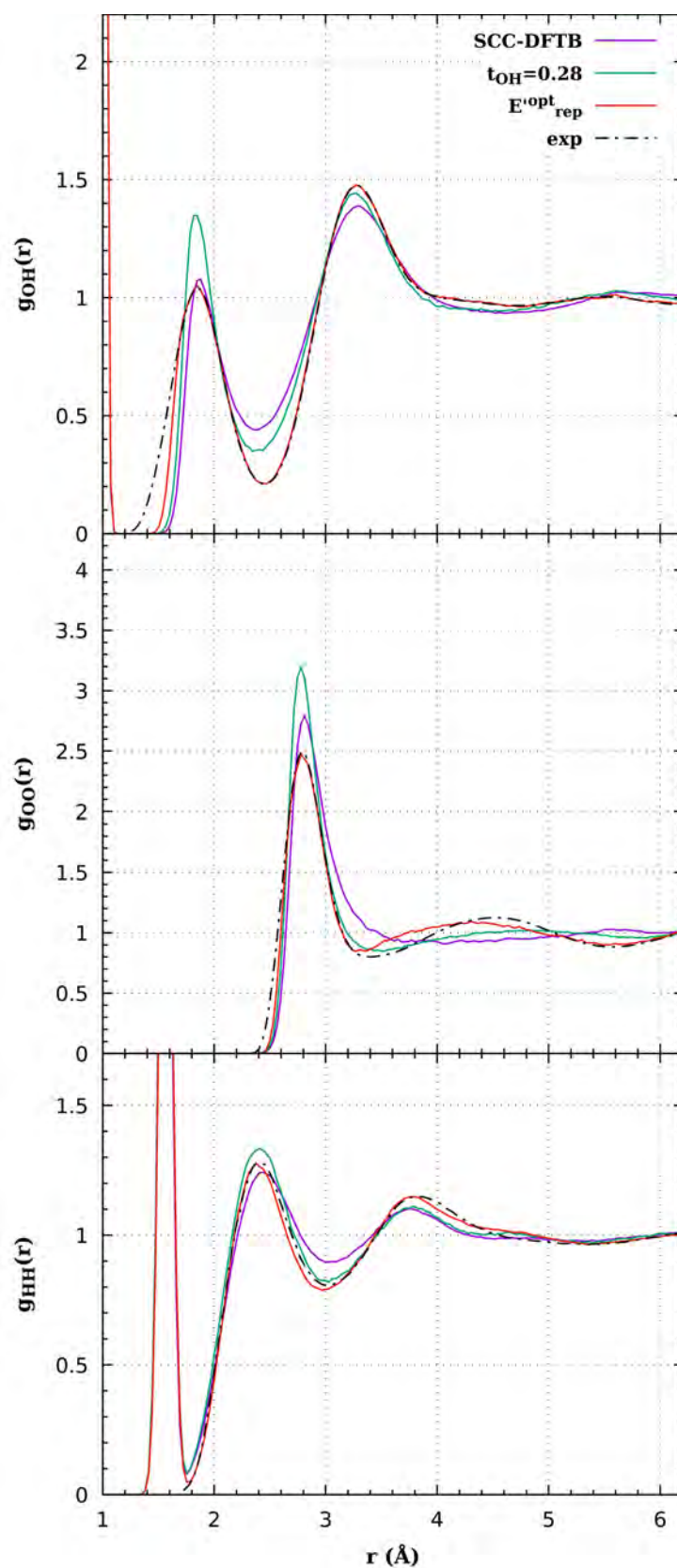


FIGURE 3.8 – $g_{OH}(r)$ (en haut), $g_{OO}(r)$ au milieu et $g_{HH}(r)$ en bas obtenues à 300K de l'eau liquide avec la méthode SCC-DFTB classique, WMull avec $t_{OH}=0.28$, WMull avec $t_{OH}=0.28$ et $E_{rep}^{opt}(\text{OH})$ comparé aux résultats expérimentaux [254]

le transfert de proton (voir Figure 3.10) ont été calculées.

(i) Fonction de distribution angulaire du triplet oxygène-oxygène-oxygène.

Comme on peut le voir sur la Figure 3.9 la fonction de distribution angulaire du triplet OOO $P_{OOO}(\theta)$ expérimentale[255] possède un large pic centré en $\sim 101^\circ$. Ceci montre que les molécules d'eau s'agencent dans un environnement globalement tétraédrique dans la première sphère de solvatation, même si ce réseau tétraédrique local est plus déformé dans l'eau liquide que la glace cristalline. La distribution montre également un épaulement caractéristique à $\sim 60^\circ$ qui vient de liaisons hydrogènes fortement déformées dans la première sphère de solvatation de molécules d'eau. Par souci d'exhaustivité, $P_{OOO}(\theta)$ obtenu au niveau PBE et reporté par DiStasio *et al.* est aussi reporté sur la Figure 3.9 afin de comparer le résultat actuel avec une eau liquide surstructurée[71]. Au niveau PBE, le principal pic est trop proche de l'angle du tétraèdre parfait 109.5° , la distribution est trop étroite et l'épaulement à $\sim 60^\circ$ est significativement réduit, ce qui est caractéristique d'une sur-structuration à ce niveau de théorie [249]. En comparaison, au niveau SCC-DFTB original, la distribution est trop large et le réseau tétraédrique local est trop déstructuré. En considérant les charges WMull seules, avec $t_{OH}=0.28$, le réseau est plus structuré mais la fonction de distribution $P_{OOO}(\theta)$ est toujours trop large comparée à la courbe expérimentale. Cependant, la combinaison de E_{rep}^{opt} et les charges WMull mène à une fonction de distribution $P_{OOO}(\theta)$ en très bon accord avec l'expérience. En effet, le maximum de la distribution est à la bonne position, l'épaulement à $\sim 60^\circ$ est bien reproduit et les deux courbes, même si pas parfaitement égales, sont très proches sur l'ensemble des angles considérés. Le même comportement est obtenu avec le potentiel E_{rep}^{opt} qui mène à une distribution légèrement plus large avec une diminution du pic principal. Le potentiel $E_{rep}^{opt-PIMD}$ combiné aux charges WMull avec des simulations PIMD mène à $P_{OOO}(\theta)$ qui est très proche de celle obtenue avec E_{rep}^{opt} et une simulation MD classique. **Globalement les trois potentiels donnent une amélioration significative comparé à la SCC-DFTB originale avec des distributions qui sont quantitativement proches de la distribution expérimentale. Ceci montre qu'optimiser la répulsion du potentiel O-H, basé sur des RDFs de référence, améliore également la corrélation à trois corps et l'environnement tétraédrique autour des molécules d'eau.** Ceci peut être également démontré en regardant le paramètre d'ordre tétraédrique q calculé de la façon suivante :

$$q = 1 - \frac{3}{8} \sum_{i=1}^3 \sum_{j=i+1}^4 \left(\cos \theta_{ij} + \frac{1}{3} \right)^2 \quad (3.36)$$

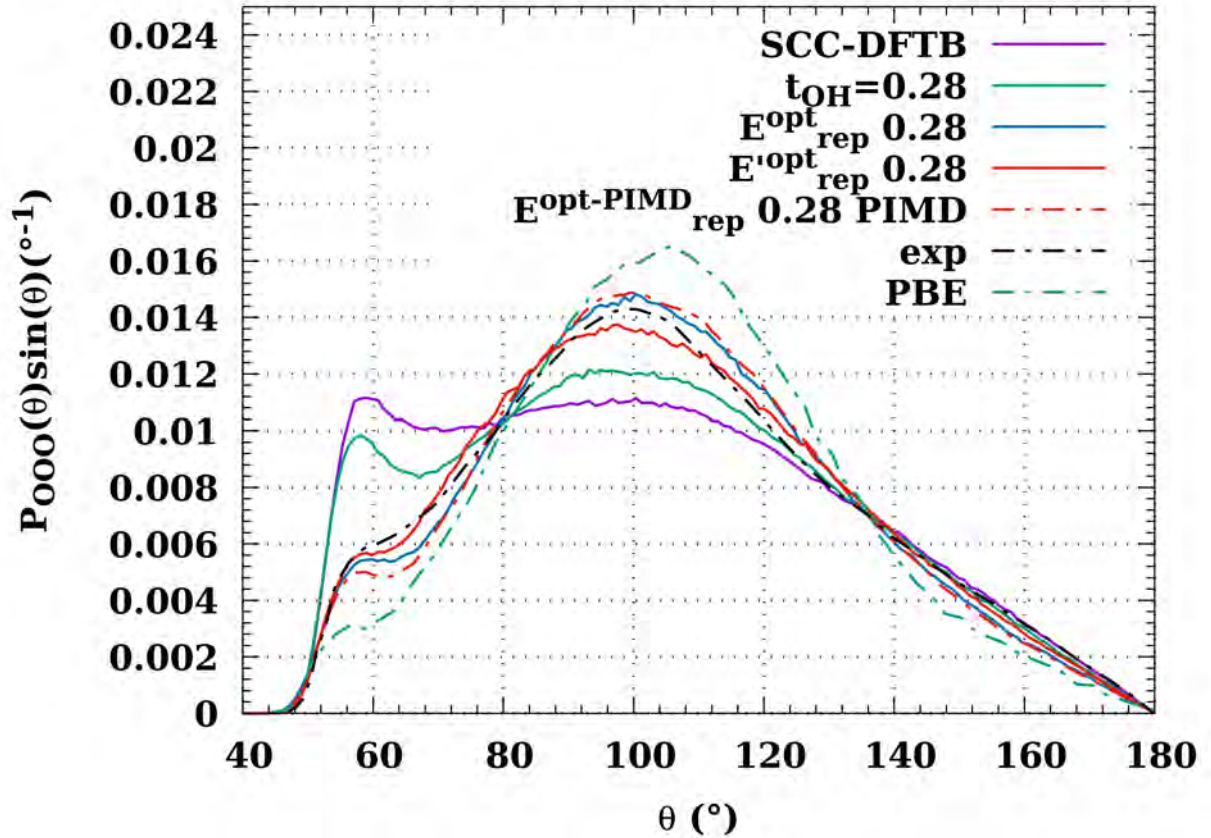


FIGURE 3.9 – Fonctions de distribution angulaire $P_{OOO}(\theta)$ du triplet oxygène-oxygène-oxygène pour l'eau liquide obtenues par SCC-DFTB originale (violet), avec les charges WMull et $t_{OH}=0.28$ (vert), E_{rep}^{opt} (bleu), $E_{rep}^{opt-PIMD}$ (rouge pointillé) et E_{rep}^{opt} (rouge plein). Les courbes obtenues par DFT avec la fonctionnelle PBE [71] et expérimentale [255] sont aussi reportées pour comparaison.

La valeur expérimentale de q est 0.576 [255] et la valeur PBE reportée par DiStasio *et al.* est 0.78 [71]. Comme attendu, la valeur obtenue par la SCC-DFTB originale est 0.27, conséquence du manque de structuration à ce niveau de théorie, et 0.31 en considérant uniquement les charges WMull ($t_{OH}=0.28$). Alors que $q_{E_{rep}^{opt}}$, $q_{E_{rep}^{opt}}$ et $q_{E_{rep}^{opt-PIMD}}$ sont calculés en combinaison avec WMull, les valeurs de q sont 0.55, 0.54 et 0.57 respectivement, donc proches de la valeur expérimentale.

(ii) Coefficient d'auto-diffusion.

Les valeurs du coefficient d'auto-diffusion (D) chute en utilisant les charges WMull comparé au potentiel SCC-DFTB original (voir le Tableau 3.1; $1.1 \text{ \AA}^2\text{ps}^{-1}$)[182] et ceci est visible avec ou sans l'utilisation d'un potentiel O-H optimisé. Ceci est cohérent avec l'augmentation de la structuration à moyenne et longue distance vue avec la courbe g_{OO} (voir Figure 3.5), ce qui mène à une plus grande difficulté des particules de se déplacer. L'effet du potentiel répulsif O-H optimisé est plus difficile à rationaliser. En

effet, comme on peut le voir dans le Tableau 3.1, les variations des valeurs de D ne suit aucune loi en fonction de t_{OH} . Ceci montre que l'optimisation spécifique du potentiel répulsif O-H pour chaque t_{OH} élimine toute corrélation directe entre t_{OH} et D . Malgré cela, en considérant la méthode SCC-DFTB avec uniquement WMull ($t_{OH} = 0.28$), D chute de $0.50 \text{ \AA}^2.\text{ps}^{-1}$, *i.e.* légèrement plus de deux fois plus que la valeur expérimentale ($0.23 \text{ \AA}^2.\text{ps}^{-1}$). [188] En considérant E_{rep}^{opt} , cette valeur diminue dans tous les cas sauf un ($t_{OH}=0.1$, $D=0.58 \text{ \AA}^2.\text{ps}^{-1}$) avec des valeurs de D allant de 0.34 à $0.42 \text{ \AA}^2.\text{ps}^{-1}$, *i.e.* toujours plus haut que la valeur expérimentale mais plus proche. Ceci montre que de façon similaire à $P_{OOO}(\theta)$, une amélioration des RDFs semble mener à une légère amélioration de la valeur D , même si un parfait accord est difficile à atteindre dans ce cas précis. Ce constat peut également être supporté par le travail de Lourenço *et al.* dont les potentiels optimisés O-O et O-H mènent à des valeurs de D autour de deux fois plus faibles que la valeur expérimentale à 298 K, malgré des courbes $g_{OO}(r)$ et $g_{OH}(r)$ proches des courbes expérimentales [254]. Plus important, dans cette étude, considérer les potentiels optimisés O-O et O-H ne modifie pas significativement la valeur D obtenue comparé à celle obtenue par la formulation originale de la SCC-DFTB. Le potentiel E_{rep}^{opt} donne des modifications de D encore plus faibles avec des valeurs allant de 0.42 à $0.56 \text{ \AA}^2.\text{ps}^{-1}$. La valeur de D obtenue avec $E_{rep}^{opt-PIMD}$ utilisé pour des simulations de MD classiques est également du même ordre de grandeur que celles obtenues avec E_{rep}^{opt} . **Globalement, en considérant les écart-types obtenus, les trois potentiels optimisés mènent à des valeurs de D similaires, ce qui montre la difficulté d'accéder à un accord parfait avec l'expérience en utilisant notre procédure d'optimisation seule.** Les valeurs de D ont également été calculées avec un pas de temps différent (0.2 fs), les valeurs sont reportées dans le Tableau A.1 pour information.

(iii) Energie de vaporisation.

Obtenir une valeur précise de l'énergie de vaporisation pour l'eau liquide reste un problème. Comme on peut le voir dans la Table 3.2, même si la valeur expérimentale a été mesurée à $10.50 \text{ kcal.mol}^{-1}$, la valeur calculée par SCC-DFTB avec l'hamiltonien original est $4.09 \text{ kcal.mol}^{-1}$. L'utilisation des charges WMull mène à une augmentation jusqu'à $7.93 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ($t_{OH}=0.28$, $\delta t=0.2 \text{ fs}$). Globalement l'utilisation combinée des charges WMull et de E_{rep}^{opt} , mène à une augmentation de ΔH avec l'augmentation de t_{OH} avec pour $t_{OH}=0.28$ $6.12 \text{ kcal.mol}^{-1}$. La valeur obtenue avec $E_{rep}^{opt-PIMD}$ et WMull est de $6.63 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ce qui est supérieur entre les deux potentiels à t_{OH} égal. Le ΔH obtenu avec E_{rep}^{opt} sont bien trop faibles, menant même à des valeurs négatives ce

Méthode	D	σ
0.0	0.40/0.51	0.13/0.15
0.1	0.58/0.56	0.11/0.10
0.2	0.42/0.42	0.11/0.08
0.28	0.39/0.49	0.11/0.07
0.3	0.34/0.53	0.09/0.14
0.4	0.35/0.44	0.07/0.06
0.5	0.40/0.43	0.09/0.08
$E_{rep}^{opt-PIMD}$ ^a	0.39	0.06
SCC-DFTB/0.28 ^b	0.50	0.07
SCC-DFTB ^c	1.1	
Exp. ^d	0.23	

TABLEAU 3.1 – Coefficient d’auto-diffusion en $\text{\AA}^2.\text{ps}^{-1}$ déterminé pour l’eau liquide à 300 K. Valeurs moyennes D et écart-types σ obtenus pour des valeurs de t_{OH} comprises entre 0.0 et 0.5 combiné avec E_{rep}^{opt} (**gras**) et E_{rep}^{opt} (*italique*). Les valeurs obtenues avec $E_{rep}^{opt-PIMD}$ en combinaison avec les charges WMull ($t_{OH}=0.28$) avec des simulations MD classiques sont également reportées^a ainsi que les valeurs pour les charges WMull ($t_{OH}=0.28$) seules^b. [182] Les valeurs expérimentales^d, [188] et pour la méthode SCC-DFTB originale^c, [182] sont également reportées pour comparaison.

qui correspond à des liquides non cohésifs pour les valeurs de t_{OH} inférieures à 0.28. La diminution de ΔH avec E_{rep}^{opt} (OH) peut être expliquée par la forme du potentiel répulsif : premièrement, en gardant le début du potentiel jusqu’à 1.73 \AA le potentiel optimisé est bien plus répulsif que le potentiel initial et promeut la vaporisation. L’évolution des valeurs de ΔH peut être rationalisée en regardant l’évolution de l’énergie d’interaction intermoléculaire D_0 du dimère d’eau, calculée avec les mêmes paramètres. (Voir Tableau A.3) Ces valeurs sont inférieures à la valeur expérimentale de 3.16 kcal/mol [242] et comme attendu augmentent avec t_{OH} . On peut remarquer un fort effet de correction d’énergie de point zéro pour le potentiel optimisé par PIMD. On obtient aussi une augmentation du moment dipolaire avec t_{OH} , qui commence à 1.58 D et augmente jusqu’à 2.21 D, qui doit être comparé à la valeur expérimentale 1.85 D [76]. Ce qui illustre le problème de transférabilité des paramètres de la matière condensée à la phase gazeuse. **L’effet des charges WMull avec le paramètre t_{OH} est plus visible que pour le coefficient d’auto-diffusion. L’énergie de vaporisation augmente globalement avec t_{OH} , cependant le potentiel E_{rep}^{opt} détériore cette propriété avec une répulsion trop marquée. En revanche les potentiels E_{rep}^{opt} et $E_{rep}^{opt-PIMD}$ améliorent l’énergie de vaporisation comparé à la valeur SCC-DFTB originale.**

Méthode	ΔH	σ
0.0	5.07 / <i>-0.33</i>	0.12 / <i>0.12</i>
0.1	4.99 / <i>-3.73</i>	0.12 / <i>0.08</i>
0.2	6.09 / <i>0.39</i>	0.12 / <i>0.10</i>
0.28	6.12 / <i>0.18</i>	0.14 / <i>0.06</i>
0.3	7.09 / <i>1.98</i>	0.12 / <i>0.11</i>
0.4	7.24 / <i>3.30</i>	0.10 / <i>0.09</i>
0.5	7.81 / <i>4.34</i>	0.08 / <i>0.09</i>
$E_{rep}^{opt-PIMD}$ ^a	6.63	0.05
SCC-DFTB/0.28 ^b	8.13	0.07
SCC-DFTB ^c	4.09	
Exp. ^d	10.50	

TABLEAU 3.2 – Energie de vaporisation en kcal.mol⁻¹ déterminé à 300 K. Valeurs moyennes ΔH et écart-types σ obtenus pour des valeurs de t_{OH} comprises entre 0.0 et 0.5 en combinaison avec E_{rep}^{opt} (**gras**) et E_{rep}^{opt} (*italique*). Les valeurs obtenues avec $E_{rep}^{opt-PIMD}$ en combinaison avec les charges WMull ($t_{OH}=0.28$) avec des MD classiques sont également reportées^a ainsi que pour les charges WMull ($t_{OH}=0.28$) seules^b. [60] Les valeurs expérimentales^d, [178] et pour la méthode SCC-DFTB originale^c, [182] sont également réportées par comparaison.

(iv) Barrière d'énergie pour le transfert de proton

Une propriété statique qui doit être bien décrite dès que la réactivité dans l'eau liquide est impliquée est la barrière d'énergie de transfert de proton. L'utilisation des charges WMull a permis d'augmenter la barrière obtenue avec la méthode SCC-DFTB originale [60]. L'effet des différents potentiels OH optimisés avec $t_{OH}=0.28$ est affiché sur la Figure 3.10. Sur cette Figure 3.10 on peut voir que la barrière d'énergie du transfert de proton avec les charges de Mulliken est grandement sous-évaluée comparé à celle obtenue par MP2 avec des valeurs respectives de 0.16 et 1.90 kcal.mol⁻¹. De plus le centre de la barrière est un plateau pour les charges de Mulliken contrairement à la méthode MP2. L'utilisation seule des charges WMull augmente la valeur de la barrière à 1.00 kcal.mol⁻¹ mais conserve le plateau. L'utilisation du potentiel E_{rep}^{opt} donne une absence de barrière. Ceci peut être expliqué par les distances mises en jeu qui sont comprises entre 1 et 1.6 Å qui sont celles qui correspondent à la partie négative du potentiel. Cette région optimisée manuellement correspond au début du premier pic $g_{OH}(r)$. Ce point met en avant la difficulté d'optimiser le potentiel pour s'accorder aux propriétés structurales tout en conservant les propriétés locales comme la barrière d'énergie du transfert de proton. **En effet, l'utilisation du potentiel $E_{rep}^{opt-PIMD}$, en plus de rétablir la barrière, donne aussi la meilleure valeur de cette dernière que nous ayons obtenue (1.13 kcal.mol⁻¹) et corrige sa forme avec la disparition du plateau. Ceci met en avant l'influence des NQEs qui sont localisés à courte distance**

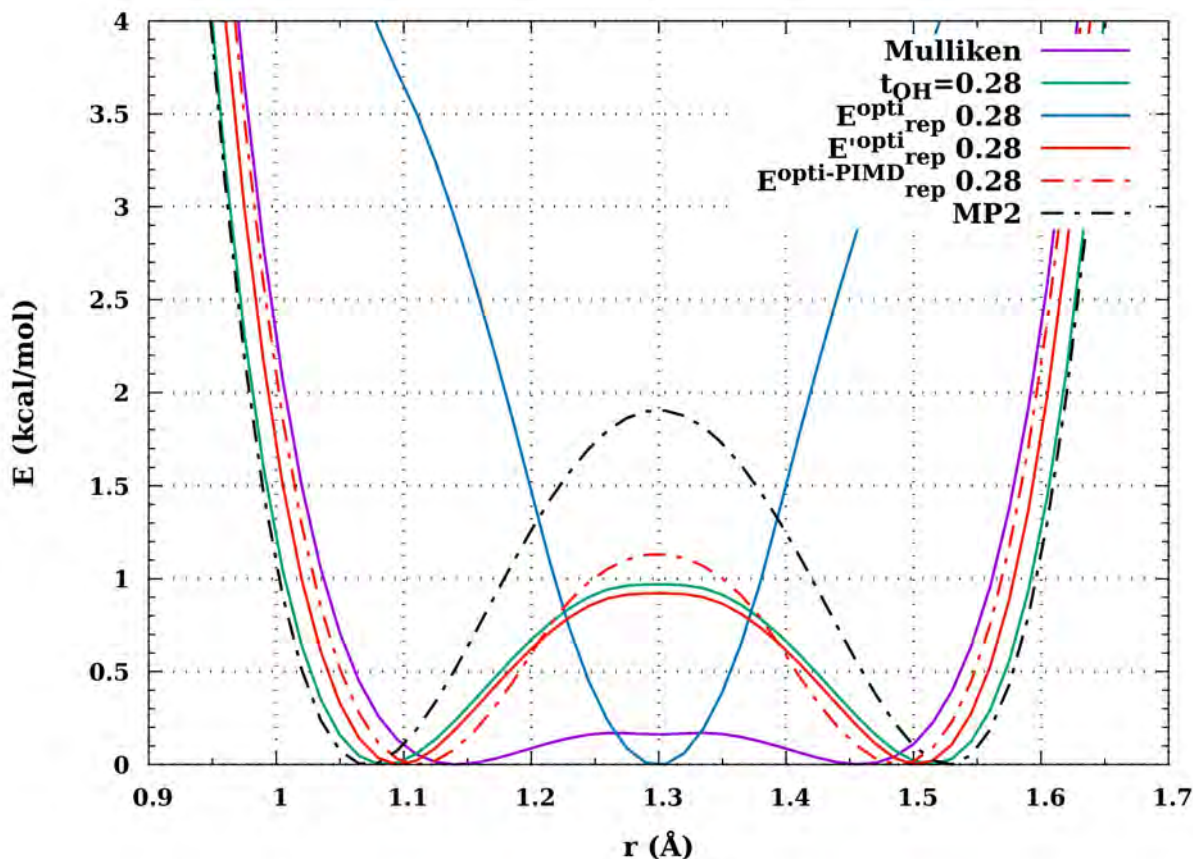


FIGURE 3.10 – Barrière d'énergie du transfert de proton obtenues avec WMull $t_{OH}=0.28$, WMull $t_{OH}=0.28$ et les potentiels optimisés par IBI E_{rep}^{opt} , E_{rep}^{opt} et $E_{rep}^{opt-PIMD}$ sont tracés et comparées à celle obtenues la méthode SCC-DFTB originale et MP2 pour comparaison.

sur le potentiel, et donc influent sur la barrière d'énergie du transfert de proton et les propriétés structurales à courtes distances.

3.5 Conclusion

Dans cette partie, nous avons combiné l'utilisation des charges atomiques de Mulliken améliorées (WMull) et le potentiel répulsif O-H optimisé par Inversion de Boltzmann Itérative (IBI) pour améliorer la description de l'eau liquide en utilisant la méthode SCC-DFTB. L'utilisation des charges WMull permet une meilleure description de la polarisation des liaisons et son principal effet macroscopique est l'augmentation de la structure des paires RDFs de l'eau, permettant un meilleur accord avec les données expérimentales que la méthode SCC-DFTB originale. Cependant, ces charges causent également une surstructuration à courte distance qui est contrée en les combinant à l'approche IBI pour optimiser le potentiel répulsif O-H, donnant plusieurs couples de paramètres (WMull, E_{rep}^{opt}). Le potentiel répulsif O-H a d'abord été optimisé en incluant

les courtes distances. Ceci a permis d'obtenir des RDFs très précises et d'améliorer le coefficient de diffusion ainsi que l'énergie de vaporisation. Cependant la détérioration de la barrière d'énergie pour le transfert de proton nous a amené à optimiser le potentiel à partir de distances plus grandes. Ce second set de paramètres ($WMull, E_{rep}^{opt}$) permet de retrouver la barrière d'énergie pour le transfert de proton mais détériore l'énergie de vaporisation en plus d'obtenir des RDFs moins précises à courtes distances. Ces deux sets de paramètres améliorent la description générale de l'eau liquide même si une propriété est systématiquement détériorée. Une alternative a été d'optimiser le potentiel répulsif O-H au sein de simulations PIMD pour exclure les effets des NQEs de l'hamiltonien SCC-DFTB. Ce nouveau potentiel, en combinaison avec WMull ($WMull, E_{rep}^{opt-PIMD}$) donne des résultats similaires au premier set ($WMull, E_{rep}^{opt}$) pour les propriétés structurales, dynamiques et thermodynamiques, tout en récupérant une grande partie de la barrière d'énergie pour le transfert de proton et est donc un bon compromis pour étudier les propriétés chimiques et dynamiques. Cette étude montre la grande difficulté de trouver un potentiel unique pour décrire à la fois les propriétés structurales, énergétiques, dynamiques et thermodynamiques de l'eau liquide.

Dans la suite, nous allons utiliser ces potentiels pour l'étude des hydrates de gaz.

Chapitre 4

Hydrates de gaz

Sommaire

4.1	Introduction	78
4.2	Étude statique des cages 5¹² isolées	81
4.2.1	Méthodes et données calculées	81
4.2.2	Résultats	82
4.3	Structure et énergie pour les hydrates de CO_2 et N_2	90
4.3.1	Méthodes	90
4.3.2	Résultats pour l'hydrate de CO_2	94
4.3.3	Résultat pour l'hydrate de N_2	103
4.3.4	Conclusion	110
4.4	Propriétés dynamiques	110
4.4.1	Résultats pour l'hydrate de CO_2	111
4.4.2	Résultat pour l'hydrate de N_2	122
4.4.3	Conclusion sur les propriétés dynamiques.	132
4.5	Conclusion	134

4.1 Introduction

Les hydrates de gaz sont des structures cristallines qui piègent de petites molécules dans un réseau de polyèdres formés par des molécules d'eau. Les molécules d'eau forment des cages interconnectées par des liaisons hydrogène, à l'intérieur desquelles des molécules de gaz (CH_4 , CO_2 , N_2 , C_2H_8 , C_3H_6 , Ar , etc) sont piégées en tant que molécules invitées [252]. La stabilité de la structure cristalline est assurée par les liaisons hydrogène entre les molécules d'eau et les interactions de van der Waals entre les molécules invitées et le réseau de molécules d'eau pour des conditions de températures et de pression favorables [252, 142]. On distingue trois structures différentes d'hydrates de gaz : la structure sI composée de 2 petites cages 5^{12} et 6 grandes cages $5^{12}6^2$, la structure sII composée de 16 petites cages 5^{12} et 8 grandes cages $5^{12}6^4$ et la structure sH composée de 3 cages 5^{12} ainsi que 2 cages $4^35^66^3$ et 1 cage $5^{12}6^8$. Le type de structure d'un hydrate dépend de la molécule invitée ainsi que des conditions de pression et de température [251]. Par exemple, l'hydrate de CO_2 se forme en structure sI[86, 261, 272] tandis que les hydrates de N_2 , O_2 et CO se forment en structure sII[44].

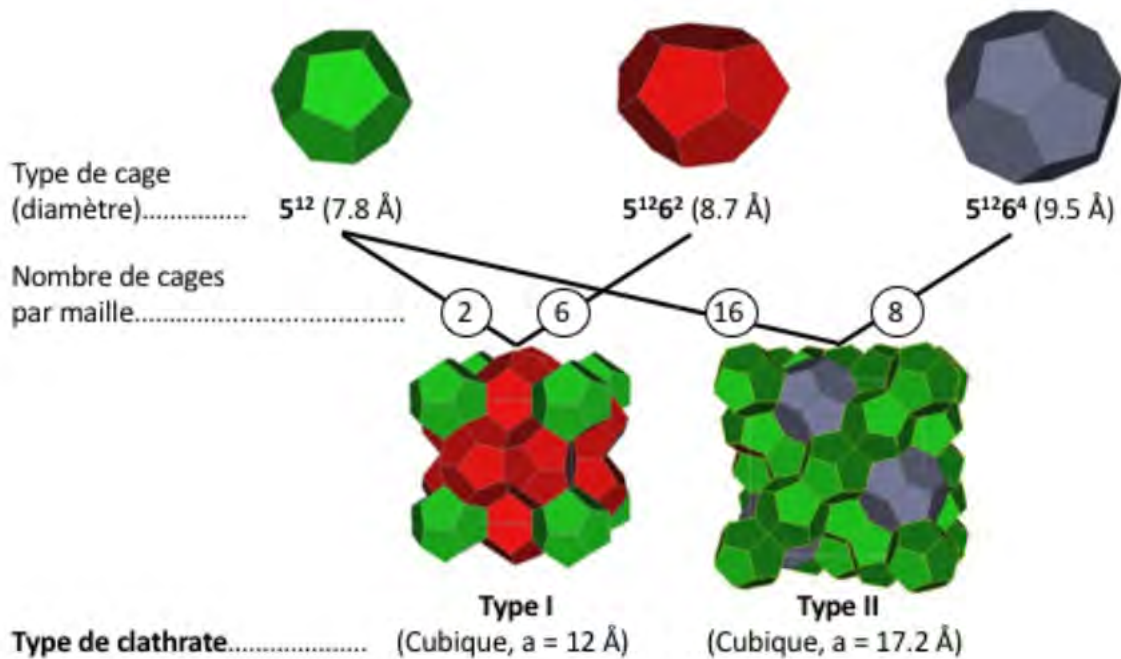


FIGURE 4.1 – Représentation schématique des structures sI et sII d'hydrates de gaz. [67]

Depuis leur découverte en 1934 [115], les hydrates ont suscité un grand intérêt dans le domaine de l'énergie [284, 252, 142, 175, 50], l'astrophysique [265, 229, 197, 205, 268, 266, 116, 198] et plus récemment pour des applications telles que la désalinisation

[214, 135], le transport de gaz [277, 267, 154], le captage du CO_2 [13, 63, 287, 105] ou des systèmes de réfrigération [88, 74, 247]. Des études théoriques à différentes échelles ont été réalisées sur les hydrates de CO_2 [234, 271, 280, 99, 48, 131, 85, 210, 4, 66, 206, 132, 54, 243, 151], CH_4 [163, 281, 99, 48, 56, 288, 131, 5, 206, 132, 243, 151, 161, 236, 58] et N_2 [151, 200, 201].

Comme nous l'avons expliqué dans le chapitre sur l'eau liquide, les simulations de dynamique moléculaire utilisant des champs de force (FF) ont un faible coût de calcul et permettent de modéliser des systèmes allant jusqu'à plusieurs milliers d'atomes pour des temps atteignant la microseconde. La taille des systèmes et les temps de simulations permis par ce type de simulation permettent de modéliser des propriétés comme la nucléation [281, 234], la croissance de l'hydrate [271, 163], la stabilité [209, 280, 99, 48, 56, 288, 131, 5], la déstructuration [147, 85, 246, 166], l'influence de molécules inhibitrices sur des hydrates mixtes contenant du méthane, du propane et de l'isobutane [147], la structure [147, 148, 6, 4, 260] et la diffusion [164, 166, 66]. Ces dynamiques moléculaires utilisent des champs de force avec des potentiels optimisés pour les molécules d'eau tels que TIP4P [131, 56, 246, 4, 54], SPC/E [288, 66, 132] avec un traitement différent pour les molécules invitées, comme par exemple considérer la molécule de CO_2 comme une molécule linéaire rigide avec 5 sites d'interaction selon le champ de force TraPPE [246], TSE ou OPLS-UA pour les interactions CH_4-H_2O [288]. Le coherent valence force field (CVFF), qui décrit à la fois les interactions intermoléculaires (électrostatique et Lennard-Jones) et intramoléculaires (énergie de déformation), a également été utilisé dans plusieurs études théoriques [99, 166]. Toutes ces simulations ont été réalisées dans l'ensemble NPT pour contrôler les paramètres T et P avec une phase d'équilibration thermique suivie d'une phase d'équilibration en pression. Ces études ont permis d'étudier les propriétés structurales (RDFs) [167], mécaniques (module de compressibilité) [206] et dynamiques (coefficient de diffusion) [166, 164, 66] des hydrates en fonction des conditions de température et de pression, ainsi que la croissance [271, 280] et l'influence de molécules inhibitrices [260].

Des études DFT statiques ont été menées sur des systèmes plus restreints cage+ molécule invitée [161, 243, 151, 140, 58, 75, 236] pour décrire l'interaction hôte-invité qui joue un rôle important dans la stabilisation de la structure d'hydrate. De ces études, il ressort que la prise en compte de la dispersion dans la fonctionnelle est essentielle pour obtenir une stabilisation du système cage+molécule invitée [151, 243]. Plus récemment, l'influence du taux de remplissage et de la structure pour les hydrates de CO_2 et N_2 a été

réalisée [200, 201] sur des mailles complètes. Ces études se basent sur une étude d'énergie potentielle en fonction de la structure et du taux de remplissage. Elles ont permis de montrer la stabilité relative de structure sI comparé à la structure sII pour l'hydrate de CO_2 , ainsi que la métastabilité en fonction du taux de remplissage pour l'hydrate de N_2 , et ainsi que de rationaliser les résultats expérimentaux [117, 251, 86, 222, 221, 233].

Comme cela a été expliqué dans le chapitre précédent, la méthode SCC-DFTB s'inscrit entre les méthodes FF et la DFT, avec un hamiltonien proche de celui de la DFT tout en ayant un coût de calcul bien inférieur. L'absence de résultats sur les hydrates de gaz avec la méthode SCC-DFTB peut s'expliquer par la complexité à décrire l'eau liquide avec cette méthode comme montré dans la partie précédente ainsi que la transférabilité des potentiels optimisés pour décrire l'eau liquide à des systèmes d'hydrates de gaz faisant intervenir une stabilisation par interactions de dispersion. L'objectif de cette partie est de vérifier la transférabilité des potentiels E_{rep}^{opt} , E'_{rep}^{opt} et $E_{rep}^{opt-PIMD}$ optimisés pour l'eau liquide sur les hydrates de CO_2 et N_2 . Cette étude sera menée sur plusieurs échelles, en commençant par l'échelle la plus petite constitutive d'un hydrate, le système cage 5^{12} + molécule invitée pour plusieurs molécules différentes, pour caractériser l'interaction entre les cages et les molécules invitées et comparer les résultats au niveau DFT [151] (section 4.2). Puis nous nous focaliserons sur les mailles complètes sI et sII des hydrates de CO_2 et N_2 , avec différents taux de remplissages. Cette étude, structurale et énergétique, s'attache à valider la description des interactions intermoléculaires au sein de l'hydrate (interactions hôte-invité, hôte-hôte et énergies de cohésion) pour lesquelles nous disposons également de données de référence en DFT [200, 67, 232]. Enfin nous présenterons des propriétés dynamiques obtenues à partir de simulations de dynamique moléculaire, qui nous ont permis de caractériser la déstabilisation de l'hydrate en fonction de la température, du taux de remplissage, ainsi que le mécanisme de cette dernière. Les méthodes et les propriétés calculées pour les mailles complètes sont décrites dans la section 4.3.1. Les résultats pour les propriétés statiques des hydrates de CO_2 sont reportés dans la section 4.3.2, ceux pour l'hydrate de N_2 sont reportés dans la section 4.3.3. Enfin les résultats pour les propriétés dynamiques des hydrates de CO_2 sont reportés dans la section 4.4.1 et ceux pour les hydrates de N_2 dans la section 4.4.2.

Tous les calculs de structure électronique dans cette partie sont effectués avec la méthode SCC-DFTB en utilisant les potentiels de paire OH E_{rep}^{opt} , E'_{rep}^{opt} et $E_{rep}^{opt-PIMD}$ ainsi que les charges de Mulliken améliorées ($t_{OH}=0.28$) déterminés pour l'eau liquide

dans le chapitre 3.

4.2 Étude statique des cages 5^{12} isolées

Cette partie est consacrée à des études structurales et énergétiques basées sur des optimisations locales de systèmes isolés composés des cages 5^{12} vides puis occupées par différentes molécules invitées. La cage 5^{12} est composée de 20 molécules d'eau formant 12 faces pentagonales. Avant de présenter les résultats dans la section 4.2.2, nous définissons dans la section 4.2.1 les données structurales et énergétiques qui sont calculées.

4.2.1 Méthodes et données calculées

(i) Énergie d'interaction

Comme nous l'avons expliqué dans la section 4.1, les structures sI et sII sont composées de grandes cages $5^{12}6^2$ et $5^{12}6^4$ respectivement et de petites cages 5^{12} . Dans le cas des cages 5^{12} , composées de 20 molécules d'eau, la structure dodécaédrique n'est pas la plus stable. En effet pour un agrégat comportant 20 molécules d'eau, la structure la plus stable est une structure cuboïde composée d'un empilement de cubes [172]. La structure dodécaédrique est donc stabilisée par rapport à cette dernière par la présence d'une molécule de gaz à l'intérieur de sa structure. Afin de vérifier cette propriété, la géométrie de la cage avec différentes molécules a été optimisée pour les différents potentiels évoqués précédemment. La géométrie est caractérisée par le rayon moyen, la distance $O_w \dots O_w$ sur une arête du dodécaèdre et la distance $O_w \dots H_w$ intermoléculaire. Pour les cage occupées, la dernière distance est remplacée par la distance $G \dots O_w$ qui correspond à la distance entre la molécule de gaz et la molécule d'eau la plus proche située sur la cage.

Nous définissons différentes énergies permettant de caractériser la stabilité de l'hydrate :

$$E_{int} = E_{hydrate} - E_{vide} - E_{invitée} \quad (4.1)$$

est l'énergie d'interaction entre la molécule de gaz et la cage 5^{12} , calculée en prenant la différence entre l'énergie de la cage optimisée pleine $E_{hydrate}$, la cage vide sans réoptimisation E_{vide} et l'énergie de la molécule de gaz $E_{invitée}$.

$$E_{def} = -(E_{cage} - E_{vide}) \quad (4.2)$$

est l'énergie de déformation due à la présence d'une molécule dans la cage, avec E_{cage} l'énergie de la cage optimisée sans molécule à l'intérieur et E_{vide} l'énergie de la cage vide sans réoptimisation par rapport à la cage pleine.

(ii) Énergie de liaisons hydrogène/barrière de diffusion

Il est possible d'estimer l'énergie d'une liaison hydrogène entre les molécules d'eau des cages d'hydrates avec la formule suivante [167] :

$$E_{HBE} = -(E_{cage} - n_{H_2O}E_{H_2O})/n \quad (4.3)$$

avec E_{cage} qui est l'énergie d'une seule cage vide (5^{12} , $5^{12}6^2$ et $5^{12}6^4$), n_{H_2O} le nombre de molécules d'eau composant la cage (égal au nombre de sommets de la cage) et n le nombre de liaisons hydrogène (égal au nombre d'arêtes de la cage). Pour les trois types de cages énumérées précédemment, on a 20 sommets et 30 arêtes pour la cage 5^{12} , 24 sommets et 36 arêtes pour la cage $5^{12}6^2$ et 28 sommets et 42 arêtes pour la cage $5^{12}6^4$. Dans la structure d'hydrate, la position d'une molécule d'eau est maintenue par 4 liaisons hydrogène. Il est donc possible d'estimer l'énergie nécessaire pour créer un défaut dans la structure d'eau. En comparant cette valeur à la barrière d'énergie pour faire passer la molécule invitée à travers les faces des différentes cages, nous pourrions estimer quel événement a la plus grande probabilité de se produire avant l'autre : déformation de la structure d'eau ou diffusion des molécules invitées d'une cage à l'autre. Pour calculer la barrière d'énergie pour la diffusion, la molécule invitée est déplacée avec un pas de 0.1 Å de sa position optimisée dans la cage vers le centre d'une face constituant la cage. Pour chaque pas, l'énergie est calculée sans optimisation.

4.2.2 Résultats

Nous avons effectué des optimisations locales (méthode du gradient) en SCC-DFTB avec les potentiels E_{rep}^{opt} , $E_{rep}^{opt-PIMD}$ et $E_{rep}'^{opt}$ sur la cage 5^{12} vide dont la représentation est reportée sur la Figure 4.2. Les caractéristiques géométriques de la cage 5^{12} sont reportées dans le Tableau 4.1. Nous avons ensuite envisagé différentes molécules invitées dont les caractéristiques géométriques sont reportées dans le Tableau 4.2 et la Figure 4.3. Les énergies d'interaction et de déformation (définies par les équations 4.1 et 4.2 respectivement) sont reportées dans les Tableaux 4.3 et 4.4. Les résultats obtenus

nus sont comparés à des résultats obtenus en DFT [151] pour différentes fonctionnelles, B3LYP et BLYP-D3, ainsi qu'avec des résultats obtenus avec une méthode fonction d'onde (MP2 [257]), ceci uniquement pour la géométrie de la cage vide et les énergies d'interaction.

Dans le Tableau 4.1 sont reportées les caractéristiques géométriques des cages 5^{12} vides calculées ainsi que les résultats au niveau DFT [151] et MP2 [257] pour comparaison. Les 3 potentiels SCC-DFTB E_{rep}^{opt} , $E_{rep}^{opt-PIMD}$ et $E_{rep}'^{opt}$ donnent des géométries de cages différentes. Le diamètre de la cage 5^{12} le plus faible est obtenu pour le potentiel E_{rep}^{opt} avec 7.55 Å puis vient le potentiel $E_{rep}^{opt-PIMD}$ avec 7.73 Å et enfin le potentiel $E_{rep}'^{opt}$ avec 7.96 Å. Ces différences de géométries se retrouvent également sur les distances entre atomes O voisins, avec 2.56 Å pour le premier potentiel puis 2.63 Å pour le second et 2.73 Å pour le troisième. De la même façon les distances des liaisons hydrogène entre deux molécules voisines varient avec le potentiel. 1.59 Å pour le potentiel E_{rep}^{opt} , 1.69 Å pour le potentiel $E_{rep}^{opt-PIMD}$ et enfin 1.79 Å pour le dernier potentiel. Ces distances sont comparées à celles obtenues avec la méthode DFT pour différentes fonctionnelles B3LYP et BLYP-D3. Ces deux fonctionnelles donnent des géométries similaires avec des diamètres moyens de 7.76 Å et 7.72 Å respectivement. Les distances $O_w \dots O_w$ et $H_w \dots O_w$ sont également similaires. **Le potentiel E_{rep}^{opt} sous-estime le diamètre et les distances entre molécules d'eau. Le potentiel $E_{rep}^{opt-PIMD}$ donne un rayon moyen similaire à ceux obtenus par DFT et MP2, mais sous-estime les distances entre molécules. Enfin le potentiel $E_{rep}'^{opt}$ surestime le diamètre de la cage mais donne des distances entre molécules similaires à celles obtenues par DFT [151] et MP2 [257].**

	Diamètre de la cage (Å)	$O_w \dots O_w$ (Å)	$H_w \dots O_w$ (Å)
E_{rep}^{opt}	7.55	2.56	1.59
$E_{rep}'^{opt}$	7.96	2.73	1.79
$E_{rep}^{opt-PIMD}$	7.73	2.63	1.69
B3LYP	7.76	2.77	1.79
BLYP-D3	7.72	2.75	1.75
MP2	7.70	2.75	1.78

TABLEAU 4.1 – Géométrie de la cage 5^{12} vide décrite par le rayon moyen en Å, la distance moyenne $O_w \dots O_w$ sur une arête du dodécaèdre et la distance moyenne $O_w \dots H_w$ sur une arête mais de deux molécules différentes calculées avec les potentiels SCC-DFTB E_{rep}^{opt} , $E_{rep}'^{opt}$ et $E_{rep}^{opt-PIMD}$ comparés aux valeurs obtenues en DFT avec les fonctionnelles B3LYP et BLYP-D3 et la méthode MP2.

Une variété de molécules hôtes (H_2 , O_2 , N_2 , CO , CO_2 , O_3 , CH_4 et NH_3) a été testée avec la méthode SCC-DFTB et les trois potentiels présentés précédemment et comparés aux résultats obtenus par DFT avec les fonctionnelles B3LYP et BLYP-D3.

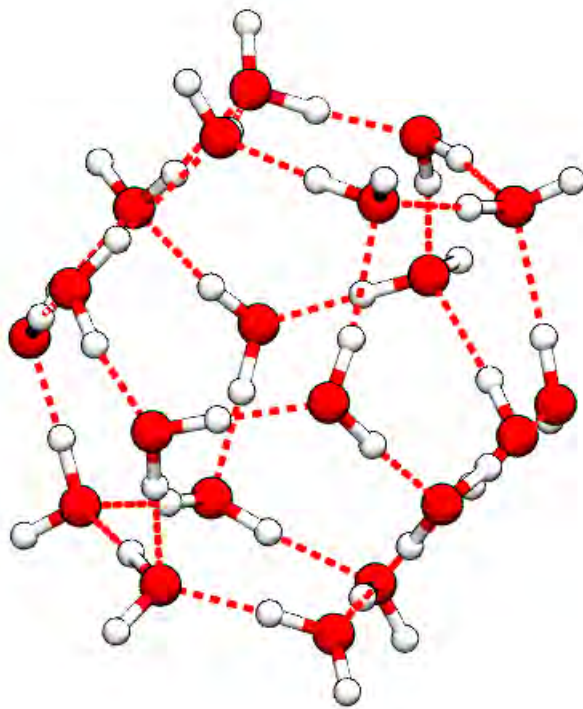


FIGURE 4.2 – Représentation schématique de la géométrie d'une cage d'eau dodécaédrique $(H_2O)_{20}$

Les géométries des systèmes optimisés molécule invitée + cage 5^{12} sont reportées sur la Figure 4.3 et les caractéristiques de ces géométries sont reportées dans le Tableau 4.2.

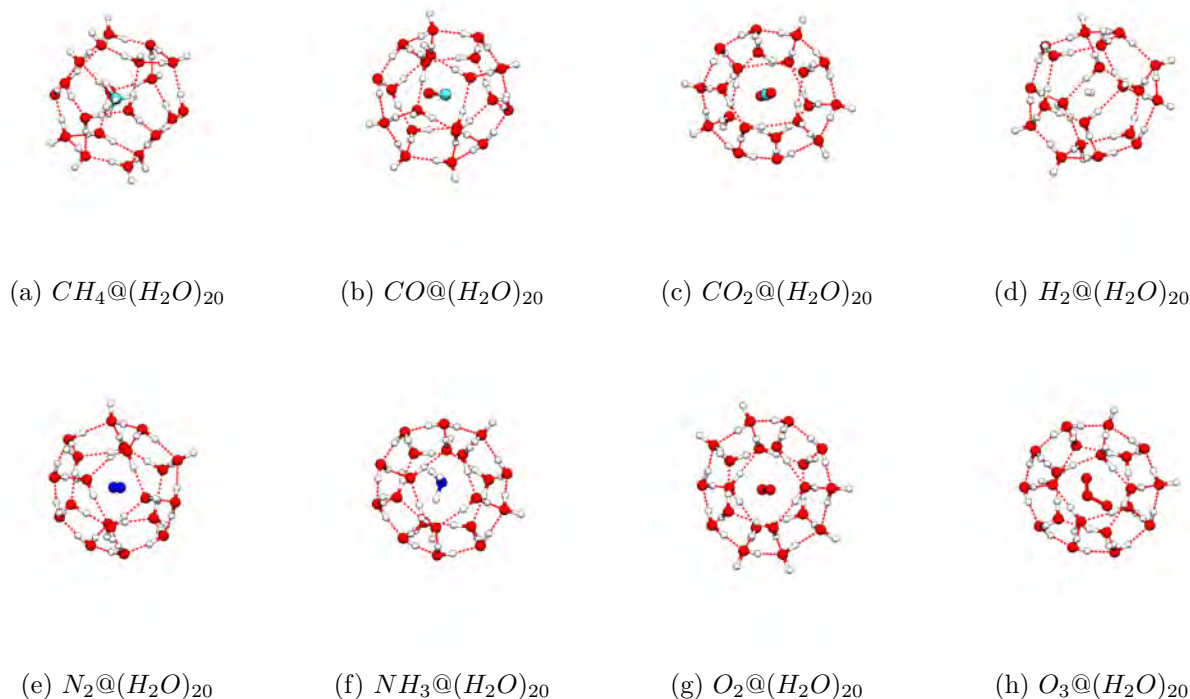


FIGURE 4.3 – Représentation schématique des complexes obtenus entre les molécules polyatomiques hôtes et la cage d'eau dodécaédrique $(H_2O)_{20}$ optimisés en SCC-DFTB avec le potentiel $E_{rep}^{opt-PIMD}$.

On retrouve dans le Tableau 4.2 la même évolution de diamètre moyen que pour les cages vides avec les potentiels SCC-DFTB. En effet, le potentiel E_{rep}^{opt} donne le diamètre moyen le plus faible, suivi par le potentiel $E_{rep}^{opt-PIMD}$ et enfin le potentiel $E_{rep}'^{opt}$. La même évolution est globalement visible pour les distances interatomiques $O_w...O_w$ et $G...O_w$ même si quelques exceptions sont présentes. Le potentiel $E_{rep}^{opt-PIMD}$ donne le diamètre moyen le plus proche des résultats DFT [151].

L'énergie d'interaction est définie par l'équation 4.1 comme la différence d'énergie potentielle entre le complexe $G@(H_2O)_{20}$, la cage d'eau dodécaédrique $(H_2O)_{20}$ et la molécule de gaz invitée G . Cette interaction varie d'une molécule piégée à une autre et son interaction est à l'origine de la stabilisation de la structure $(H_2O)_{20}$ dodécaédrique. Les énergies d'interaction pour les potentiels SCC-DFTB E_{rep}^{opt} , $E_{rep}^{opt-PIMD}$ et $E_{rep}'^{opt}$ sont reportées dans le Tableau 4.3 et sont comparées aux valeurs obtenues avec les fonctionnelles B3LYP et BLYP-D3 ainsi qu'avec la méthode MP2 [151]. Les valeurs dans le Tableau 4.3 montrent la faiblesse de l'interaction entre les molécules invitées et la cage

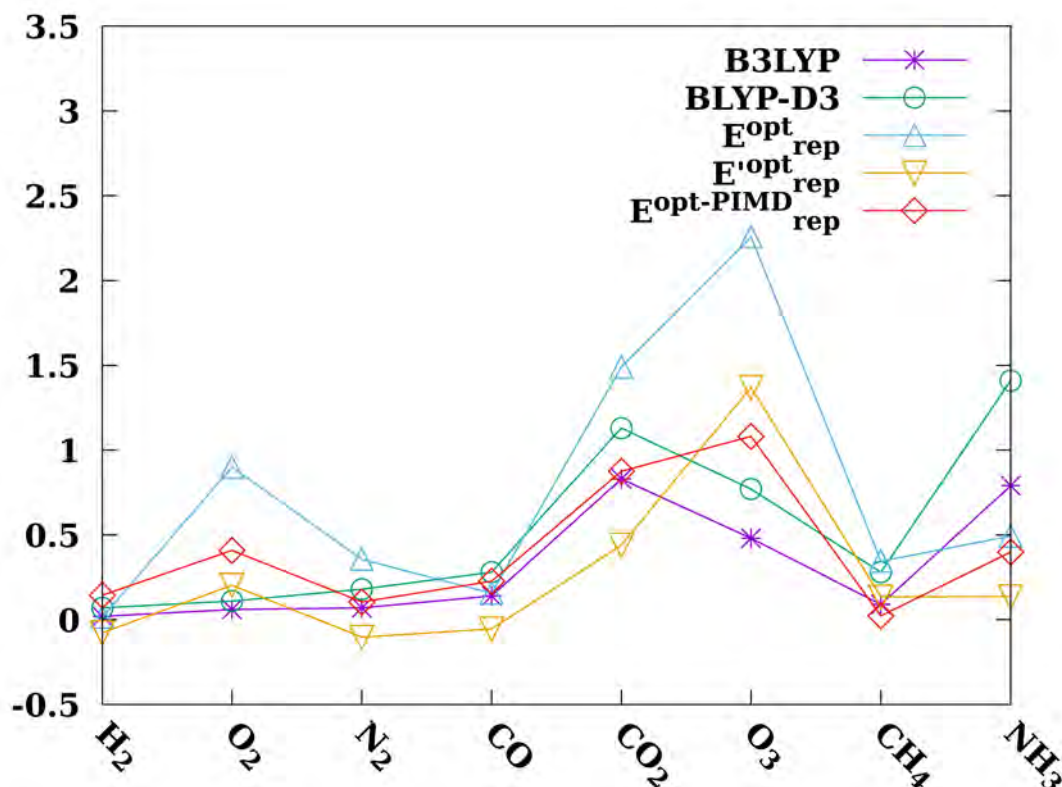


FIGURE 4.4 – Energie de déformation E_{def} en kcal.mol^{-1} obtenues avec les potentiels SCC-DFTB E_{rep}^{opt} , E_{rep}^{opt} et $E_{rep}^{opt-PIMD}$ comparés aux valeurs obtenues en DFT [151] avec les fonctionnelles B3LYP et BLYP-D3.

composée de molécules d'eau. Le potentiel E_{rep}^{opt} donne même une énergie positive de l'ordre de $10^{-3} \text{ kcal.mol}^{-1}$, synonyme de déstabilisation de la part de la molécule invitée. Pour les deux autres potentiels les énergies d'interaction sont stabilisantes mais faibles de l'ordre également de $10^{-3} \text{ kcal.mol}^{-1}$. En comparaison, la fonctionnelle B3LYP prédit une forte déstabilisation quelle que soit la molécule invitée. En revanche, l'énergie d'interaction obtenue avec la fonctionnelle BLYP-D3 et la méthode MP2 est bien plus importante que celle obtenue avec la méthode SCC-DFTB. L'énergie d'interaction varie de $-1.65 \text{ kcal.mol}^{-1}$ pour H_2 à $-9.18 \text{ kcal.mol}^{-1}$ pour le CO_2 en MP2. **Globalement, les énergies d'interaction obtenues avec les trois potentiels SCC-DFTB sont très faibles en valeur absolue. Néanmoins, contrairement à la fonctionnelle B3LYP, elles ont une valeur légèrement négative (excepté dans le cas de O_3) pour E_{rep}^{opt} et d'autant plus pour $E_{rep}^{opt-PIMD}$. Les interactions sont sous-estimées par rapport aux valeurs données par la fonctionnelle BLYP-D3 qui prend en compte la dispersion, ou la méthode MP2.**

Les énergies de déformation calculées à partir de l'équation 4.2 en kcal.mol^{-1} obtenues avec les potentiels E_{rep}^{opt} , E_{rep}^{opt} et $E_{rep}^{opt-PIMD}$ sont reportées sur la Figure 4.4. Elles sont comparées aux résultats obtenus avec les fonctionnelles B3LYP et BLYP-D3 en DFT

[151]. On remarque que le potentiel E_{rep}^{opt} donne les résultats les plus éloignés de ceux obtenus en DFT avec de fortes énergies de déformation pour les molécules O_2 , CO_2 et O_3 . On remarque aussi de moins grandes variations d'énergie de déformation avec les potentiels E_{rep}^{opt} et $E_{rep}^{opt-PIMD}$. Cependant, le premier a certaines énergies négatives ce qui n'est pas cohérent avec les résultats DFT. Le potentiel $E_{rep}^{opt-PIMD}$ donne donc les meilleurs résultats comparés aux valeurs obtenues avec la fonctionnelle BLYP-D3. Dans les détails ont retrouvés pour les 3 potentiels, l'énergie de déformation la plus importante est pour O_3 , suivie par CO_2 . Les énergies les plus faibles pour E_{rep}^{opt} et $E_{rep}^{opt-PIMD}$ sont H_2 et CH_4 respectivement. La forte déformation de la molécule de CO_2 sur la cage se retrouve également en DFT, puisqu'elle est la plus importante pour la fonctionnelle B3LYP et la seconde pour BLYP-D3 avec 0.83 et 1.13 kcal.mol⁻¹ respectivement. Les potentiels SCC-DFTB donnent 1.490 kcal.mol⁻¹ pour E_{rep}^{opt} , 0.439 kcal.mol⁻¹ pour E_{rep}^{opt} et enfin 0.875 kcal.mol⁻¹ pour $E_{rep}^{opt-PIMD}$. On peut également noter que l'énergie de déformation la plus faible en DFT est obtenue pour la molécule de H_2 . Enfin pour la molécule de N_2 on obtient 0.07 kcal.mol⁻¹ pour E_{rep}^{opt} et 0.105 kcal.mol⁻¹ pour $E_{rep}^{opt-PIMD}$, la valeur de E_{rep}^{opt} est négative. En DFT avec la molécule de N_2 , la fonctionnelle B3LYP prédit 0.07 kcal.mol⁻¹ et la fonctionnelle BLYP-D3 0.18 kcal.mol⁻¹.

Pour conclure cette partie, les potentiels SCC-DFTB donnent des résultats différents à la fois sur les caractéristiques géométriques et sur les propriétés énergétiques. Le potentiel E_{rep}^{opt} décrit des géométries dont les distances sont surestimées comparé aux résultats DFT. Sur l'aspect énergétique ce potentiel donne certaines énergies d'interaction et de déformation qui traduisent une déstabilisation de la cage par la présence d'une molécule invitée, qui reste tout de même inférieure à celle prédite par la fonctionnelle B3LYP. Pour les potentiels E_{rep}^{opt} et $E_{rep}^{opt-PIMD}$, le premier prédit des distances sous-estimées comparé à celles obtenues par DFT et le second donne les meilleurs résultats parmi les trois potentiels. D'un point de vue énergétique, ces deux potentiels donnent une stabilisation de la cage par la présence de toutes les molécules testées ce qui est meilleur qu'avec la fonctionnelle B3LYP mais ces énergies sont sous-estimées comparé aux résultats donnés par la fonctionnelle BLYP-D3 qui prend en compte la dispersion.

$G @ (H_2O)_{20}$	B3LYP				BLYP-D3				E_{rep}^{opt}				$E_{rep}^{opt-PIMD}$				Expt			
	$O_w \dots O_w$ (Å)	G... O_w (Å)	D (Å)	D (Å)	$O_w \dots O_w$ (Å)	G... O_w (Å)	D (Å)	D (Å)	$O_w \dots O_w$ (Å)	G- O_w (Å)	D (Å)	D (Å)	$O_w \dots O_w$ (Å)	G... O_w (Å)	D (Å)	D (Å)				
$H_2 @ (H_2O)_{20}$	2.77	3.453	7.758	7.775	2.75	2.943	7.707	7.699	2.56	3.32	7.56	7.62	2.75	3.44	8.02	8.06	2.64	3.30	7.74	7.903
$O_2 @ (H_2O)_{20}$	2.76	3.271	7.775	7.775	2.75	3.29	7.699	7.699	2.59	3.07	7.62	7.62	2.77	3.41	8.06	8.06	2.65	3.12	7.75	7.897
$N_2 @ (H_2O)_{20}$	2.78	3.382	7.782	7.782	2.74	3.357	7.697	7.697	2.58	3.17	7.59	7.59	2.73	3.43	7.96	7.96	2.64	3.37	7.74	7.899
$CO @ (H_2O)_{20}$	2.77	3.571	7.783	7.783	2.74	3.395	7.693	7.693	2.57	3.48	7.57	7.57	2.75	3.62	8.02	8.02	2.66	3.64	7.77	7.923
$CO_2 @ (H_2O)_{20}$	2.79	3.641	7.803	7.803	2.75	3.597	7.698	7.698	2.60	3.58	7.64	7.64	2.77	3.84	8.07	8.07	2.65	3.61	7.77	7.923
$O_3 @ (H_2O)_{20}$	2.78	3.334	7.796	7.796	2.75	3.27	7.699	7.699	2.60	3.31	7.67	7.67	2.78	3.25	8.12	8.12	2.71	3.21	7.78	7.923
$CH_4 @ (H_2O)_{20}$	2.78	3.789	7.790	7.790	2.74	3.751	7.688	7.688	2.58	3.46	7.60	7.60	2.77	3.70	8.07	8.07	2.63	3.58	7.73	7.899
$NH_3 @ (H_2O)_{20}$	2.77	3.563	7.763	7.763	2.74	3.373	7.767	7.767	2.57	3.44	7.59	7.59	2.75	3.68	8.01	8.01	2.64	3.47	7.74	7.899

TABLEAU 4.2 – Géométrie des complexes formés entre les molécules de gaz (G) et la cage dodécacédrique avec les différents potentiels SCC-DFTB E_{rep}^{opt} , E_{rep}^{opt} et $E_{rep}^{opt-PIMD}$ comparés aux valeurs DFT[151] obtenues avec les fonctionnelles B3LYP et BLYP-D3. Les valeurs expérimentales sont extraites de la Ref [252]. Le (G) correspond au centre de masse pour les molécules O_3 , CH_4 , NH_3 , l'atome C pour les molécules CO et CO_2 . Enfin pour les molécules H_2 , N_2 et O_2 il s'agit de l'atome dominant la distance minimale G... O_w la plus petite.

	B3LYP	BLYP-D3	MP2	E_{rep}^{opt}	$E_{rep}'^{opt}$	$E_{rep}^{opt-PIMD}$
$H_2@ (H_2O)_{20}$	0.82	-1.59	-1.65	-0.0006	0.0074	-0.0020
$O_2@ (H_2O)_{20}$	10.47	-4.37	-6.88	-0.0001	0.0139	-0.0031
$N_2@ (H_2O)_{20}$	2.45	-5.65	-6.70	-0.0047	-0.0049	-0.0048
$CO@ (H_2O)_{20}$	2.44	-6.41	-5.77	-0.0022	0.0046	-0.0039
$CO_2@ (H_2O)_{20}$	3.47	-8.32	-9.18	-0.0010	0.0109	-0.0046
$O_3@ (H_2O)_{20}$	3.14	-7.80	-9.33	0.0968	0.1154	0.0937
$CH_4@ (H_2O)_{20}$	3.44	-7.08	-6.14	-0.0009	0.0128	-0.0045
$NH_3@ (H_2O)_{20}$	0.04	-8.45	-8.11	-0.0029	0.0085	-0.0048

TABLEAU 4.3 – Energies d’interaction E_{int} en kcal.mol⁻¹ obtenues avec les potentiels SCC-DFTB E_{rep}^{opt} , $E_{rep}'^{opt}$ et $E_{rep}^{opt-PIMD}$ comparés aux valeurs obtenues en DFT [151] avec les fonctionnelles B3LYP et BLYP-D3 et la méthode MP2 [257].

	B3LYP	BLYP-D3	E_{rep}^{opt}	$E_{rep}'^{opt}$	$E_{rep}^{opt-PIMD}$
$H_2@ (H_2O)_{20}$	0.02	0.07	0.014	-0.077	0.144
$O_2@ (H_2O)_{20}$	0.06	0.11	0.90	0.203	0.409
$N_2@ (H_2O)_{20}$	0.07	0.18	0.356	-0.103	0.105
$CO@ (H_2O)_{20}$	0.14	0.28	0.156	-0.054	0.227
$CO_2@ (H_2O)_{20}$	0.83	1.13	1.490	0.439	0.875
$O_3@ (H_2O)_{20}$	0.48	0.77	2.256	1.370	1.081
$CH_4@ (H_2O)_{20}$	0.09	0.28	0.345	0.135	0.023
$NH_3@ (H_2O)_{20}$	0.79	1.41	0.493	0.136	0.399

TABLEAU 4.4 – Energie de déformation E_{def} en kcal.mol⁻¹ obtenues avec les potentiels SCC-DFTB E_{rep}^{opt} , $E_{rep}'^{opt}$ et $E_{rep}^{opt-PIMD}$ comparés aux valeurs obtenues en DFT [151] avec les fonctionnelles B3LYP et BLYP-D3.

4.3 Structure et énergie pour les hydrates de CO_2 et N_2

La section 4.2 traitait de la géométrie et de l'énergie d'interaction des complexes gaz/cage dodécaédrique $G@(H_2O)_{20}$ qui est un bloc de construction des structures sI et sII en tant que petite cage (SC). Le CO_2 et le N_2 sont prédits comme les molécules diatomiques/linéaires les plus stable parmi celles testées en DFT. Cependant en SCC-DFTB des différences ont été notées comme, une rayon moyen de la cage dodécaédrique variant fortement d'un potentiel à l'autre, tout comme l'énergie d'interaction qui n'est pas toujours stabilisante. Dans cette partie nous traitons les mailles complètes sI et sII d'hydrate de CO_2 et de N_2 .

Le choix des hydrates de CO_2 et N_2 est motivé par le nombre d'études sur ces deux systèmes [131, 132, 243, 206, 44] ainsi que l'étude récente de ces deux hydrates en fonction du taux de remplissage en DFT sur des mailles complètes[200, 201]. Et nous étudions la géométrie et la stabilité des structures sI et sII en fonction du taux de remplissage. On notera $[\theta_{SC}/\theta_{LC}]$ les différents systèmes étudiés avec θ_{SC} le taux de remplissage des petites cages et θ_{LC} le taux de remplissage des grandes cages.

4.3.1 Méthodes

Les optimisations de géométries pour les molécules isolées (hôtes et invitées), ainsi que les cages systèmes hôtes-invités (cages 5^{12}) et les mailles complètes ont été réalisées avec les potentiels E_{rep}^{opt} , $E'_{rep}{}^{opt}$ et $E_{rep}^{opt-PIMD}$ dont l'obtention a été développée dans le chapitre précédent, avec les charges de Mulliken améliorées ($t_{OH}=0.28$) [60]. La dispersion a également été prise en compte. Pour les mailles complètes des structures sI et sII, comportant respectivement 138 atomes et 408 atomes pour la structure d'eau seule, une optimisation du paramètre de maille a été nécessaire. Elle a été réalisée en condition périodiques en faisant varier le paramètre de maille de 0.1 Å et en sélectionnant le paramètre de maille donnant l'énergie minimale après optimisation de structure. Cette démarche a été réalisée pour plusieurs taux de remplissage et pour chaque taux de remplissage, 3 tirages au sort pour l'occupation des cages ont été réalisés afin de choisir la configuration de plus basse énergie.

(i) Génération des mailles complètes sI et sII

La structure sI et sII ont toutes les deux été extraites du travail de Kirchner *et al.* [141], cependant la structure sI a pu être utilisée en l'état alors que la structure sII contenait 4 atomes d'hydrogène par atome d'oxygène. Un traitement a donc dû

être appliqué pour supprimer 2 atomes d'hydrogène par atome d'oxygène, tout en respectant la structure des hydrates qui donne O-H...O entre deux molécules d'eau. Un algorithme a été implémenté afin de réaliser cette tâche. L'environnement de chaque atome d'oxygène a été recensé ainsi que les différents enchaînements O-H...H-O. Puis chaque enchaînement a été caractérisé de la façon suivante : 0 si le H doit être supprimé et 1 si il doit être conservé comme indiqué sur la Figure 4.5. Sur cette Figure est affiché une représentation plane du réseau de molécules d'eau. Pour des soucis de facilité d'illustration, seulement 3 atomes H pour un atome O sont représentés. Chaque atome O commence comme sur la gauche avec 3 atomes H, des (0) et des (1) sont attribués aléatoirement comme expliqué au dessus. L'enchaînement doit respecter la règle suivante un (0) et un (1) entre deux atomes O.

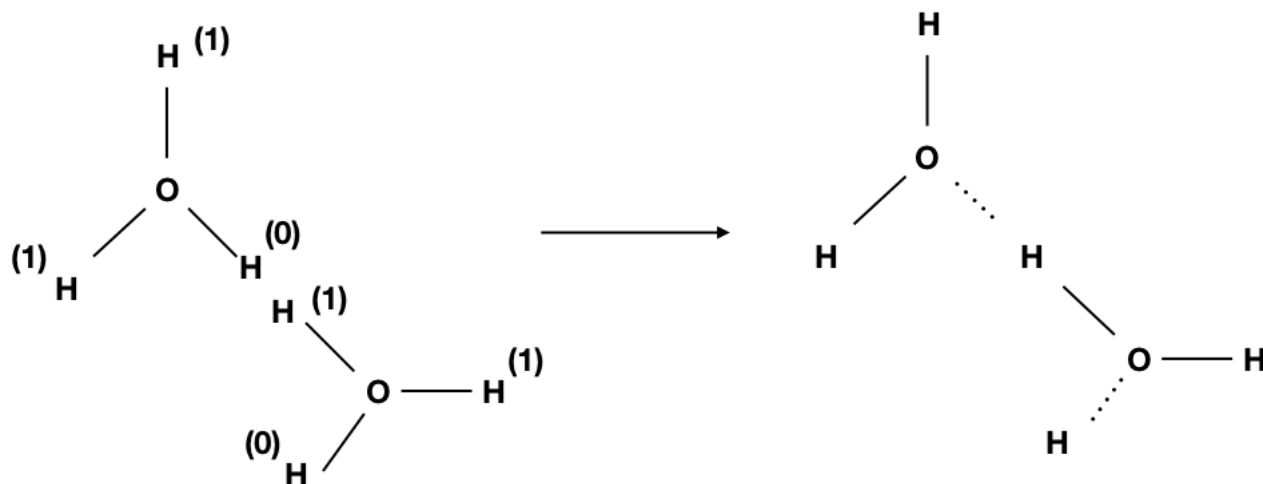


FIGURE 4.5 – Schéma du placement aléatoire des (0) et des (1), indiquant les atomes H conservés et éliminés.

En supprimant les atomes H marqués (0) et en conservant ceux avec le (1) on obtient la configuration de droite. Le placement aléatoire va donner un nombre différent d'atomes H par atome O sur la Figure 4.6 ce nombre est affiché entre $[]$ et varie entre 0 et 3. Le but de l'algorithme est de faire tendre le nombre de H sur chaque atome O vers 2. Pour ce faire, on va réaliser des inversions aléatoires sur les entre H conservés et H supprimés entre deux atomes O comme sur la Figure 4.6. Sur cette Figure on peut passer de la gauche vers la droite ou de la droite vers la gauche. Dans le premier cas, on passe de [3] et [1] à la configuration [2] et [2] ce qui est notre cible. Alors que dans le second c'est l'inverse. Ainsi la première modification sera systématiquement acceptée puisqu'elle tend vers la structure souhaitée. Dans le second cas, la configuration s'éloignant de la structure souhaitée une probabilité décroissante avec le temps est définie

pour accepter cette modification. Cette procédure est réalisée en 3 dimensions et avec 4 atomes H par atomes O. On va ainsi pouvoir définir une configuration cible : 2 atomes H par atome O. Une distance est ensuite définie comme la différence entre la configuration actuelle la configuration cible sur l'ensemble de la maille. La distance est égale à $\sqrt{\sum_{i=1}^{136} (n_i - 2)^2}$ avec n_i le nombre d'atomes H conservés (1) par atome O.

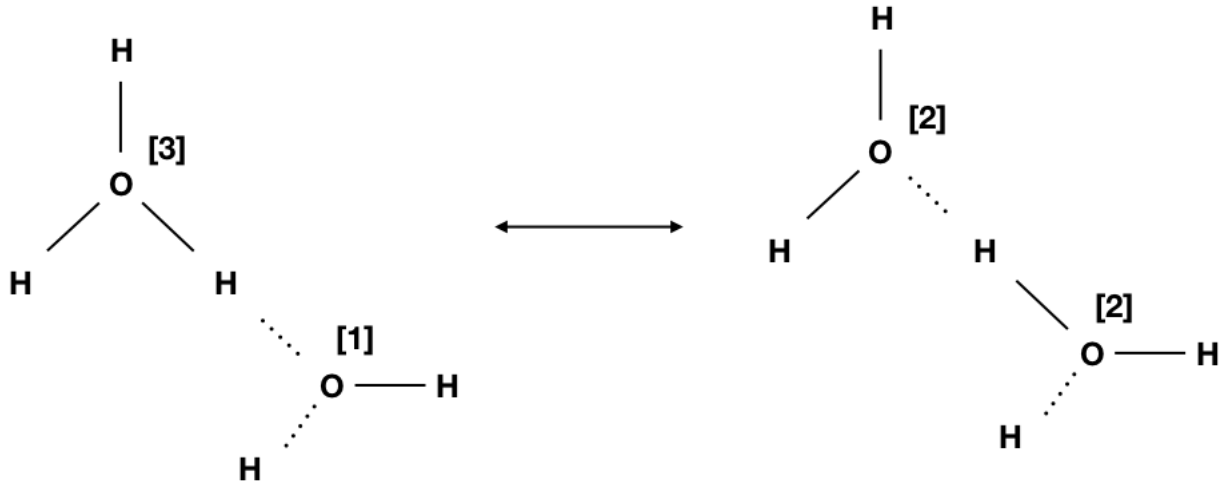


FIGURE 4.6 – Schéma des permutations effectuées sur les enchaînements O-H...O entre deux molécules d'eau. Le nombre entre [] correspond au nombre d'atomes H conservés pour un atome O, la cible étant 2.

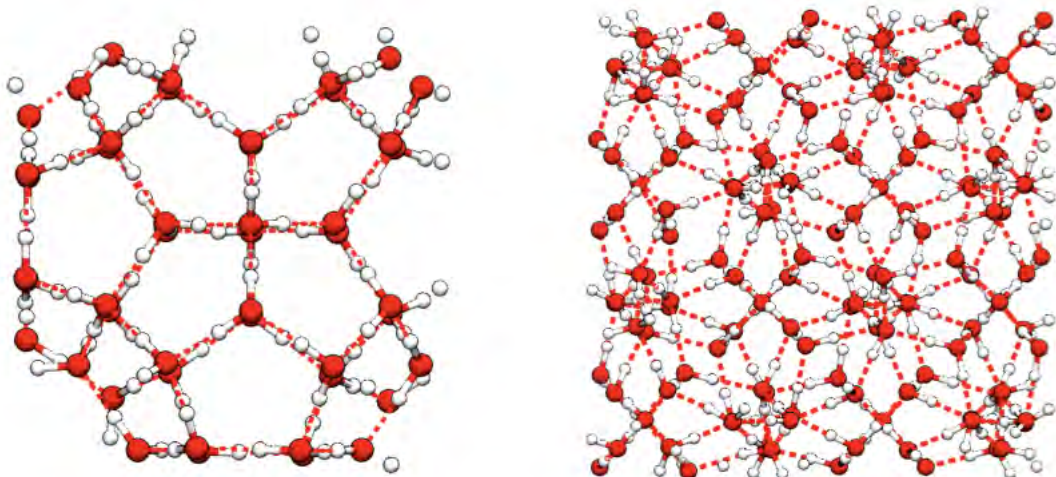


FIGURE 4.7 – Mailles vides des structures sI (à gauche) et sII (à droite) obtenue après l'utilisation de la procédure de suppression des atomes d'hydrogène excédentaires appliquée aux données de Kirchner *et al.* [141].

(ii) Propriétés énergétiques et structurales

Les structures sI et sII ont des paramètres de maille expérimentaux de 12 Å et 17.2 Å respectivement [251]. J'ai optimisé le paramètre de maille des deux structures d'hydrates pour chaque structure et chaque potentiel considéré en faisant varier le paramètre de maille de 0.1 Å et en gardant le paramètre de maille de plus basse énergie.

$$E(V) - E_0 = \frac{9V_0 B_T}{16} \left[\left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right]^3 B'_T + \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right]^2 \left[6 - 4 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} \right] \right] \quad (4.4)$$

avec E_0 l'énergie du minimale associée au volume V_0 , B_T le module d'élasticité et B'_T sa dérivée par rapport à la pression. L'équation 4.4 est l'équation de Birch-Murnaghan[24] qui met en relation l'énergie interne d'un système à son volume et qui nous servira à obtenir le module de compressibilité théorique en fittant les courbes d'énergies en fonction du paramètre de maille. Puis j'ai étudié la stabilité de l'hydrate en termes d'énergies potentielles en suivant la méthode utilisée par Desmedt *et al.*[68] et Petuya *et al.*[231] Trois énergies sont calculées d'après les équations (4.5), (4.6) et (4.7).

$$E^{NB} = \frac{E_{hydrate} - n_{H_2O} E_{H_2O} - n_{invitée} E_{invitée}}{n_{H_2O} + n_{invitée}} \quad (4.5)$$

$$E^{GH} = \frac{E_{hydrate} - E_{vide} - n_{invitée} E_{invitée}}{n_{H_2O} + n_{invitée}} \quad (4.6)$$

$$E^{HH} = \frac{E_{vide} - n_{H_2O} E_{H_2O}}{n_{H_2O}} \quad (4.7)$$

L'énergie E^{NB} calculée d'après l'équation (4.5) représente l'énergie de cohésion totale de l'hydrate calculée comme la différence entre l'énergie de la maille d'hydrate optimisée $E_{hydrate}$, les énergies des molécules d'eau isolées E_{H_2O} et les énergies des molécules invitées isolées $E_{invitée}$. Les nombres de molécules considérées sont respectivement n_{H_2O} et $n_{invitée}$. L'énergie E^{NB} peut se décomposer en deux composantes principales E^{GH} et E^{HH} calculées d'après les équations (4.6) et (4.7). L'énergie E^{GH} représente l'énergie d'interaction hôte-invité, est calculée en prenant la différence entre l'énergie $E_{hydrate}$, l'énergie E_{vide} , qui est l'énergie de la sous-structure d'eau de l'hydrate privée des molécules invitées sans réoptimisation, et l'énergie des molécules invitées $E_{invitée}$. E^{HH} est

l'énergie d'interaction de la structure d'eau qui est calculée comme la différence entre E_{vide} et l'énergie des molécules d'eau E_{H_2O} . Ces formules sont valables pour les deux structures sI et sII, dont le nombre de molécules invitées et d'eau varie. En structure sI, n_{H_2O} vaut 46 et en structure sII n_{H_2O} vaut 136. Le nombre $n_{invitée}$ est calculé en fonction de la structure et du taux de remplissage :

$$\begin{aligned} n_{invitée} &= 6\theta_{LC} + 2\theta_{SC} && \text{pour sI} \\ &= 8\theta_{LC} + 16\theta_{SC} && \text{pour sII} \end{aligned} \quad (4.8)$$

avec θ_{LC} qui correspond au taux de remplissage des grandes cages et θ_{SC} au taux de remplissage des petites cages.

4.3.2 Résultats pour l'hydrate de CO_2

Les taux de remplissages considérés pour l'hydrate de CO_2 sont les suivants : $[0/1]$, $[0.5/0.5]$, $[0.5/1]$ et $[1/1]$ pour les deux structures sI et sII. Notons que pour les taux de remplissages de 0.5, il existe plusieurs arrangements concernant les positions des cages contenant les molécules de gaz. Nous avons choisi la structure à étudier de la façon suivante : trois tirages aléatoires des positions des cages pleines ont été réalisés et seul celui ayant l'énergie la plus stable a été conservé. Nous étudions dans un premier temps les propriétés structurales (section 4.3.2) et énergétiques (section 4.3.2) avec les trois potentiels E_{rep}^{opt} , $E_{rep}'^{opt}$ et $E_{rep}^{opt-PIMD}$.

(i) Propriétés structurales.

Dans cette partie, nous étudions le paramètre de maille en fonction du taux de remplissage des structures sI et sII pour les 3 potentiels SCC-DFTB (E_{rep}^{opt} , $E_{rep}'^{opt}$ et $E_{rep}^{opt-PIMD}$), déterminés par variation du paramètre de maille et minimisation de l'énergie du système. Les valeurs obtenues sont reportées dans le Tableau 4.5 et sur la Figure 4.9. Les modules de compressibilité théoriques des potentiels SCC-DFTB en fonction du taux de remplissage sont reportés dans le Tableau 4.6.

D'après dans le tableau 4.5 des différences de paramètres de maille d'un potentiel à l'autre avec la méthode SCC-DFTB. On retrouve comme dans la section 4.2.2 avec les diamètres des cages 5^{12} , par ordre croissant de paramètres de mailles le potentiel E_{rep}^{opt} , puis le potentiel $E_{rep}^{opt-PIMD}$ et enfin le potentiel $E_{rep}'^{opt}$ indépendamment de la structure et du taux de remplissage. En ce qui concerne le potentiel $E_{rep}'^{opt}$, seules les valeurs de la

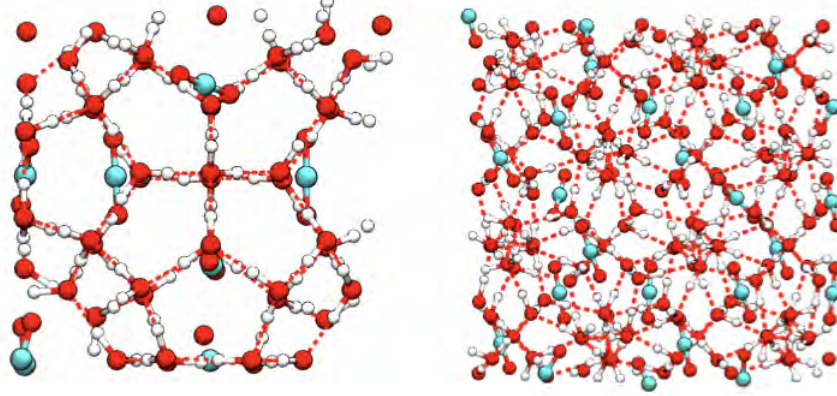


FIGURE 4.8 – Représentation schématique des structures sI (à gauche) et sII (à droite) de l'hydrate de CO_2 avec un taux de remplissage de [1/1] optimisées en SCC-DFTB avec le potentiel $E_{rep}^{opt-PIMD}$.

structure sI sont reportées dans le Tableau 4.5 pour des raisons énergétiques expliquées plus tard. Pour la structure sI, les potentiels E_{rep}^{opt} et $E_{rep}'^{opt}$ augmentent de 10.6 Å à 10.9 Å et de 12.2 Å à 12.5 Å respectivement en suivant les taux de remplissages suivants : [0.5/0.5], [0/1], [0.5/1] et [1/1] alors que pour le potentiel $E_{rep}^{opt-PIMD}$ le paramètre de maille est constant à 11.2 Å. En comparaison, les fonctionnelles PBE et vdW-DF DFT [200] prédisent des paramètres de mailles qui varient en suivant l'ordre des taux de remplissages évoqué précédemment avec des variations allant de 11.8 Å à 12.0 Å et de 11.9 Å à 12.1 Å respectivement. Pour la structure sII, le paramètre de maille obtenu avec le potentiel E_{rep}^{opt} augmente en suivant le taux de remplissage suivant : [0/1], [0.5/0.5], [0.5/1] et [1/1] allant de 15.3 Å à 16.0 Å. Le potentiel $E_{rep}^{opt-PIMD}$ varie de 16.1 Å pour [0/1] et [0.5/1] à 16.3 Å pour [1/1]. La fonctionnelle PBE prédit un paramètre de maille qui varie de 16.9 Å pour [0/1] à 17.2 Å pour [1/1] tandis que la fonctionnelle vdW-DF prédit un paramètre de maille qui varie de 17.4 Å pour [0/1] à 17.55 Å pour [1/1] [200].

On remarque donc que le potentiel E_{rep}^{opt} donne des variations de paramètre de maille qui

$[\theta_{SC}/\theta_{LC}]$	E_{rep}^{opt}	E_{rep}^{opt}	$E_{rep}^{opt-PIMD}$	PBE	vdW-DF
[0.5/0.5]	10.6/ 15.8	12.2	11.2/ 16.2	11.80/ 17.05	11.93/ 17.42
[0/1]	10.9/ 15.3	12.3	11.2/ 16.1	11.98/ 16.90	11.97/ 17.40
[0.5/1]	10.9/ 15.8	12.3	11.2/ 16.1	11.98/ 17.10	12.05/ 17.45
[1/1]	10.9/ 16	12.5	11.2/ 16.3	12.00/ 17.20	12.09/ 17.55

TABLEAU 4.5 – Paramètre de maille des structures sI/sII avec les potentiels SCC-DFTB E_{rep}^{opt} , E_{rep}^{opt} et $E_{rep}^{opt-PIMD}$ en fonction du taux de remplissage comparés aux fonctionnelles PBE et vdW-DF [200].

sont cohérentes avec les variations obtenues en DFT[200] mais sous-estime les valeurs des paramètres de mailles pour les deux structures sI et sII indépendamment du taux de remplissage. Le potentiel $E_{rep}^{opt-PIMD}$ donne en revanche des variations du paramètre de maille différentes de celles obtenues par DFT ainsi que des valeurs moins sous-estimées que le potentiel précédent. En comparaison, les paramètres de mailles expérimentaux sont 12 Å et 17.2 Å structure sI et sII pour l'hydrate de CO_2 [251].

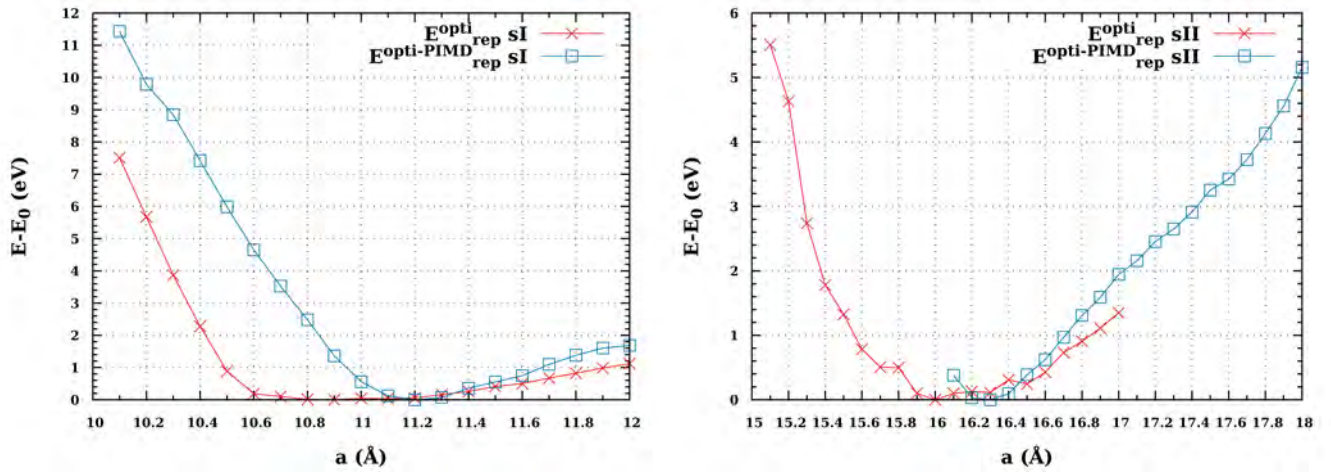


FIGURE 4.9 – Différence d'énergie $E-E_0$ en fonction du paramètre de maille, obtenue avec les potentiels E_{rep}^{opt} (rouge) et $E_{rep}^{opt-PIMD}$ (bleu) pour l'hydrate de CO_2 , en structure sI à gauche et sII à droite. Le taux de remplissage est de [1/1] et la différence d'énergie est donnée en eV.

Les courbes de l'énergie des hydrates de structures sI et sII pour le taux de remplissage [1/1] en fonction du paramètre de maille pour les potentiels E_{rep}^{opt} et $E_{rep}^{opt-PIMD}$ sont reportées sur la Figure 4.9. Il est possible en utilisant l'équation de Birch-Murnaghan[24] 4.4 d'obtenir le module de compressibilité théorique. Les valeurs des modules de compressibilité sont reportées dans le Tableau 4.6. Pour chaque structure sI et sII ainsi que chaque taux de remplissage, deux valeurs sont reportées. La première correspond à un fit sur l'ensemble des paramètres de maille tandis que la seconde qui est entre parenthèses correspond à un fit restreint à l'intervalle suivant $[a_0-0.5 \text{ \AA}; a_0+0.5 \text{ \AA}]$. Comme pour le paramètre de maille, on distingue des modules de compressibilité qui varient avec les potentiels SCC-DFTB. Le potentiel E_{rep}^{opt} en structure sI donne les modules de

compressibilité les plus faibles comprises entre 14 et 41 kbar pour les taux de remplissages [1/1] et [0/1] respectivement, sans restrictions pour le fit. Pour les potentiels E_{rep}^{opt} et $E_{rep}^{opt-PIMD}$ on a globalement le module de compressibilité de la structure sI et qui est supérieur à celui de la structure sII. Les valeurs obtenues pour ces potentiels sont surestimées pour la structure sI comparé aux valeurs obtenues par DFT avec la même méthode : 85.5 kbar et 90.1 kbar avec les fonctionnelles PBE et vdW-DF [200] et par MD : 95 kbar [131] pour le taux de remplissage [1/1] en structure sI. De plus on peut noter les grandes variations de module de compressibilité théorique avec le choix de la fenêtre pour réaliser le fit de la courbe de l'énergie avec l'équation de Birch-Murnaghan [24].

$[\theta_{SC}/\theta_{LC}]$	E_{rep}^{opt}	E_{rep}^{opt}	$E_{rep}^{opt-PIMD}$
[0.5/0.5]	395(451)/ 80(62)	34(41)	204(305)/ 179(275)
[0/1]	166(120)/ 73(747)	41(42)	438(311)/ 223(358)
[0.5/1]	171(119)/ 85(76)	35(40)	201(288)/ 227(343)
[1/1]	171(94)/ 82(68)	14(40)	203(281)/ 111(194)

TABLEAU 4.6 – Modules de compressibilité (kBar) théoriques obtenus à partir de l'équation de Birch-Murnaghan 4.4 avec deux intervalles de fit différents. La première valeur reportée correspond à un fit sur l'ensemble des paramètres de mailles testés tandis que le second qui est entre parenthèses est réalisé sur l'intervalle $[a_0-0.5 \text{ \AA}; a_0+0.5 \text{ \AA}]$ avec a_0 le paramètre de maille d'équilibre.

Pour conclure cette partie, d'après les résultats sur les paramètres de mailles reportés dans le tableau 4.5, le choix du potentiel influe de façon significative sur la géométrie des hydrates, avec sur la structure sI, trois valeurs et comportements distincts pour trois potentiels différents. On distingue également une variation de ce paramètre avec le taux de remplissage des hydrates. Les géométries ayant la plus grande stabilité pour chaque potentiel et taux de remplissage ont été utilisées dans la suite pour une analyse de stabilité basée sur l'énergie potentielle.

(ii) Propriétés énergétiques

On rappelle qu'il est possible d'étudier énergétiquement la stabilité des hydrates avec le calcul de trois énergies liées entre elles : l'énergie de cohésion E^{NB} , l'énergie d'interaction gaz/hôte E^{GH} et l'énergie de dissociation de la structure vide de l'hydrate E^{HH} , le calcul de ces énergies a été détaillé dans la partie 4.3.1 avec les équations 4.6, 4.5 et 4.7 respectivement. Suite au travail sur les cages 5^{12} , on peut s'attendre à avoir une interaction hôte-invité sous estimée, tout en conservant une énergie de cohésion qui soit cohérente avec les résultats obtenus par DFT avec les fonctionnelles PBE et vdW-DF qui prend en compte la dispersion. Les résultats concernant les 3 énergies

calculées pour les 4 taux de remplissages précédemment considérés sont reportées dans les tableaux 4.7, 4.8 et 4.9. Commençons par l'énergie d'interaction gaz/hôte qui a été calculée pour les 3 potentiels E_{rep}^{opt} , E'_{rep}^{opt} et $E_{rep}^{opt-PIMD}$ pour la structure sI. La structure sII n'a pas été considérée pour le potentiel E_{rep}^{opt} car la présence d'une molécule de CO_2 , dans les petites et grandes cages avait un effet déstabilisant pour la structure sII. En comparaison, les deux autres potentiels donnent des valeurs négatives pour la structure sI avec des valeurs plus grandes en valeur absolue pour $E_{rep}^{opt-PIMD}$. Concernant la structure sII les valeurs sont très faibles en valeur absolue pour E_{rep}^{opt} avec certaines valeurs très faiblement positives ~ 1 meV et donc une interaction très faible pour ce potentiel. Concernant le potentiel $E_{rep}^{opt-PIMD}$ toutes les valeurs de E^{GH} indiquent une faible stabilisation.

L'énergie E^{GH} est toujours sous-estimée pour les potentiels E_{rep}^{opt} et E'_{rep}^{opt} indépendamment de la structure et du taux de remplissage comparé aux résultats DFT. Le potentiel $E_{rep}^{opt-PIMD}$ donne des résultats proches de ceux obtenus pour la fonctionnelle PBE pour certains taux de remplissages mais est tout de même sous-estimé.

Avec ce potentiel, pour la structure sI, le taux de remplissage offrant l'énergie la plus négative est [1/1], puis l'énergie augmente avec [0.5/1] puis [0/1] et enfin [0.5/0.5]. Ceci montre un effet stabilisant du remplissage des deux types de cages pour la structure sI avec $|E^{GH}|([0.5/0.5]) > |E^{GH}|([0.5/1])$ pour l'influence du remplissage des cages $5^{12}6^2$ et $|E^{GH}|([0/1]) > |E^{GH}|([0.5/1]) > |E^{GH}|([1/1])$ pour le remplissage des cages 5^{12} . Pour la structure sII, on a la même énergie pour les taux de remplissages [0/1], [0.5/1] et [1/1] tandis que l'énergie est inférieure pour le taux de remplissage [0.5/0.5], ce qui montre l'effet stabilisant du remplissage des cages $5^{12}6^4$ et une absence de stabilisation avec le remplissage des cages 5^{12} . En comparaison, les résultats DFT montrent une stabilisation avec le remplissage des grandes cages et une déstabilisation avec le remplissage des petites cages pour les deux structures. Avec ce potentiel, l'énergie gaz/hôte semble donc donner la même conclusion concernant l'effet stabilisant du remplissage des cages $5^{12}6^2$ et $5^{12}6^4$ mais diffère sur le remplissage des cages 5^{12} avec pour la structure sI un effet stabilisant et pas d'effet/ou trop faible pour la structure sII.

Un dernier point pour ces énergies est la stabilité relative des deux structures en fonction du taux de remplissage. En effet, pour les deux fonctionnelles, il apparaît que quel que soit le taux de remplissage l'énergie E^{GH} pour la structure sI est inférieure à la structure sII, conduisant à une meilleure stabilisation de la structure sI par le CO_2 .

En conclusion l'énergie d'interaction gaz/hôte est sous-estimée en SCC-DFTB avec les potentiels utilisés, mais le potentiel $E_{rep}^{opt-PIMD}$ permet de prédire une meilleure

stabilisation pour la structure sI que pour la structure sII.

$[\theta_{SC}/\theta_{LC}]$	E_{rep}^{opt}	$E_{rep}'^{opt}$	$E_{rep}^{opt-PIMD}$	PBE	vdW-DF
[0.5/0.5]	-0.004/ 0.001	0.024/	-0.014/ -0.005	-0.019/ -0.013	-0.519/ -0.483
[0/1]	-0.001/ -0.007	0.030/	-0.014/ -0.010	-0.127/ -0.123	-0.544/ -0.515
[0.5/1]	-0.003/ -0.003	0.033/	-0.018/ -0.010	-0.076/ -0.050	-0.529/ -0.491
[1/1]	-0.005/ 0.001	0.033/	-0.021/ -0.010	-0.073/ -0.018	-0.521/ -0.492

 TABLEAU 4.7 – E^{GH} pour les structures sI/sII de l'hydrate de CO_2 pour les potentiels E_{rep}^{opt} , $E_{rep}'^{opt}$ et $E_{rep}^{opt-PIMD}$ comparés aux fonctionnelles PBE et vdW-DF en eV/mol [200].

L'énergie E^{NB} , énergie de cohésion intermoléculaire, est reportée dans le tableau 4.8. L'énergie obtenue avec le potentiel $E_{rep}'^{opt}$ est la plus faible et est comprise entre -0.197 et -0.167 eV/mol pour la structure sI. Suit l'énergie obtenue avec le potentiel E_{rep}^{opt} avec des valeurs comprises entre -0.453 et -0.415 eV/mol pour la structure sI et entre -0.461 et 0.391 eV/mol pour la structure sII. Enfin, celle obtenue avec le potentiel $E_{rep}^{opt-PIMD}$ est comprise entre -0.474 et -0.444 eV/mol pour la structure sI et entre -0.473 et -0.416 eV/mol. Ces valeurs sont inférieures mais du même ordre de grandeur que les valeurs obtenues en DFT avec les deux fonctionnelles.

Les deux potentiels E_{rep}^{opt} et $E_{rep}^{opt-PIMD}$, donnent des variations d'énergie E^{NB} similaires avec le taux de remplissage. Pour la structure sI, l'énergie la plus importante est celle obtenue pour le taux [0.5/0.5], puis elle diminue en passant par [0/1], puis [0.5/1] et enfin [1/1]. De cette évolution, on déduit que l'énergie de cohésion diminue avec le remplissage des grandes cages et des petites cages pour la structure sI. Pour la structure sII, l'énergie E^{NB} est la plus importante pour le taux de remplissage [0/1], puis diminue en suivant le taux [0.5/0.5], puis [0.5/1] et enfin [1/1]. On peut également déduire que l'énergie E^{NB} diminue avec le remplissage des grandes et des petites cages. La différence principale entre les deux structures est le taux de remplissage le plus important : [0.5/0.5] pour la structure sI et [0/1] pour la structure sII. Ces variations sont identiques à celles décrites par la fonctionnelle PBE en DFT [200]. En revanche pour la fonctionnelle vdW-DF les variations pour la structure sI sont faibles et suivent de façon décroissante les taux de remplissages suivants : [0/1], [0.5/0.5], [1/1], [0.5/1]. Pour la structure sII l'énergie E^{NB} décroît en suivant [0/1], [0.5/1], [0/1] et [1/1].

L'énergie E^{NB} présente des évolutions différentes suivant la méthode employée en DFT. Les variations obtenues avec les potentiels E_{rep}^{opt} et $E_{rep}^{opt-PIMD}$ sont similaires à celles données avec la fonctionnelles PBE en fonction du taux de remplissage. Les différences de variations en fonction de la méthode employée rendent plus difficile la rationalisation de l'impact du remplissage sur l'énergie de cohésion que pour E^{GH} . **En conclusion l'évolution de l'énergie avec le taux de remplissage est similaire avec l'évolution**

décrite par la fonctionnelle PBE pour les potentiels E_{rep}^{opt} et $E_{rep}^{opt-PIMD}$. Les valeurs sont également du même ordre de grandeur avec ces potentiels SCC-DFTB comparé aux valeurs obtenues avec les deux fonctionnelles PBE et vdW-DF.

$[\theta_{SC}/\theta_{LC}]$	E_{rep}^{opt}	$E_{rep}'^{opt}$	$E_{rep}^{opt-PIMD}$	PBE	vdW-DF
[0.5/0.5]	-0.453/ -0.432	-0.197/	-0.474/ -0.452	-0.565/ -0.553	-0.536/ -0.529
[0/1]	-0.426/ -0.461	-0.181/	-0.453/ -0.473	-0.531/ -0.596	-0.538/ -0.536
[0.5/1]	-0.420/ -0.425	-0.174/	-0.449/ -0.446	-0.517/ -0.544	-0.532/ -0.532
[1/1]	-0.415/ -0.391	-0.167/	-0.444/ -0.416	-0.509/ -0.515	-0.535/ -0.528

TABLEAU 4.8 – E^{NB} pour les structures sI/sII de l'hydrate de CO_2 pour les potentiels E_{rep}^{opt} , $E_{rep}'^{opt}$ et $E_{rep}^{opt-PIMD}$ comparés aux fonctionnelles PBE et vdW-DF en eV/mol.

Les valeurs de l'énergie E^{HH} sont reportées dans le tableau 4.9 et représente l'énergie de cohésion de la structure vide. Pour cette énergie on observe, comme pour les énergies E^{GH} et E^{NB} , une énergie moins importante pour le potentiel $E_{rep}'^{opt}$, puis suit E_{rep}^{opt} et enfin $E_{rep}^{opt-PIMD}$. Pour les potentiels E_{rep}^{opt} et $E_{rep}^{opt-PIMD}$ l'énergie E^{HH} est du même ordre de grandeur que pour celle obtenue en DFT [200]. Le potentiel E_{rep}^{opt} donne pour les structures sI et sII les même variations que pour l'énergie E^{NB} . Pour le potentiel $E_{rep}^{opt-PIMD}$, l'énergie E^{HH} est quasiment identique pour la structure sI indépendamment du taux de remplissage. Pour la structure sII, elle suit en décroissant les taux de remplissages suivant : [0/1], [0.5/1], [0/1] et [1/1].

Pour la fonctionnelle PBE, on observe pour la structure sI une énergie E^{HH} plus importante pour [0.5/0.5] puis [0.5/1], [1/1] et [0/1]. Pour la structure sII, [0.5/0.5] puis [0/1], [0.5/1] et [1/1] avec des énergies similaires. Pour la fonctionnelle vdW-DF il y a peu de variations au sein d'une structure en fonction du taux de remplissage. **En conclusion l'énergie E^{HH} obtenue avec les potentiels E_{rep}^{opt} et $E_{rep}^{opt-PIMD}$ est du même ordre de grandeur que celles obtenues avec les fonctionnelles PBE et vdW-DF.**

A partir de ce point, seuls les résultats concernant le potentiel $E_{rep}^{opt-PIMD}$ seront discutés car il donne les meilleurs résultats énergétiques parmi les 3 potentiels testés.

$[\theta_{SC}/\theta_{LC}]$	E_{rep}^{opt}	$E_{rep}'^{opt}$	$E_{rep}^{opt-PIMD}$	PBE	vdW-DF
[0.5/0.5]	-0.489/ -0.471	-0.240/	-0.499/ -0.487	-0.612/ -0.601	-0.538/ -0.533
[0/1]	-0.480/ -0.481	-0.239/	-0.496/ -0.491	-0.538/ -0.624	-0.537/ -0.537
[0.5/1]	-0.480/ -0.471	-0.239/	-0.497/ -0.489	-0.584/ -0.602	-0.533/ -0.537
[1/1]	-0.482/ -0.462	-0.235/	-0.496/ -0.478	-0.584/ -0.603	-0.537/ -0.534

TABLEAU 4.9 – E^{HH} pour les structures sI/sII pour les potentiels E_{rep}^{opt} , $E_{rep}'^{opt}$ et $E_{rep}^{opt-PIMD}$ comparés aux fonctionnelles PBE et vdW-DF en eV/mol.

A présent on va comparer l'évolution avec θ , le taux de remplissage arbitraire, des

trois énergies E^{GH} , E^{NB} et E^{HH} obtenues avec le potentiel $E_{rep}^{opt-PIMD}$ avec les résultats DFT. Dans les tableaux 4.7, 4.8 et 4.9 les résultats énergétiques ont été affichés par taux de remplissage $[\theta_{SC}/\theta_{LC}]$ mais les deux structures ne comportant pas le même nombre de cages, pour un même taux de remplissage, la composition de l'hydrate n'est pas la même pour les deux structures en terme de quantité de CO_2 piégé dans la structure. La structure sI possède 6 grandes cages et 2 petites cages et la structure sII possède 8 grande cages et 16 petites cages, ce qui donne comme conversion :

$[\theta_{SC}/\theta_{LC}]$	sI	sII
[0.5/0.5]	0.5	0.5
[0/1]	0.75	0.333
[0.5/1]	0.875	0.667
[1/1]	1	1

TABLEAU 4.10 – Conversion du taux de remplissage $[\theta_{SC}/\theta_{LC}]$ en taux de remplissage arbitraire θ en unité arbitraire.

Les Figures 4.10, 4.11 et 4.12 représentent respectivement les énergies E^{GH} , E^{NB} et E^{HH} obtenues avec le potentiel $E_{rep}^{opt-PIMD}$ comparé aux résultats obtenus par DFT avec les fonctionnelles PBE et vdW-DF tracés en fonction du taux de remplissage θ en unité arbitraire donné dans le tableau 4.10. L'énergie E^{GH} est sous-estimée avec le potentiel E_{rep}^{opt} pour les deux structures comparé aux résultats obtenus avec la fonctionnelle vdW-DF [200]. En revanche, l'énergie E^{GH} obtenue par PBE est proche de celle obtenue avec notre potentiel. On remarque également au delà du taux de remplissage θ de 0.5 une position relative marquée pour les deux structures obtenues par DFT, avec une énergie plus importante pour la structure sI que la structure sII. Pour le potentiel SCC-DFTB, l'évolution de l'énergie E^{GH} avec le taux de remplissage est moins sensible car la méthode manque de précision pour la description des interactions faibles.

En ce qui concerne l'énergie E^{NB} , le potentiel $E_{rep}^{opt-PIMD}$ décrit une énergie de cohésion plus importante pour la structure sI que pour la structure sII quel que soit le taux de remplissage θ considéré. Cette position relative des structures sI et sII est la même que pour la fonctionnelle vdW-DF. En revanche la fonctionnelle PBE décrit une inversion entre les énergies des sI et sII pour $\theta > 0.5$.

Pour l'énergie E^{HH} , le potentiel $E_{rep}^{opt-PIMD}$ décrit une énergie plus importante pour la structure sI comparé à la structure sII quel que soit le taux de remplissage θ . En comparaison, la fonctionnelle vdW-DF prédit des valeurs semblables pour $\theta > 0.5$ avec de possibles inversions de positions relatives entre les deux structure. Pour la fonctionnelle PBE, l'inversion est clairement marquée avec une énergie E^{HH} plus importante pour la structure sII pour $\theta > 0.5$.

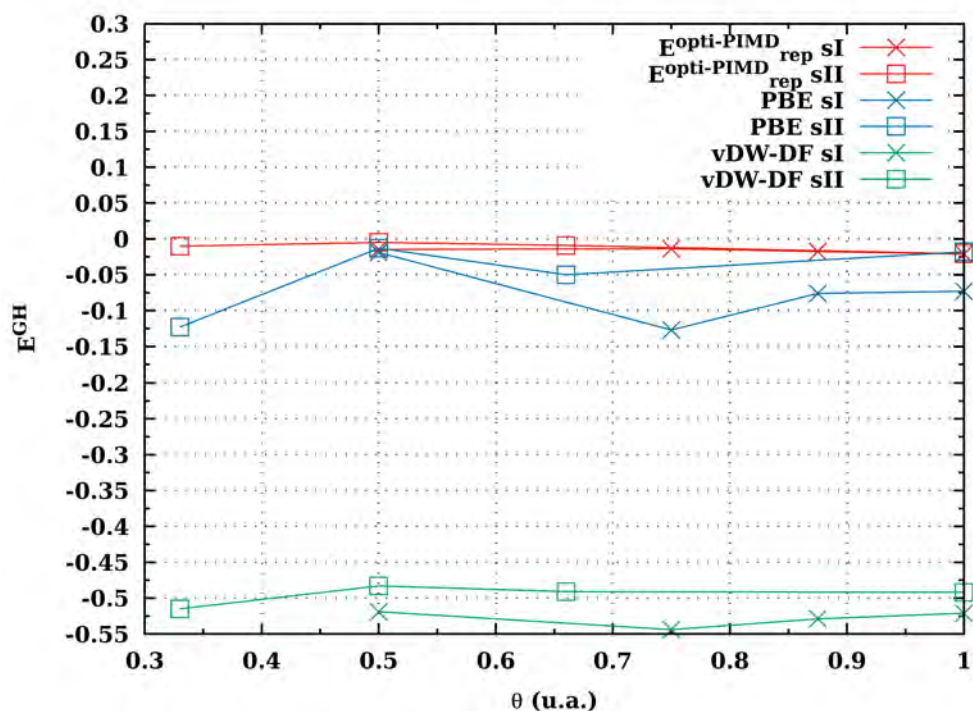


FIGURE 4.10 – E^{GH} en fonction du taux de remplissage θ en unité arbitraire avec le potentiel SCC-DFTB $E_{rep}^{opt-PIMD}$ en rouge, avec la fonctionnelle PBE en bleu et la fonctionnelle vdW-DF en vert [200], en eV/mol.

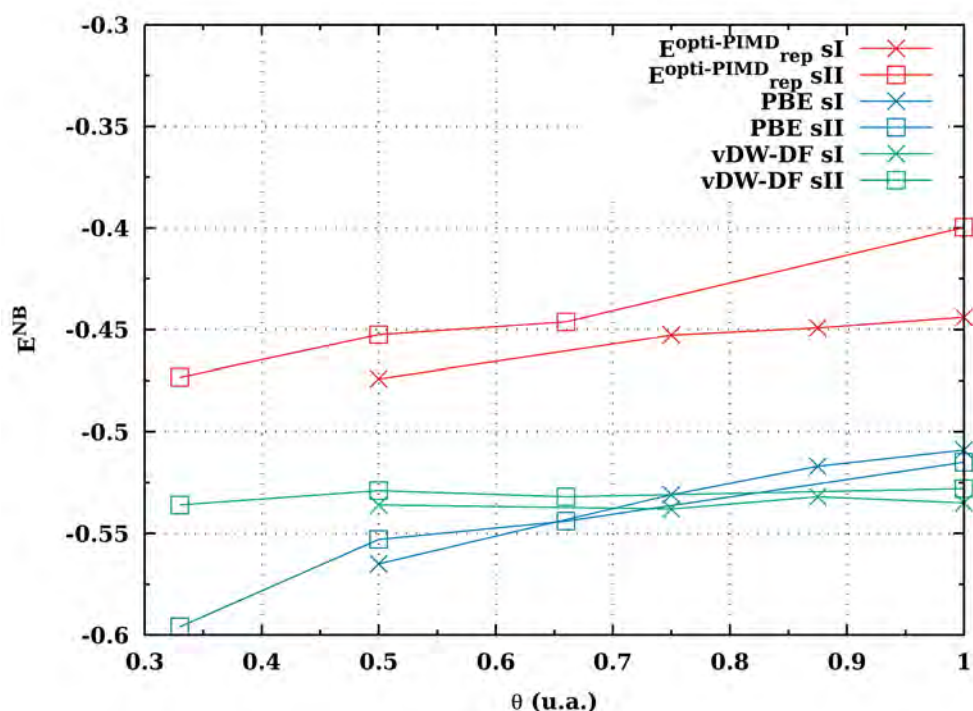


FIGURE 4.11 – E^{NB} en fonction du taux de remplissage θ en unité arbitraire avec le potentiel SCC-DFTB $E_{rep}^{opt-PIMD}$ en rouge, avec la fonctionnelle PBE en bleu et la fonctionnelle vdW-DF en vert [200], en eV/mol.

Il ressort de cette analyse énergétique des deux structures d'hydrate de CO_2 en fonction du taux de remplissage, que le potentiel $E_{rep}^{opt-PIMD}$ permet de prédire la

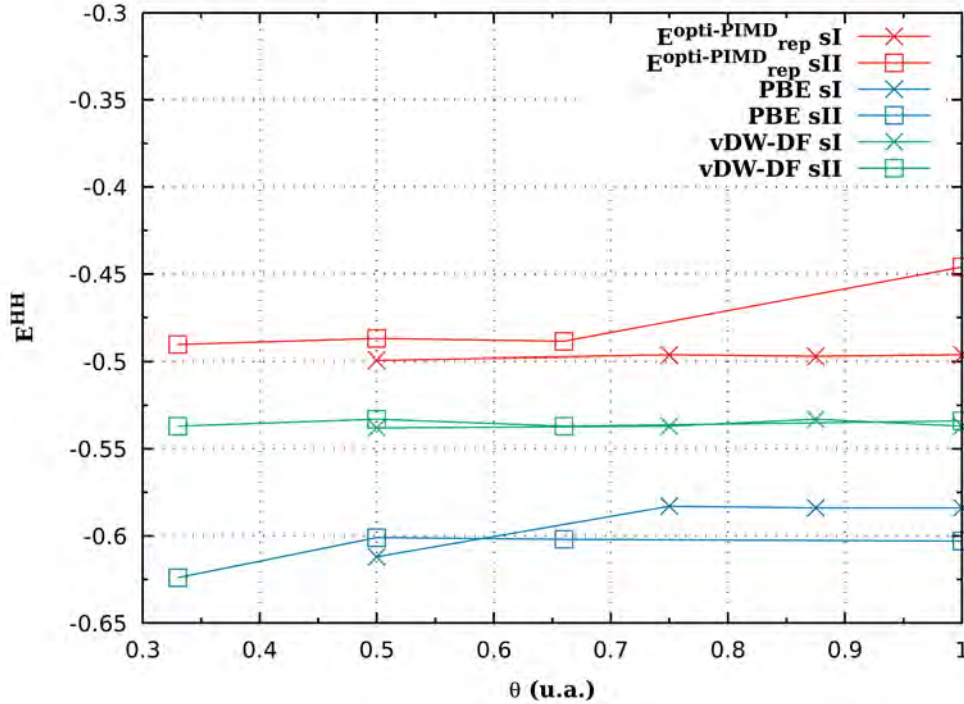


FIGURE 4.12 – E^{HH} en fonction du taux de remplissage θ en unité arbitraire avec le potentiel SCC-DFTB $E_{rep}^{opt-PIMD}$ en rouge, avec la fonctionnelle PBE en bleu et la fonctionnelle vDW-DF en vert [200], en eV/mol.

stabilité relative des structures sI et sII. En effet, d'après l'énergie de cohésion E^{NB} la structure sI est plus stable que la structure sII quel que soit le taux de remplissage. Il est également clair que la méthode SCC-DFTB avec les potentiels actuels sous-estime grandement les interactions gaz/hôtes caractérisés par l'énergie E^{GH} . Enfin, il ressort également une plus grande stabilité du réseau de molécules d'eau pour la structure sI que pour la structure sII avec une énergie E^{HH} plus grande en valeur absolue pour la structure sI que pour la structure sII.

4.3.3 Résultat pour l'hydrate de N_2

J'ai ensuite appliqué la même méthodologie que pour l'hydrate de CO_2 à l'hydrate de N_2 . Le choix de l'hydrate de N_2 a été fait pour plusieurs raisons. Premièrement l'énergie d'interaction du système $N_2@(H_2O)_{20}$ fait partie des plus élevées parmi les systèmes considérés dans la partie 4.2.2 avec les potentiels E_{rep}^{opt} et $E_{rep}^{opt-PIMD}$. Ensuite ces potentiels modifiant la description des interactions entre les atomes O et H, l'utilisation de la molécule N_2 permettra de mettre en évidence l'influence de la modification du potentiel sur l'interaction molécule invitée-structure. Enfin le cas de l'hydrate de N_2 est différent de celui du CO_2 de par la stabilité relative des structures sI et sII. En effet, l'hydrate de N_2 se forme d'abord en structure sI et se transforme en structure sII

après plusieurs jours [231, 221]. On observe expérimentalement une double occupation des LC pour cet hydrate qui a été pris en compte donnant un nombre plus important de taux de remplissage[44].

L'ensemble des taux de remplissage considérés sont reportés dans le Tableau 4.11. Pour les doubles remplissages la notation θ_{LC} est supérieure à 1 et la valeur s'obtient de la façon suivante pour la structure sI : $1+n_{LC2}/6$ et pour la structure sII : $1+n_{LC2}/8$.

$[\theta_{SC}/\theta_{LC}]$	sI			sII		
	n_{SC}	n_{LC}	n_{LC2}	n_{SC}	n_{LC}	n_{LC2}
[0/1]	0	6	0	0	8	0
[1/0]	2	0	0	16	0	0
[0.5/1]	1	6	0	8	8	0
[1/0.5]	2	3	0	16	4	0
[1/1]	2	6	0	16	8	0
[1/1.125]				16	8	1
[1/1.17]	2	6	1			
[1/1.25]				16	8	2
[1/1.33]	2	6	2			
[1/1.375]				16	8	3
[1/1.5]	2	6	3	16	8	4
[1/1.625]				16	8	5
[1/1.67]	2	6	4			
[1/1.75]				16	8	6
[1/1.83]	2	6	5			
[1/1.875]				16	8	7
[1/2]	2	6	6	16	8	8

TABLEAU 4.11 – Taux de remplissages $[\theta_{SC}/\theta_{LC}]$ étudiés pour l'hydrate de N_2 . n_{SC} , n_{LC} et n_{LC2} sont respectivement le nombre de molécules de N_2 dans les petites cages, le nombre de molécules de N_2 dans les grandes cages et le nombre de grandes cages doublement remplies.

(i) Propriétés structurales

Dans cette partie, nous étudions, avec la même méthode décrite dans la partie 4.3.2, le paramètre de maille en fonction du taux de remplissage, de la structure sI avec les potentiels E_{rep}^{opt} et $E_{rep}^{opt-PIMD}$ et de la structure sII avec le potentiel $E_{rep}^{opt-PIMD}$. Les valeurs obtenues sont reportées dans le Tableau 4.14 et les courbes de variations de l'énergie en fonction du paramètre de maille pour le taux de remplissage [1/1] sont reportées sur la Figure 4.14.

Dans le Tableau 4.12 sont reportées les paramètres de maille obtenus avec la même méthode décrite dans la partie 4.3.2 avec les potentiels E_{rep}^{opt} et $E_{rep}^{opt-PIMD}$ pour la structure sI et le potentiel $E_{rep}^{opt-PIMD}$ pour la structure sII. On remarque deux comportements différents entre les deux potentiels E_{rep}^{opt} et $E_{rep}^{opt-PIMD}$. Pour le premier, on a

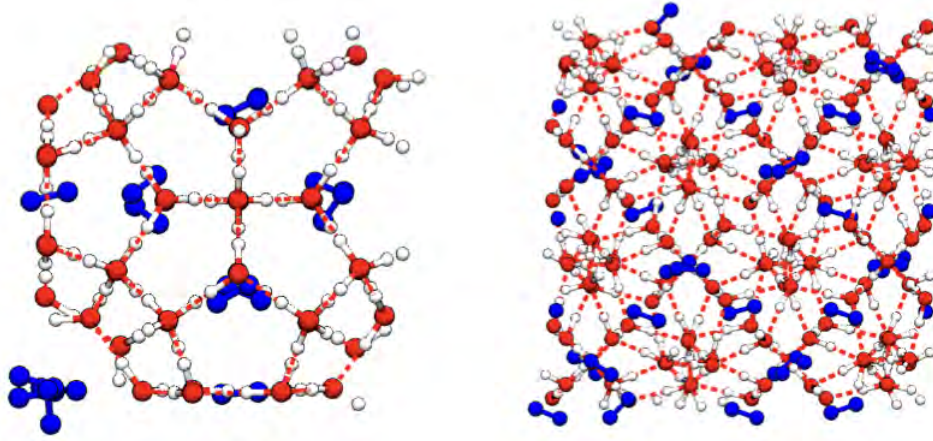


FIGURE 4.13 – Représentation schématique des structures sI (à gauche) et sII (à droite) de l’hydrate de N_2 avec un taux de remplissage de $[1/2]$ optimisées en SCC-DFTB avec le potentiel $E_{rep}^{opt-PIMD}$.

un paramètre de maille constant de 10.6 \AA jusqu’au taux de remplissage $[1/1.17]$ et qui augmente ensuite jusqu’à 10.9 \AA pour $[1/2]$. Pour le second on a un paramètre de maille constant à 11.2 \AA quelque soit le taux de remplissage. Les paramètres de maille obtenus en DFT augmentent avec le taux de remplissage et les valeurs sont différentes pour les deux fonctionnelles. Pour les deux potentiels SCC-DFTB, les valeurs des paramètres de maille sont sous-estimés pour la structure sI pour le potentiel E_{rep}^{opt} un écart de l’ordre de $1-1.5 \text{ \AA}$ comparé aux valeurs obtenues par DFT. Pour le potentiel $E_{rep}^{opt-PIMD}$ de l’ordre de $0.5-1 \text{ \AA}$.

Pour la structure sII, seul le potentiel $E_{rep}^{opt-PIMD}$ a été utilisé et il donne un paramètre de maille presque constant à 16.1 \AA avec quelques variations à 16.2 \AA pour certains double-remplissages des grandes cages. Les valeurs des paramètres de maille sont également différentes en fonction de la fonctionnelle, mais supérieures aux valeurs obtenues en SCC-DFTB avec le potentiel $E_{rep}^{opt-PIMD}$ qui est sous-estimé de l’ordre de $0.5-1 \text{ \AA}$ comparé à la fonctionnelle PBE et de $1-1.5 \text{ \AA}$ comparé à la fonctionnelle vdW-DF.

En conclusion, les potentiels SCC-DFTB $E_{rep}^{opt-PIMD}$ et E_{rep}^{opt} sous-estiment les para-

$[\theta_{SC}/\theta_{LC}]$	sI				sII		
	E_{rep}^{opt}	$E_{rep}^{opt-PIMD}$	PBE	vdW-DF	$E_{rep}^{opt-PIMD}$	PBE	vdW-DF
[0/1]	10.6	11.2	11.77	12.08	16.1	16.86	17.42
[1/0]	10.6	11.2	11.76	12.08	16.1	17.06	17.54
[0.5/1]	10.6	11.2	11.78	12.03	16.1	16.96	17.42
[1/0.5]	10.6	11.2	11.88	12.04	16.1	17.07	17.49
[1/1]	10.6	11.2	11.79	12.05	16.1	17.06	17.46
[1/1.125]					16.1	17.11	17.46
[1/1.17]	10.6	11.2	12.0	12.2			
[1/1.25]					16.2	17.11	17.49
[1/1.33]	10.7	11.2	12.0	12.19			
[1/1.375]					16.1	17.13	17.45
[1/1.5]	10.8	11.2	12.15	12.23	16.1	17.14	17.48
[1/1.625]					16.1	17.22	17.47
[1/1.67]	10.8	11.2	12.13	12.25			
[1/1.75]					16.2	17.19	17.50
[1/1.83]	10.8	11.2	12.19	12.30			
[1/1.875]					16.2	17.22	17.52
[1/2]	10.9	11.2	12.4	12.34	16.1	17.26	17.49

TABLEAU 4.12 – Paramètre de maille des structures sI et sII avec les potentiels SCC-DFTB E_{rep}^{opt} et $E_{rep}^{opt-PIMD}$ pour la structure sI et $E_{rep}^{opt-PIMD}$ pour la structure sII en fonction du taux de remplissage, comparés avec les valeurs obtenues par DFT dans le travail de Metais *et al.* [201]

mètres de maille comparé aux fonctionnelles DFT quelque soit le taux de remplissage.

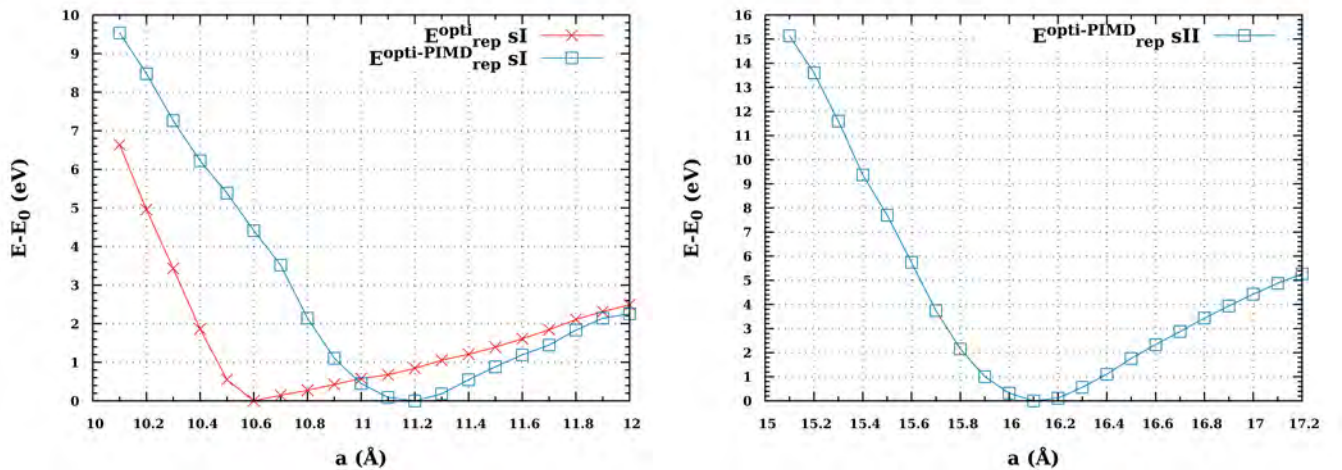


FIGURE 4.14 – Différence d'énergie $E-E_0$ en fonction du paramètre de maille, obtenue avec les potentiels E_{rep}^{opt} (rouge) et $E_{rep}^{opt-PIMD}$ (bleu) pour l'hydrate de N_2 , en structure sI à gauche et sII à droite. Le taux de remplissage est de [1/1] et la différence d'énergie est donnée en eV.

(ii) Propriétés énergétiques

La même méthodologie que pour l'hydrate de CO_2 a été employée pour l'étude énergétique de l'hydrate de N_2 . Les énergies E^{GH} , E^{NB} et E^{HH} ont été calculées pour les différents taux de remplissage reportés dans le Tableau 4.11. Les trois énergies obtenues avec le potentiel $E_{rep}^{opt-PIMD}$ pour les structures sI et sII sont reportées en fonction du remplissage des grandes cages θ_{LC} sur les Figures 4.15, 4.16 et 4.17, et comparées aux valeurs obtenues avec les fonctionnelles PBE et vdW-DF [200]. Pour tous les taux de remplissages, $\theta_{SC}=1$. L'intégralité des valeurs E^{GH} , E^{NB} et E^{HH} calculées pour tous les taux de remplissages sont reportées en annexes dans les Tableaux B.1, B.2 et B.3.

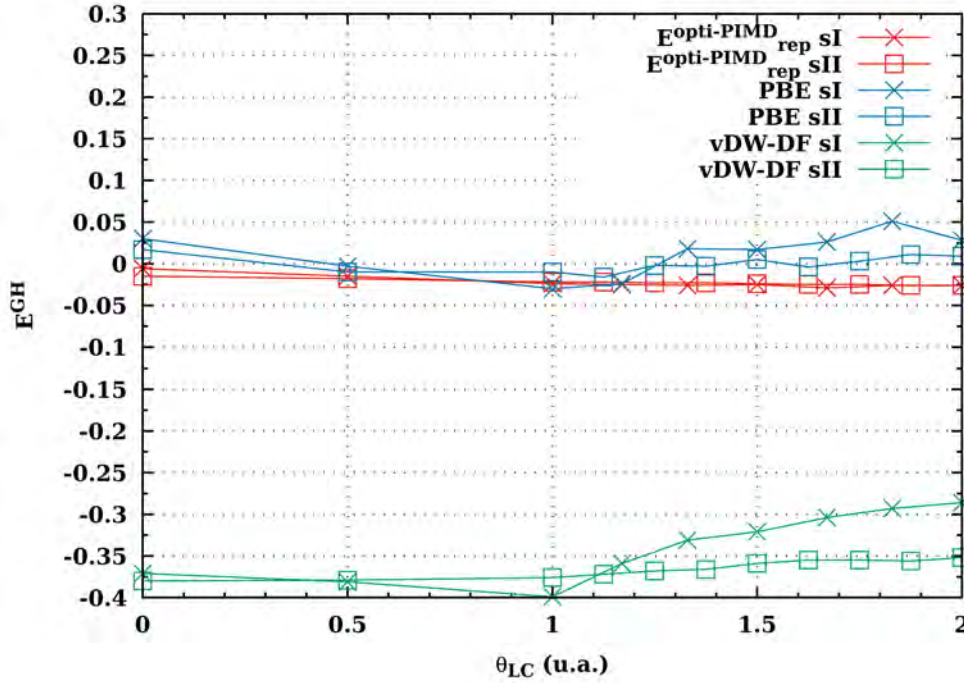


FIGURE 4.15 – E^{GH} pour l'hydrate de N_2 en fonction du taux de remplissage θ_{LC} avec le potentiel SCC-DFTB $E_{rep}^{opt-PIMD}$ en rouge, avec la fonctionnelle PBE en bleu et la fonctionnelle vdW-DF en vert [201], en eV/mol.

L'énergie hôte-invitée représentée par l'énergie E^{GH} reportée sur la Figure 4.15, on remarque avec le potentiel $E_{rep}^{opt-PIMD}$ que quelque soit le taux de remplissage θ_{LC} des grandes cages, l'énergie est faiblement négative. Elle est également comparable pour les deux structures et ne permet pas de conclure à une préférence entre les deux. Plus précisément, d'après le Tableau B.1, en suivant l'augmentation du taux de remplissage des grandes cages (LC), l'énergie E^{GH} est la plus faible pour le taux [1/0] et augmente jusqu'à [1/1] puis est presque stable avec les doubles occupations pour la structure sI. A taux d'occupation égal, la structure sII donne une énergie E^{GH} plus importante pour les

faibles taux d'occupation, et des valeurs similaires pour $\theta_{LC} > 1$. L'énergie E^{GH} obtenue par DFT avec les fonctionnelles PBE et vdW-DF donnent des valeurs très différentes, avec la fonctionnelle PBE, l'énergie E^{GH} est globalement supérieure à 0 avec quelques valeurs négatives, ce qui traduirait une déstabilisation des molécules de N_2 dans la structure, alors que pour la fonctionnelle vdW-DF, les valeurs sont bien plus négatives que les méthodes décrites précédemment. On distingue également deux régimes, avec un manque de préférence entre les structures pour des taux de remplissages $\theta_{LC} < 1$ et une préférence pour la structure sII après. Pour cette énergie, on obtient donc une sous-estimation avec la méthode SCC-DFTB et l'utilisation du potentiel $E_{rep}^{opt-PIMD}$ comparé aux résultats obtenus avec la fonctionnelle vdW-DF.

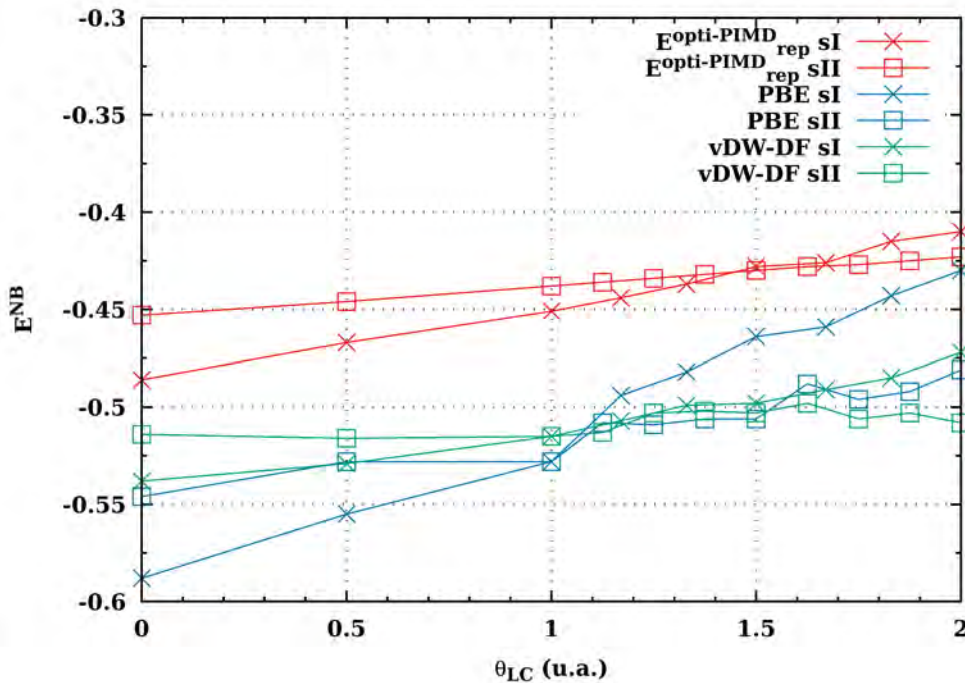


FIGURE 4.16 – E^{NB} pour l'hydrate de N_2 en fonction du taux de remplissage θ_{LC} en unité arbitraire avec le potentiel SCC-DFTB $E_{rep}^{opt-PIMD}$ en rouge, avec la fonctionnelle PBE en bleu et la fonctionnelle vdW-DF en vert [201], en eV/mol.

Sur la Figure 4.16 sont reportées les énergies E^{NB} pour les deux structures obtenues en DFT avec les fonctionnelles PBE et vdW-DF, ainsi qu'en SCC-DFTB avec le potentiel $E_{rep}^{opt-PIMD}$ en fonction du taux de remplissage des grandes cages LC (θ_{LC}). On remarque pour cette énergie obtenue avec le potentiel SCC-DFTB $E_{rep}^{opt-PIMD}$ trois régions distinctes, une avec un taux de remplissage $\theta_{LC} < 1.33$ où l'énergie E^{NB} est la plus importante pour la structure sI, puis des valeurs très proches entre 1.33 et 1.5 et enfin la dernière région où l'énergie est la plus importante pour la structure sII avec $\theta_{LC} > 1.5$. Le détail des valeurs est reporté en annexes dans le tableau B.2. De plus pour les

deux structures les valeurs sont comprises entre -0.486 et -0.410 eV/mol. Ces valeurs sont proches des valeurs obtenues en DFT [201] avec des valeurs comprises entre -0.588 et -0.430 eV/mol en structure sI pour la fonctionnelle PBE et un intervalle de -0.538 et -0.472 eV/mol en structure sII. Enfin pour les tendances avec ces fonctionnelles, on note une énergie plus importante pour la structure sI avec un taux de remplissage des grandes cages inférieur à 1 et l'inverse au delà. Le potentiel $E_{rep}^{opt-PIMD}$ permet donc de reproduire la tendance de stabilité relative entre les structures sI et sII, avec une structure sI favorisée à faible taux de remplissage des grandes cages et une structure sII favorisée pour un taux de remplissage des grandes cages supérieur à 1.5.

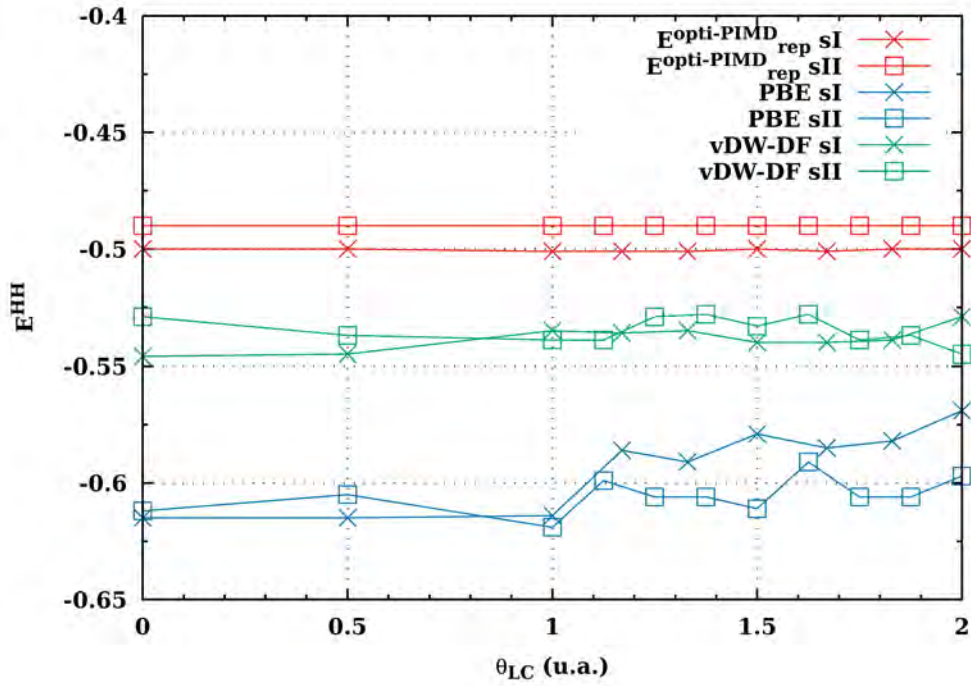


FIGURE 4.17 – E^{HH} en fonction du taux de remplissage θ_{LC} en unité arbitraire avec le potentiel SCC-DFTB $E_{rep}^{opt-PIMD}$ en rouge, avec la fonctionnelle PBE en bleu et la fonctionnelle vdW-DF en vert [201], en eV/mol.

Sur la Figure 4.17 sont reportées les énergies E^{HH} en fonction du taux de remplissage des grandes cages LC avec les mêmes méthodes que sur les précédentes figures. On remarque pour le potentiel $E^{opt-PIMD}$ des valeurs constantes pour les deux structures sI et sII quel que soit le taux de remplissage θ_{LC} avec une énergie plus importante pour la structure sI que pour la structure sII. Les deux structures donnent respectivement les valeurs -0.500 et -0.490 eV/mol. Ces valeurs sont légèrement inférieures aux valeurs obtenues par DFT [201]. L'énergie la plus importante est obtenue avec la fonctionnelle PBE et on distingue deux régimes identiques à l'énergie E^{NB} , alors que pour la fonctionnelle vdW-DF, on ne peut pas distinguer de préférence entre les deux structures.

Pour conclure, la méthode SCC-DFTB avec le potentiel $E_{rep}^{opt-PIMD}$ permet d'obtenir pour l'hydrate de N_2 , une énergie de cohésion proche des valeurs obtenues en DFT avec les fonctionnelles PBE et vdW-DF et même de reproduire la tendance de cet hydrate à préférer la structure sII avec un taux de remplissage des grandes cages élevé (>1.5) alors que la structure sI est préférée pour les faibles taux de remplissage. Cependant, ce potentiel sous-estime l'énergie E^{GH} qui décrit l'énergie d'interaction hôte-invité et doit grâce aux interactions faibles de type dispersion stabiliser la structure. La prise en compte de la dispersion est visible entre les deux méthodes PBE et vdW-DF. Cependant l'énergie E^{GH} même faible reste stabilisante, ce qui n'est pas le cas avec la fonctionnelle PBE. Enfin, l'énergie d'interaction de la sous-structure du réseau d'eau caractérisée par E^{HH} donne une structure vide sI plus stable que la structure sII.

4.3.4 Conclusion

Pour conclure cette partie sur les propriétés structurales et énergétiques des hydrates de CO_2 et N_2 en fonction du taux de remplissage et de la structure, le potentiel $E_{rep}^{opt-PIMD}$ est le plus adapté. Il prédit cependant des paramètres de mailles sous-estimés ainsi qu'une sous-estimation globale des interactions hôte-invité caractérisée par l'énergie E^{GH} , comparé aux résultats obtenus par la fonctionnelle vdW-DF. Cependant ces résultats sont meilleurs que pour la fonctionnelle PBE. En revanche en ce qui concerne les énergies E^{HH} et E^{NB} elles sont du bon ordre de grandeur et permettent dans le cas du CO_2 de mettre en évidence une plus grande stabilisation de la structure du réseau de molécules d'eau dans la structure sI comparé à la structure sII et une structure sI plus stable que la structure sII. Pour l'hydrate de N_2 on retrouve une stabilisation plus importante du réseau de molécules d'eau en structure sI quel que soit le taux de remplissage mais on distingue une inversion de la structure la plus stable avec le taux de remplissage des grandes cages qui augmente ($\theta_{LC} > 1.5$). Cette inversion de stabilité des structures sI et sII est également visible avec les fonctionnelles PBE et vdW-DF mais pour un taux différent (>1) [201].

4.4 Propriétés dynamiques

Pour les dynamiques moléculaires, les conditions ont également été utilisées, avec un thermostat de type chaîne de 5 Nose-Hoover [179, 127, 208] avec une fréquence de

800 cm^{-1} et un pas de temps de 0.5 fs, pour une durée totale de 50 ps. Á la suite de ces dynamiques moléculaires, des RDF ont été calculées pour observer l'influence de la température et le taux de remplissage sur la stabilité des hydrates.

$$\langle |x(t) - x_0|^2 \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |x^{(i)}(t) - x^{(i)}(0)|^2 \quad (4.9)$$

Le MSD a également été calculé d'après l'équation 4.9 et tracé, ainsi que la barrière d'énergie pour la diffusion des molécules hôtes à travers les faces des différentes cages. Pour la diffusion, des molécules à travers les faces, un calcul d'énergie sans optimisation a été utilisé en déplaçant la molécule du centre vers le centre de la face avec un pas de 0.1 Å.

4.4.1 Résultats pour l'hydrate de CO_2

Cette partie traite des résultats obtenus à l'issue des simulations de MD des hydrates de CO_2 en structures sI et sII pour les taux de remplissages suivants : [0/1], [0.5/0.5], [0.5/1] et [1/1]. La position initiale correspond à la configuration optimisée de plus basse énergie obtenue d'après la partie précédente sur les mailles complètes. Les simulations sont réalisées dans l'ensemble NVT dans les mêmes conditions que pour l'eau liquide (section 3.2.3), afin de mettre en évidence la déstructuration des hydrates en fonction du taux de remplissage, de la structure sI ou sII et de la température par l'analyse (i) des fonctions de distribution radiales (ii) des barrières de diffusions statiques et (iii) des MSD.

(i) Fonctions de distribution radiales

Les fonctions de distribution radiales étudiées sont les RDFs O-O et O-H pour caractériser la structure hôte des molécules d'eau et transiter vers une structure proche de l'eau liquide après déstructuration et les RDFs C-O et C-C pour caractériser la diffusion dans la structure et la dynamique des molécules de CO_2 . Dans toute cette partie, les atomes d'oxygène provenant des molécules d'eau et des molécules de CO_2 seront différenciés, et seuls ceux provenant des molécules d'eau seront considérés. Seules les RDFs pour le taux de remplissage [1/1] pour les deux structures sont reportées ici sur la Figure 4.18 pour la structure sI et la Figure 4.19 pour la structure sII. Les RDFs pour les taux de remplissages [0/1], [0.5/0.5] et [0.5/1] sont reportées en annexes.

Structure sI : Les RDFs reportées sur la Figure 4.18 correspondent à celles obtenues pour la structure sI avec le taux de remplissage [1/1] pour 4 températures allant de

300K à 330K par pas de 10K. A 300K, on observe une structure marquée pour les courbes $g_{OO}(r)$ et $g_{OH}(r)$. En effet pour $g_{OO}(r)$ nous avons une première bande comprise entre 2.4 Å et 3 Å avec un maximum atteint pour 2.6 Å avec une hauteur de 6.5. Cette bande est suivie par un creux entre 3 et 3.5 Å avec des valeurs égales ou très proches de 0. Puis une nouvelle bande allant de 3.5 Å à 5 Å avec le maximum atteint à 4.2 Å d'une hauteur de 2.5. La position de la première bande sur cette courbe est cohérente avec les calculs des distances O-O effectués sur les cages 5^{12} en statique (voir Tableau 4.1) avec 2.63 Å de distance moyenne minimale entre 2 atomes d'oxygènes. Pour $g_{OH}(r)$, on observe deux bandes à courte distance avec une première centrée autour de 1 Å qui correspond à la distance O-H intramoléculaire, suivi d'une seconde bande comprise entre 1.40 Å et 2 Å avec un maximum atteint à 1.60 Å d'une hauteur de 4. Cette seconde bande est cohérente avec la valeur moyenne intermoléculaire O-H reportée dans le Tableau 4.1. Les deux bandes sont suivies d'un creux entre 2 Å et 2.7 Å. La bande suivante commence à 2.7 Å avec deux maxima et un minimum locaux. Le premier maximum est atteint à 3.1 Å d'une hauteur de 2.1 Å. Le minimum est situé à 4.3 Å d'une valeur de 0.5. Enfin le dernier maximum se situe à 4.9 Å avec une hauteur de 1.25. Concernant $g_{CO}(r)$, on remarque uniquement une bande comprise entre 2.8 Å et 5 Å avec le maximum atteint pour 3.8 Å d'une hauteur de 3.6. Cette position de la bande correspond au rayon moyen des cages et la largeur de la bande est caractéristique du mouvement des molécules de CO_2 à l'intérieur des cages. Enfin $g_{CC}(r)$ présente uniquement un début de bande après 5 Å. Ceci correspond à la distance moyenne entre deux molécules de CO_2 dans des cages voisines. Les distances supérieures à la moitié du paramètre de maille ne sont pas considérées pour éviter le double comptage. En augmentant la température à 310K, on observe de légères modifications comme la diminution de la hauteur des maxima des bandes pour $g_{OO}(r)$, $g_{OH}(r)$ et $g_{CO}(r)$. Le même phénomène se retrouve à 320K et en passant à 330K, la structure présente sur les quatre RDFs disparaît. En effet, sur la courbe $g_{OO}(r)$ on observe une disparition des creux et une diminution importante de la hauteur des maxima, pour donner un maximum de 2.6 à 2.7 Å, suivi d'un minimum de 0.7 à 3.4 Å, une augmentation jusqu'à 1.1 à 4.2 Å et diminue à 0.8 à 5 Å. Sur la courbe $g_{OH}(r)$ on remarque deux minima locaux à 1.6 Å et 1.8 Å de hauteurs 1.1 et 1.05 respectivement. Suivi d'un minimum à 2.5 Å de hauteur 0.25 et un dernier maximum à 3.1 Å de hauteur 1.6. Ces deux courbes sont caractéristiques de l'eau liquide. Sur la courbe $g_{CO}(r)$ à 330K, la bande commence à 2.1 Å et le creux à 5 Å augmente jusqu'à 0.7, enfin le maximum diminue de 3.6 à 1.8. Sur la courbe $g_{CC}(r)$, à 330K, le début de la bande commence à 2.5 Å et on observe

l'apparition d'un maximum local à 3.75 Å d'une hauteur de 1.2.

La Figure 4.18 permet de mettre en évidence la déstructuration de la structure sI avec un taux de remplissage de [1/1] qui intervient entre 320 et 330K, avec des courbes $g_{OO}(r)$ et $g_{OH}(r)$ qui tendent vers des courbes caractéristiques de l'eau liquide et des courbes $g_{CO}(r)$ et $g_{CC}(r)$ qui relatent une plus grande mobilité des molécules de CO_2 . Cette déstructuration est visible également pour les taux de remplissages [0/1], [0.5/0.5] et [0.5/1] sur les Figures B.1, B.2 et B.3 en annexes. Cependant certaines différences sont à noter. Premièrement, on retrouve pour ces 3 taux de remplissages un premier maximum sur les courbes $g_{OO}(r)$ supérieur de 0.5 comparé à la hauteur du pic constaté pour le taux de remplissage [1/1]. Dans un second temps, pour les taux de remplissages [0/1] et [0.5/0.5] on observe pour les courbes $g_{OO}(r)$ et $g_{OH}(r)$, à 300K et 310K respectivement, une transition lente de la structure d'hydrate vers l'eau liquide avec des courbes trop structurées pour être caractéristiques de l'eau liquide et pas assez structurées pour être caractéristiques des hydrates. Tandis que à 290K pour [0/1] et 300K pour [0.5/0.5] la structure de l'hydrate est clairement identifiée, les températures de déstructuration sont donc comprises entre 290 et 300K pour le taux de remplissage [0/1] et entre 300 et 310K pour le taux de remplissage [0.5/0.5]. Enfin pour le taux de remplissage [0.5/1], on observe la structure caractéristique des hydrates à 300K et 320K, mais une structure proche de l'eau liquide pour 310K et 330K. La température de déstructuration est donc comprise entre 300K et 320K.

Pour ces 4 taux de remplissages on remarque un changement de la température de déstructuration, la plus basse est pour le taux de remplissage [0/1], puis suit [0.5/0.5] et enfin [1/1]. Pour le taux de remplissage [0.5/1], la température se situe entre [0.5/0.5] et [1/1] mais est moins précise. Elles se situent toutes entre 290 K et 330 K mais sans indication de pression. Ces températures sont supérieures à celle obtenue par CVFF par Liu *et al.* [167] qui apparaît à 270 K à 30 MPa. Expérimentalement, à 30 MPa la température d'équilibre du système hydrate de CO_2 - liquide CO_2/H_2O est de 285K. D'après la partie d'analyse d'énergie potentielle, l'énergie du réseau E^{HH} ne varie presque pas avec le taux de remplissage, E^{NB} est la plus importante pour [0.5/0.5] et diminue jusqu'au taux de remplissage [1/1] en passant par [0/1] et [0.5/1] qui sont similaires et semblent donc décorrélés de l'évolution de la température de perte de structure. En revanche E^{GH} la plus importante est pour le taux de remplissage [1/1] et diminue jusqu'à [0.5/0.5] et [0/1] qui sont égales, en passant par [0.5/1]. Cette tendance semble suivre l'évolution des températures.

Structure sII : les RDFs reportées sur la Figure 4.19 correspondent à celles obtenues

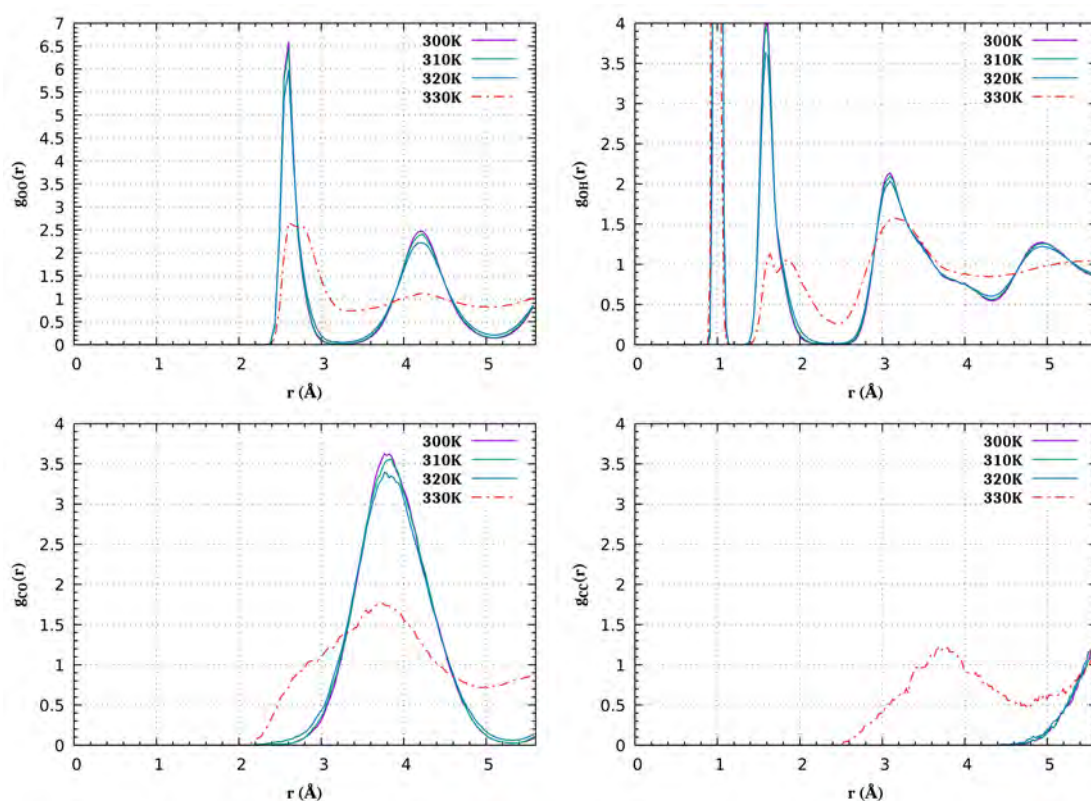


FIGURE 4.18 – Fonctions de distribution radiale O-O (en haut à gauche), O-H (en haut à droite), C-O (en bas à gauche) et C-C (en bas à droite) de l'hydrate de CO_2 en structure sI avec un taux de remplissage de [1/1] à différentes températures (300 K, 310 K, 320 K et 330 K). Ici les atomes d'oxygène sont ceux des molécules d'eau.

pour la structure sII avec le taux de remplissage [1/1] pour 4 températures : 260K, 270K, 280K et 300K. A 260K, on remarque pour les courbes $g_{OO}(r)$ et $g_{OH}(r)$ une structure proche de la structure sI sur la position des bandes, des maxima et des minima. En revanche les valeurs des minima et maxima sont sous-estimés. On retrouve sur la courbe $g_{OO}(r)$, un enchaînement de trois maxima et minima. Le premier maximum est situé à 2.6 Å d'une hauteur de 4.9, suivi d'un minimum à 3.3 Å. Le second maximum est situé à 4.3 Å d'une hauteur de 1.8 et le second minimum à 5.2 Å. Le troisième maximum est situé à 6.2 Å d'une hauteur de 1.6 suivi du dernier minimum à 7.4 Å. Sur la courbe $g_{OH}(r)$ on retrouve la bande caractérisant la distance intramoléculaire centrée autour de 1 Å, puis la bande caractérisant la distance intermoléculaire avec un maximum en 1.6 Å d'une hauteur de 3. Cette bande est suivie d'un creux à 2.4 Å puis d'une autre bande avec un maximum à 3.1 Å d'une hauteur de 1.9 et un minimum à 4.3 Å. Pour la courbe $g_{CO}(r)$ on remarque une bande qui commence à 2.4 Å, suivie d'un maximum à 3.8 Å d'une hauteur de 3, d'un minimum à 5.4 Å et un maximum local d'une hauteur de 1.2 à 6.4 Å. Enfin pour la courbe $g_{CC}(r)$, qui caractérise la distance entre deux molécules de CO_2 dans des cages voisines, on a une seule bande qui

commence à 4.2 Å avec un plateau autour de 6 Å d'une hauteur de 2.25. Les distances maximales considérées pour les RDFs de la structure sII sont supérieures à celles de la structure sI à cause de la différence de paramètre de maille. A 270 et 280K, on remarque une diminution des maxima et une augmentation des minima sur les 4 courbes $g_{OO}(r)$, $g_{OH}(r)$, $g_{CO}(r)$ et $g_{CC}(r)$, mais conserve tout de même une structure proche de celle présente à 260K. En revanche en passant à 300K, on a une perte de structure totale avec les courbes $g_{OO}(r)$ et $g_{OH}(r)$ qui tendent vers celles de l'eau liquide. Pour la courbe $g_{CO}(r)$, on a un élargissement de la bande qui s'accompagne d'une diminution du maximum à 3.8 Å de 3 à 1.8 et une augmentation du creux à 5 Å à 0.7. Ceci traduit une plus grande mobilité relative des molécules de H_2O par rapport à celles de CO_2 . Enfin la courbe $g_{CC}(r)$ subit le même type de changement avec un élargissement de la bande avec un premier maximum à 3.6 Å d'une hauteur de 1.1 et une diminution du plateau centré autour de 6.25 Å de 2.25 à 1.4 ce qui traduit un plus grand mouvement relatif des molécules de CO_2 les unes par rapport aux autres et donc possiblement la diffusion des molécules de CO_2 dans le système.

Les RDFs reportées sur la Figure 4.19 permettent de mettre en évidence la déstructuration de l'hydrate de CO_2 en structure sII pour le taux de remplissage [1/1] qui intervient entre 280 et 300K, avec des courbes $g_{OO}(r)$ et $g_{OH}(r)$ qui tendent vers celles de l'eau liquide et des courbes $g_{CO}(r)$ et $g_{CC}(r)$ qui traduisent une plus grande mobilité des molécules de CO_2 dans le système. Cette déstructuration est également visible pour les taux de remplissages [0/1], [0.5/0.5] et [0.5/1] sur les Figures B.4, B.5 et B.6 en annexes. Contrairement à la structure sI et sII il y a peu de différences sur la forme des courbes pour les différents taux de remplissage. Pour le taux [0/1] la déstructuration se produit entre 280 et 290K, pour [0.5/0.5] elle se produit entre 270 et 280K et enfin pour [0.5/1] entre 270 et 280K.

Pour ces 4 taux de remplissage, et de la même façon que pour la structure sI, on remarque une variation de la température de déstructuration de l'hydrate de CO_2 avec le taux de remplissage. La température de perte de structure la plus basse est obtenue pour les taux de remplissages [0.5/0.5] et [0.5/1], puis augmente avec par le taux remplissage [0/1] et enfin [1/1], dans la mesure où sa température est supérieure ou égale. Cependant cette évolution ne semble pas suivre les tendances des énergies calculées dans les tables 4.7, 4.9 et 4.8. En effet, l'énergie E_{NB} est la plus importante pour le taux de remplissage [0/1] et diminue avec [0.5/0.5], [0.5/1] et [1/1]. L'énergie E_{HH} est la plus importante pour [0/1] également et diminue pour [0.5/1], puis [0.5/0.5] et enfin [1/1]. Enfin pour l'énergie E_{GH} les valeurs sont très faibles et sont égales pour

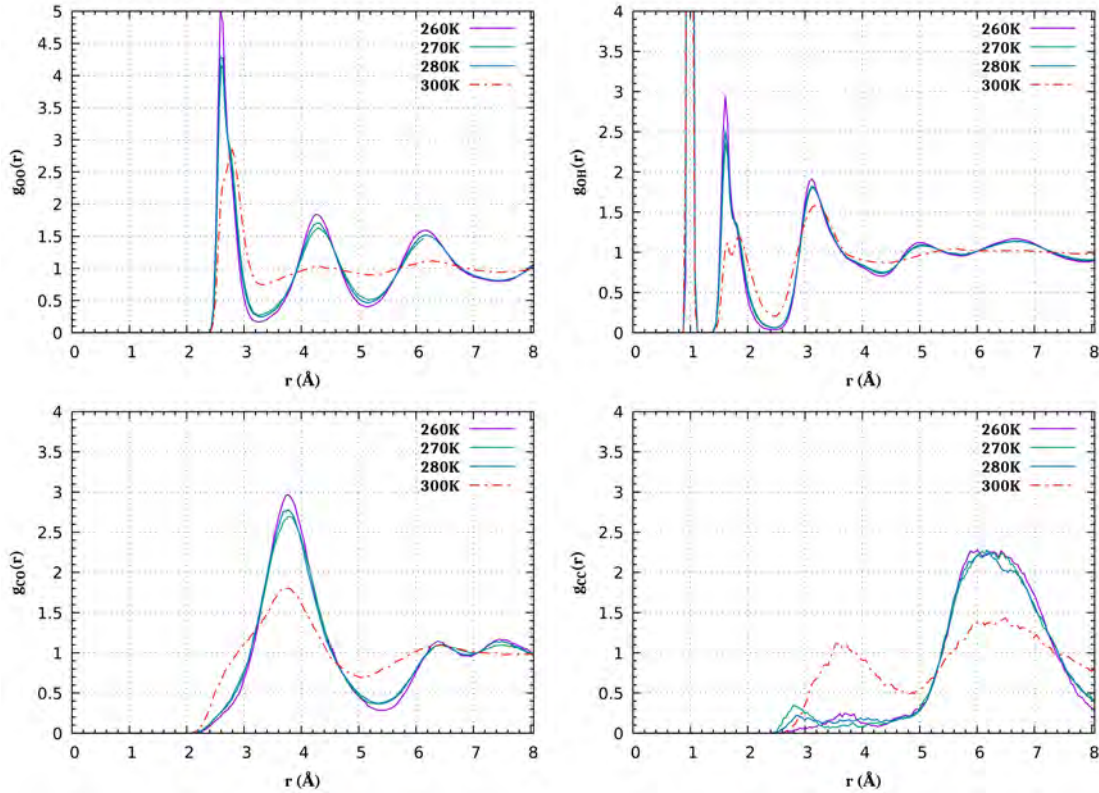


FIGURE 4.19 – Fonctions de distribution radiale O-O (en haut à gauche), O-H (en haut à droite), C-O (en bas à gauche) et C-C(en bas à droite) de l'hydrate de CO_2 en structure sII avec un taux de remplissage de [1/1] à différentes températures (300 K, 310 K, 320 K et 330 K). Ici les atomes d'oxygène sont ceux des molécules d'eau.

les taux de remplissages [0/1], [0.5/1] et [1/1]. Puis diminue pour [0.5/0.5].

$[\theta_{SC}/\theta_{LC}]$	sI	sII
[0.5/0.5]	300-310	270-280
[0/1]	290-300	280-290
[0.5/1]	300-320	270-280
[1/1]	320-330	280-300

TABLEAU 4.13 – Température de déstructuration de l'hydrate de CO_2 en K en fonction du taux de remplissage pour les structures sI et sII.

Le tableau 4.13 regroupe les températures de déstructuration en fonction du taux de remplissage pour les structures sI et sII. Ce tableau permet de constater que quel que soit le taux de remplissage considéré, la température de déstructuration de la structure sI est systématiquement supérieure à celle de la structure sII, ce qui est cohérent avec la stabilité relative de la structure sI par rapport à la structure sII, mais peut également s'expliquer par la meilleure stabilité du réseau de molécules H_2O de la structure sI par rapport à la structure sII. Enfin, la température d'équilibre du système hydrate de CO_2 et mélange liquide H_2O-CO_2 est de 285K à 30MPa [3]. **Les valeurs obtenues pour la structure sI, sont donc surestimées de quelques Kelvins et la différence peut**

s'expliquer par l'absence de contrôle sur la pression ou écarts inhérents à la méthode SCC-DFTB.

(ii) Diffusion

Dans la partie précédente, nous avons vu comment l'augmentation de la température s'accompagnait d'une déstructuration pour les hydrates de gaz, en fonction de la structure et du taux de remplissage. En regardant plus en détails, il est possible d'obtenir des informations sur le mécanisme de déstructuration des hydrates. En effet deux voies distinctes sont envisageables pour le mécanisme de déstructuration. Le premier est une destruction de la structure hôte puis une diffusion des molécules de CO_2 , alors que la seconde repose dans un premier temps sur la diffusion des molécules de CO_2 d'une cage à une autre, avant la destruction de la structure hôte. Dans le travail de Liu *et al.*[167] ils concluent avec la méthode CVFF au mécanisme de dissociation commençant par la dégradation de la structure hôte. Pour conclure à ce mécanisme de déstructuration, deux approches sont utilisées. Dans un premier temps des calculs statiques sont réalisés afin d'estimer l'énergie d'une liaison hydrogène sur une cage donnée, ce qui permettra d'obtenir un ordre de grandeur de l'énergie nécessaire pour retirer une molécule d'eau de la structure de la cage étudiée en la multipliant par 4 (une molécule d'eau possède 4 liaisons hydrogène dans la structure des hydrates). Cette énergie est comparée à la barrière d'énergie de diffusion du CO_2 à travers les faces des cages. Cette comparaison permet d'indiquer quel événement est susceptible de se produire avant l'autre : diffusion du CO_2 ou perte d'une molécule d'eau sur la structure ce qui correspond à l'introduction d'un défaut dans le réseau de molécules d'eau. Dans un second temps, le mécanisme envisagé par les calculs statiques comparé aux données obtenues par des calculs dynamiques sur le déplacement des molécules pour différentes températures (MSD).

cage	E_{HBE}	$E_{défaut}$	$E_{diffusion-penta}$	$E_{diffusion-hexa}$
sc (5^{12})	0.209	0.836	3.14	
lc sI ($5^{12}6^2$)	0.212	0.848	14.1	1.76
lc sII ($5^{12}6^4$)	0.217	0.868	9.77	2.83

TABLEAU 4.14 – Comparaison des énergies de liaison hydrogène des différentes cages E_{HBE} , $E_{défaut}$ avec les barrières d'énergies pour la diffusion des molécules de CO_2 à travers les différentes faces (pentagonales et hexagonales) des différentes cages en eV.

Dans le tableau 4.14 sont regroupées les différentes données énergétiques relatives à l'étude statique du mécanisme de déstructuration. A l'intérieur du tableau sont reportées les énergies $E_{défaut}$, $E_{diffusion-penta}$ et $E_{diffusion-hexa}$ pour les trois types de cages

présents dans les structures sI et sII des hydrates de CO_2 . L'énergie $E_{défaut}$ correspond à l'énergie nécessaire pour introduire un défaut dans la structure d'eau/enlever une molécule d'eau de la structure et correspond à 4 fois l'énergie E_{HBE} définie par l'équation 4.3. Les énergies $E_{diffusion-penta}$ et $E_{diffusion-hexa}$ qui représentent, respectivement, les barrières d'énergie pour la diffusion du CO_2 à travers les faces pentagonales et hexagonales (lorsque existantes) des différentes cages (voir Figure 4.20). Dans notre cas, l'énergie de liaison hydrogène moyenne pour les cages 5^{12} , $5^{12}6^2$ et $5^{12}6^4$ est respectivement de 0.209 eV, 0.212 eV et 0.217 eV. Ce qui est en accord avec les énergies obtenues par CVFF et B97D avec des valeurs respectives de 0.21 et 0.29 pour la cage 5^{12} et 0.19 et 0.27 pour la cage $5^{12}6^2$. Par conséquent, afin de créer un défaut dans la structure d'eau, il faut une énergie au moins égale à $E_{défaut}$ pour chaque cage, ce qui correspond à 0.836 eV, 0.848 eV et 0.868 eV pour les 3 cages considérées dans cette partie.

En comparaison les barrières d'énergies reportées dans le tableau 4.14 sont plus importantes que l'énergie $E_{défaut}$ pour une même cage. On obtient 3.14 eV pour la cage 5^{12} ce qui est près de quatre fois plus important que l'énergie $E_{défaut}$ correspondante. En ce qui concerne les cages comportant des faces hexagonales et pentagonales on observe une barrière plus faible pour les faces hexagonales que pour les faces pentagonales. Il est à noter toutefois que l'orientation des molécules de CO_2 influe fortement sur la barrière d'énergie et que dans le cas présent, l'orientation de la molécule de CO_2 a été conservée à partir de la géométrie optimisée du système CO_2 +cage. Une meilleure orientation pourrait être possible faisant varier ainsi la valeur de la barrière, mais l'ordre de grandeur de la barrière est suffisant. Pour la face hexagonale de la cage $5^{12}6^2$ on obtient 1.76 eV et pour la cage $5^{12}6^4$ on obtient 2.83 eV. Ces valeurs sont du même ordre de grandeur, bien qu'inférieures aux valeurs obtenues par Liu *et al.* [167] avec la méthode CVFF qui donne 4.27 eV pour la cage 5^{12} et 4.94 eV pour la face hexagonale de la cage $5^{12}6^2$. Ceci peut s'expliquer par la sous-estimation des interaction gaz/hôte. Les barrières sont tracées sur la Figure 4.20. De plus la barrière d'énergie est plus faible pour les faces hexagonales que pour les faces pentagonales ce qui est cohérent avec des études de dynamiques montrant la nécessité d'une lacune dans le réseau d'eau pour la diffusion du CO_2 à travers une face pentagonales et une déformation pour la diffusion à travers une face hexagonale.[164, 66] **D'après cette étude statique, on peut déduire qu'il est plus favorable énergétiquement de créer un défaut dans la structure hôte de molécules d'eau, en cassant des liaisons hydrogène, que de faire diffuser les molécules de CO_2 à travers les faces des cages d'eau.[164, 66]**

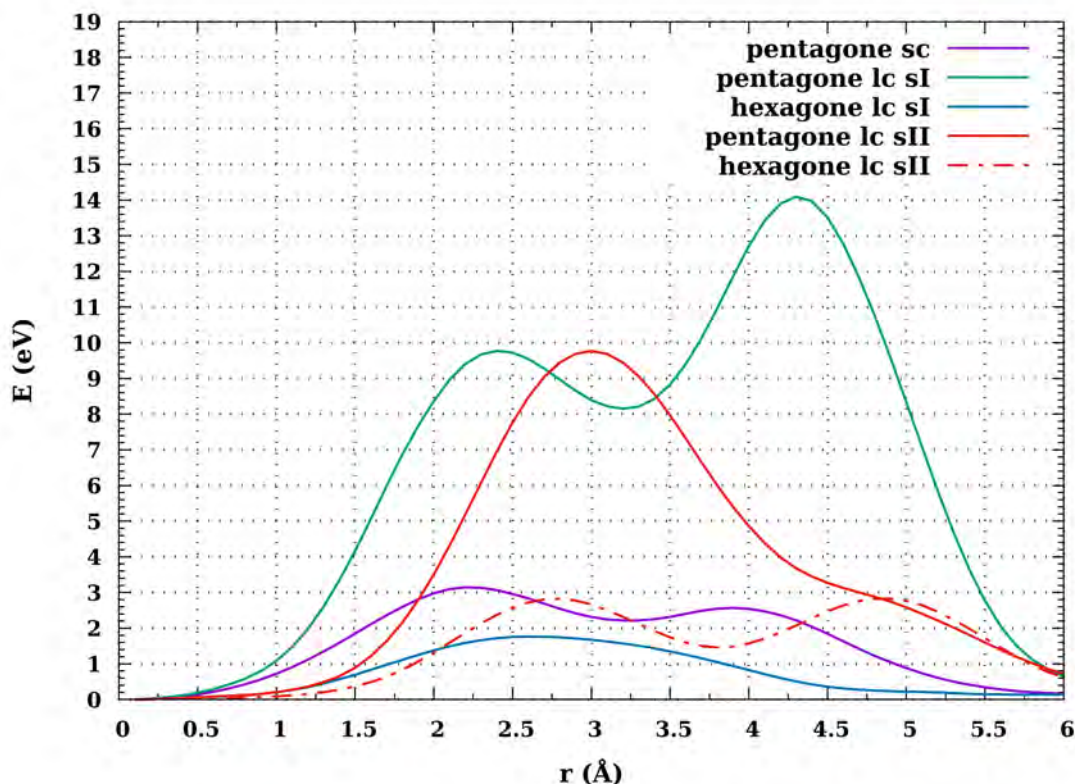


FIGURE 4.20 – Barrière d'énergie pour la diffusion du CO_2 à travers les faces pentagonales de la cage 5^{12} en violet, les faces pentagonales (vert) et hexagonales (bleu) de la cage $5^{12}6^2$, les faces pentagonales (rouge plein) et hexagonales (rouge pointillé) de la cage $5^{12}6^4$ en eV.

(iii) Mean Square Displacement

Les Mean Square Displacement étudiés sont les MSD des molécules de H_2O , des molécules de CO_2 et totales des systèmes considérés. Les MSD pour le taux de remplissage des [1/1] des structures sI et sII sont reportées sur les Figures 4.21 et 4.22 pour les même températures que celles considérées pour les RDFs. Les MSD pour les autres taux de remplissage sont reportés en annexes.

Structure sI : sur la Figure 4.21 sont reportées en haut les MSD pour les molécules de H_2O , au centre pour les molécules de CO_2 et total pour le système en bas. Pour cette structure les températures considérées sont 300, 310, 320 et 330K et d'après le Tableau 4.13 la déstructuration intervient entre 320 et 330K. Sur le MSD total, on remarque des valeurs stables comprises entre 6 et 8 \AA^2 pour les températures 300, 310 et 320K à partir de 5 ps et jusqu'à 5000 ps. Alors qu'à 330K à 5 ps le MSD est de 12.5 \AA^2 et continue d'augmenter jusqu'à 27.5 au bout de 50 ps. Pour le MSD des molécules de CO_2 , pour les 4 températures, le MSD augmente de façon identique à des valeurs comprises entre 25 et 30 \AA^2 après 10 ps puis se stabilise autour de ces valeurs pour 300, 310 et 320K tandis que pour 330K, il y a une augmentation après 20 ps qui entraîne le MSD au delà de 40 \AA^2 à 50 ps. Enfin pour le MSD des molécules de H_2O on observe

un comportement similaire à celui observé pour le MSD total, avec une stabilité pour les températures 300, 310 et 320K au bout de 5 ps autour de 4 \AA^2 et qui au contraire est à 11 \AA^2 au bout de 5 ps pour 330K et augmente jusqu'à 25 au bout de 50 ps.

Les MSD pour les taux de remplissage [0/1], [0.5/0.5] et [0.5/1] sont reportées en annexes sur les Figures B.7, B.8 et B.9 respectivement. Ces différents MSD présentent des résultats similaires, à ceux obtenus pour le taux de remplissage [1/1]. On distingue clairement les températures pour lesquelles les structure d'hydrates sont marquées et pour lesquelles la structure est détruite. Les températures pour la destruction de la structure d'hydrate sont également cohérentes avec les valeurs reportées dans le Tableau 4.13 à partir des RDFs.

Les MSD des molécules de CO_2 sont plus importants que pour les molécules de H_2O de par le mouvement de ces molécules à l'intérieur des cages pour tous les taux de remplissage et la déstructuration est clairement visible sur le MSD H_2O et total. En revanche la diffusion du CO_2 dans le système déstructuré est difficilement visible. Ceci peut s'expliquer par une variation de MSD trop faible comparé au MSD de déplacement dans les cages, ou alors par un temps de simulation trop court pour remarquer ce changement. **D'après les travaux de Liu *et al.* [167] la diffusion du CO_2 est possible après déstructuration de la structure d'eau, ce qui est semble être le cas ici. De plus ceci est cohérent avec les valeurs énergétiques reportées dans le Tableau 4.14.** Il est également à noter que les valeurs des MSD ne sont pas exactes puisque le thermostat utilisé pour les simulations NVT influe sur le déplacement des molécules. Le problème est moins marqué dans le travail de Liu *et al.* qui calcule le MSD et le coefficient de diffusion dans l'ensemble NPT mais avec une cellule et un nombre de molécules bien plus grand.

Structure sII : sur la Figure 4.22 sont reportées en haut les MSD pour les molécules de H_2O , au centre pour les molécules de CO_2 et total pour le système en bas. Pour cette structure les températures considérées sont 260, 270, 280 et 300K et d'après le Tableau 4.13 la déstructuration intervient entre 280 et 300K. Sur le MSD total, on remarque des valeurs stables comprises entre 10 et 15 \AA^2 pour les températures 260, 270 et 280K à partir de 2.5 ps et jusqu'à 50. Alors que à 300K à 2.5 ps le MSD est au delà de 15 \AA^2 et continue d'augmenter jusqu'à 35 au bout de 50 ps. Pour le MSD des molécules de CO_2 , pour les 4 températures, le MSD augmente de façon identique à des valeurs comprises entre 30 et 40 \AA^2 après 2.5 ps puis augmente entre 50 et 60 \AA^2 après 50 ps pour 260, 270, 280K et 300K. Enfin pour le MSD des molécules de H_2O on observe un comportement similaire à celui observé pour le MSD total, avec une stabilité pour les

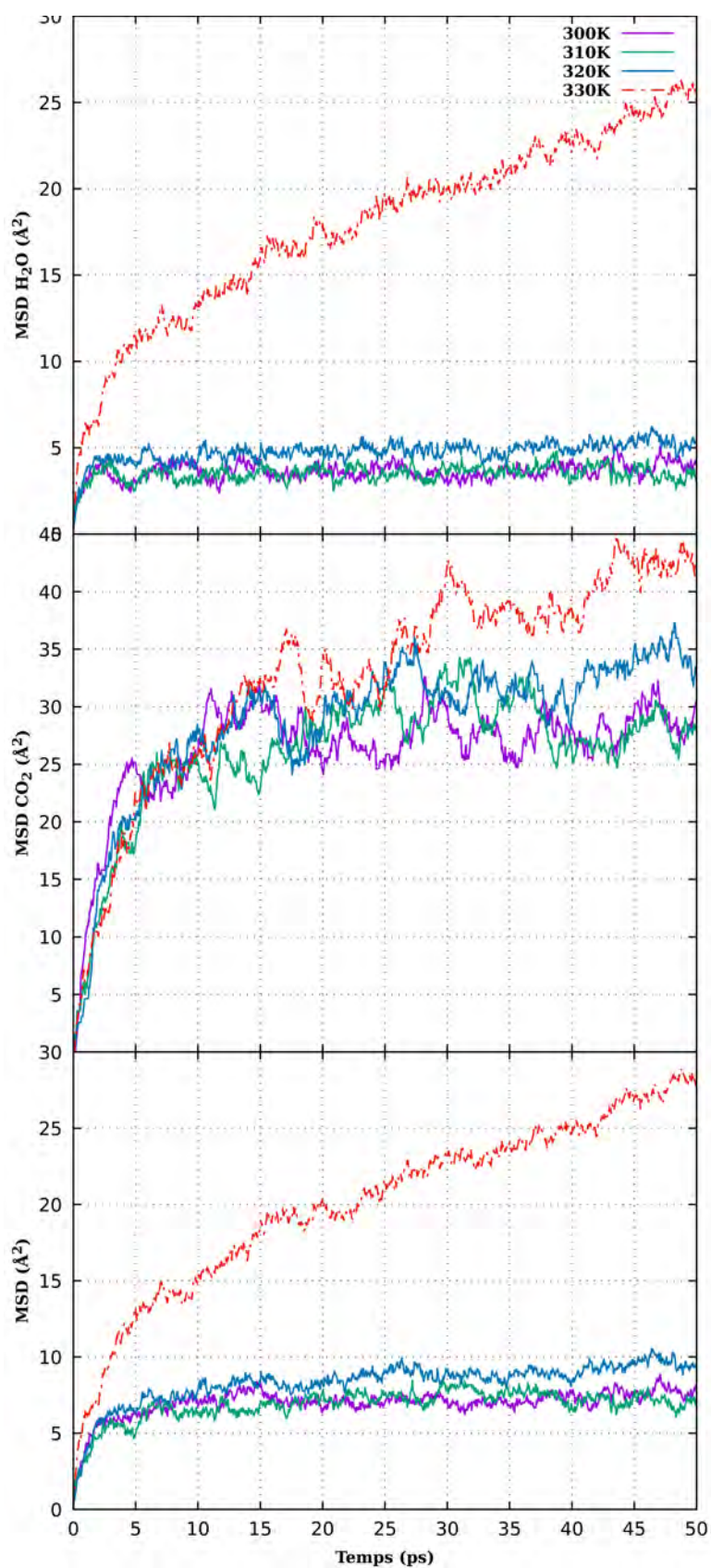


FIGURE 4.21 – MSD H_2O (en haut), CO_2 (au milieu) et totale (en bas) de l'hydrate de CO_2 en structure sI avec un taux de remplissage [1/1] à différentes températures (300 K, 310 K, 320 K et 330 K) en \AA^2 .

températures 260, 270 et 280K au bout de 2.5 ps entre 5 et 10 Å² et qui au contraire est à 12 Å² au bout de 2.5 ps pour 300K et augmente jusqu'à 30 au bout de 50 ps.

Les MSD pour les taux de remplissages [0/1], [0.5/0.5] et [0.5/1] sont reportées en annexes sur les Figures B.10, B.11 et B.12 respectivement. Ces différents MSD présentent des résultats similaires, à ceux obtenus pour le taux de remplissage [1/1], sauf pour le taux de remplissage [0/1] qui présente des valeurs très faibles à 270 K et 280 K puis augmente de façon continue à 290 K et 300K. Ceci pourrait être un mouvement caractéristique des molécules de CO_2 dans les grandes cages de la structure sII. Une étude du MSD en différenciant les molécules de CO_2 présentes dans les SC et LC serait pertinente afin d'approfondir l'étude. On distingue clairement les températures pour lesquelles les structure d'hydrates sont marquées et pour lesquelles la structure est détruite. Les températures pour la destruction de la structure d'hydrate sont également cohérentes avec les valeurs reportées dans le Tableau 4.13 à partir des RDFs.

On peut donc conclure comme pour la structure sI, on observe sur les MSD la déstructuration du réseau de molécules d'eau intervenir avant la diffusion des molécules de CO_2 dans le système, en accord avec les valeurs énergétiques reportées dans le Tableau 4.14.

L'analyse des RDFs, permet de mettre en évidence des variations de température de déstructuration avec la structure de façon claire, la structure sI perd sa structure à une température plus élevée que la structure sII, ce qui peut-être lié à la stabilité relative des deux structures ou la stabilité relative des sous-structures d'eau. Des variations sont également à noter entre les différents taux de remplissages. Ces différences sont visibles également sur les MSDs, qui permet de mettre en évidence le mécanisme de déstructuration suivant : perte de structure pour le réseau de molécules d'eau avant diffusion du CO_2 dans le système.

4.4.2 Résultat pour l'hydrate de N_2

Cette partie traite des résultats obtenus après simulation MD des hydrates de N_2 en structure sI et sII pour les taux de remplissages suivants : [0/1], [0.5/1], [1/1] et [1/2]. La position initiale correspond à la configuration optimisée de plus basse énergie obtenue d'après la partie précédente sur les mailles complètes. Les mêmes paramètres que pour les dynamiques précédentes sur le CO_2 ont été utilisés. De la même façon que pour l'hydrate de CO_2 , la mise en évidence de la déstructuration des hydrates de N_2 en fonction du taux de remplissage, de la structure sI ou sII et de la température est réalisée par l'analyse (i) des fonctions de distribution radiales, (ii) des barrières de

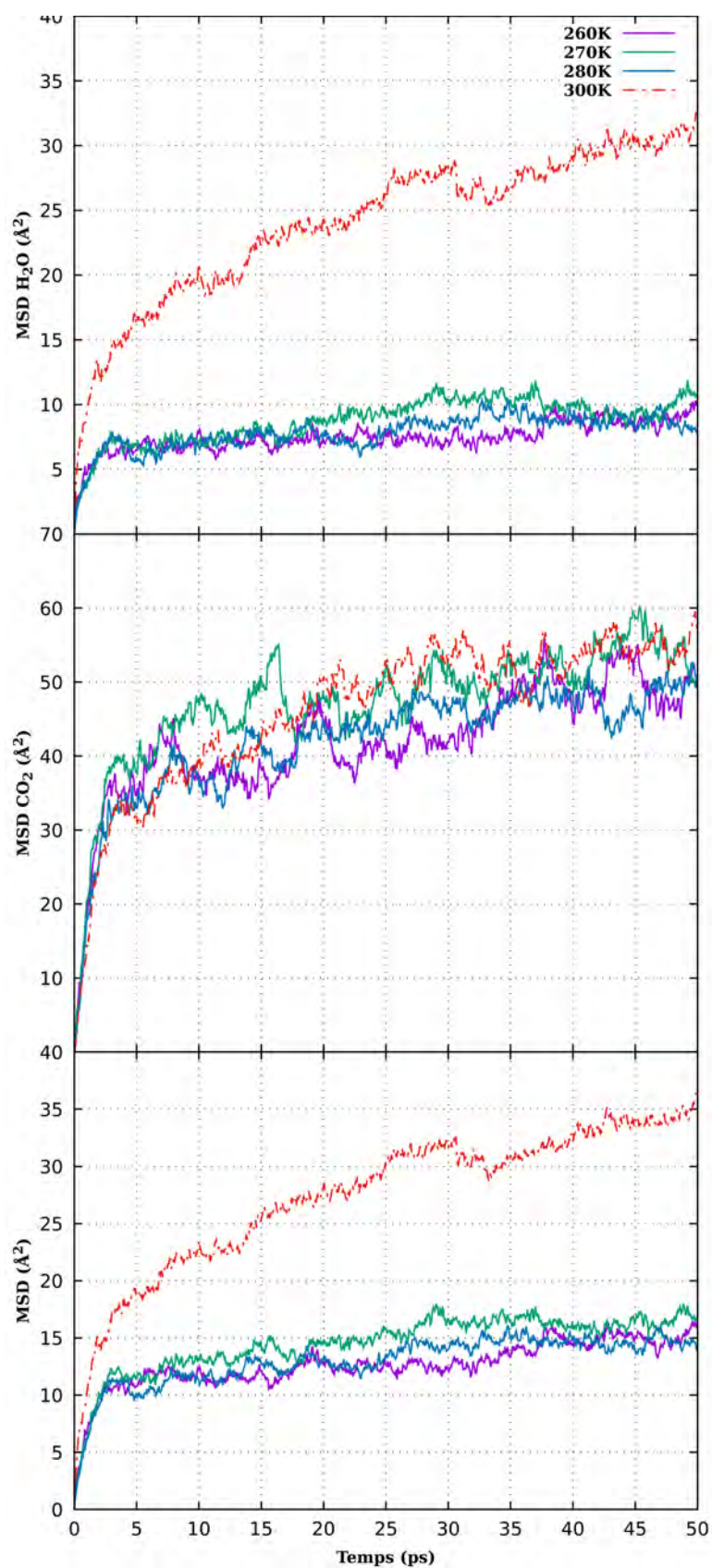


FIGURE 4.22 – MSD H_2O (en haut), CO_2 (au milieu) et totale (en bas) de l'hydrate de CO_2 en structure sII avec un taux de remplissage [1/1] à différentes températures (260 K, 270 K, 280 K et 300 K) en \AA^2 .

diffusion et (iii) des MSD.

(i) Fonctions de distribution radiales

Les fonctions de distribution radiales étudiées sont, les RDFs O-O et O-H pour caractériser la structure hôte de molécules d'eau et les RDFs N-O et N-N pour caractériser la dynamique des molécules de N_2 à l'intérieur des cages et la diffusion dans la structure. Seules les RDFs pour le taux de remplissage [1/1] pour les deux structures sI et sII sont reportées ici, sur les Figures 4.23 et 4.24. Les RDFs pour les taux de remplissages [0/1], [0.5/1] et [1/2] sont reportées en annexes.

Structure sI : Les RDFs reportées sur la Figure 4.23 correspondent à celles obtenues pour la structure sI avec le taux de remplissage [1/1] pour 4 températures allant de 320K à 350K par pas de 10K. A 320K, on observe la même structure marquée sur les courbes $g_{OO}(r)$ et $g_{OH}(r)$ que pour l'hydrate de CO_2 à 300K. On retrouve en effet un maximum d'une hauteur de 6.5 à 2.6 Å sur une bande comprise entre 2.4 et 3 Å, puis un creux entre 3 et 3.5 Å, suivi d'une nouvelle bande avec un maximum de 2.4 à 4.2 Å. Pour la courbe $g_{OH}(r)$, on a la bande caractéristique de la distance intramoléculaire O-H à 1 Å suivie de la bande caractéristique de la distance intermoléculaire O-H avec un maximum de 3.8 à 1.6 Å. Suit un creux à 0 entre 2 et 2.7 Å et une nouvelle bande à partir de 2.7 Å avec un maximum à 3.1 Å d'une hauteur de 2.1. Concernant $g_{NO}(r)$, on remarque une bande qui commence à 2.4 Å et avec un maximum atteint à 3.8 Å d'une hauteur de 2.25. Un minimum est ensuite visible à 5.2 Å d'une hauteur de 0.35. Enfin sur la courbe $g_{NN}(r)$, on a un pic à 1.10 Å qui est caractéristique de la distance N-N intramoléculaire, suivie une bande qui commence à 3.8 Å et représente la distance entre deux molécules de N_2 dans des cages voisines.

A 330K et 340K, on observe une légère diminution des maxima et une légère augmentation des minima, mais une conservation de la structure de l'hydrate. A 350K, on observe une déstructuration complète de l'hydrate, avec des courbes $g_{OO}(r)$ et $g_{OH}(r)$ qui tendent vers celles caractéristiques de l'eau liquide. La courbe $g_{NO}(r)$ est modifiée avec un déplacement du maximum de la bande de 3.8 Å à 2.95 Å et d'une hauteur de 2.4 à 1.85. Enfin pour la courbe $g_{NN}(r)$ on observe également l'apparition d'un maximum local à 3.1 Å d'une hauteur de 0.9.

La Figure 4.23 permet de mettre en évidence la déstructuration de la structure sI avec un taux de remplissage de [1/1] qui intervient entre 340 et 350K. Cette déstructuration est visible également pour les taux de remplissages [0/1], [0.5/1] et [1/2] sur les Figures B.13, B.14 et B.15 en annexes. Cependant des modifications sont visibles, notamment

pour le taux de remplissage [1/2] puisqu'il prend en compte le double remplissage des grandes cages. Ces modifications apparaissent sur la courbe $g_{NO}(r)$ avec un déplacement du maximum de 3.8 Å vers 2.9 Å. Sur la courbe $g_{NN}(r)$ on a l'apparition d'un maximum local à 2.8 Å d'une hauteur de 1.05. La déstructuration pour le taux de remplissage [0/1] entre 320K et 330K, pour le taux [0.5/1] entre 320K et 330K également. Enfin pour le taux de remplissage [1/2] la déstructuration intervient entre 330K et 340K.

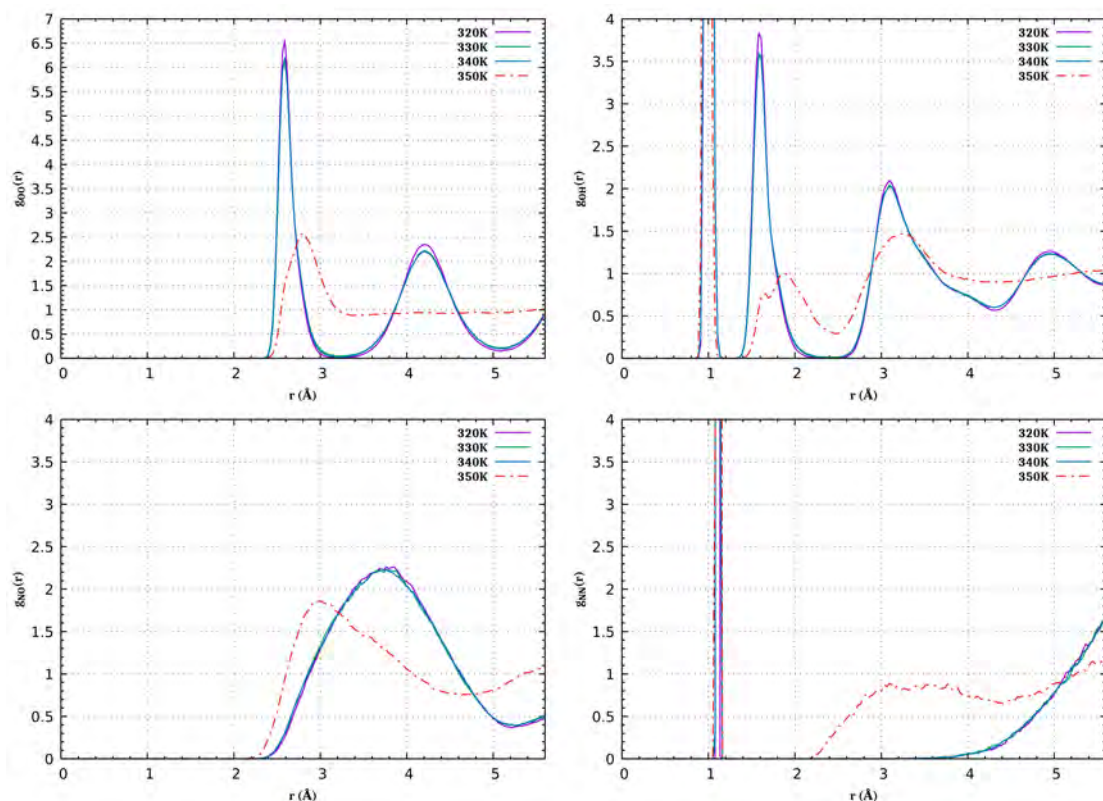


FIGURE 4.23 – Fonctions de distribution radiale O-O (en haut à gauche), O-H (en haut à droite), N-O (en bas à gauche) et N-N (en bas à droite) de l'hydrate de N_2 en structure sI avec un taux de remplissage [1/1] à différentes températures (320 K, 330 K, 340 K et 350 K).

Pour ces 4 taux de remplissage, on remarque un changement de la température de déstructuration, la plus basse est pour les taux de remplissages [0/1] et [0.5/1], suivi par le taux de remplissage [1/2] et enfin [1/1] pour la plus élevée. Elles se situent toutes entre 320K et 350K mais sans indication de pression comme pour les hydrates de CO_2 . L'évolution de ces températures ne semble pas corrélée avec l'évolution des énergies E^{GH} et E^{NB} pour la structure sI. Comme reportées en annexes dans les Tableaux B.1 et B.2, l'énergie E^{GH} augmente avec l'évolution des taux de remplissage suivants [0/1], [0.5/1], [1/1] et [1/2], alors que E^{NB} diminue avec la même évolution.

Structure sII : Les RDFs reportées sur la Figure 4.24 correspondent à celles ob-

tenues pour la structure sII avec le taux de remplissage [1/1] pour les températures suivantes : 280K, 290K et 300K. A 280K, on remarque pour les courbes $g_{OO}(r)$ et $g_{OH}(r)$ la structure caractéristique des hydrates et la courbes $g_{NO}(r)$ est similaires à celle obtenue pour la structure sI pour le même taux de remplissage [1/1]. Enfin la courbe $g_{NN}(r)$ comporte le même pic caractéristique de la liaison intramoléculaire N-N que pour la structure sI, suivi d'une bande qui commence à 4 Å avec un maximum atteint à 6 Å d'une hauteur de 1.9. En passant à 290K, on observe la même déstructuration avec les courbes $g_{OO}(r)$ et $g_{OH}(r)$ qui tendent vers celles de l'eau liquide. Pour la courbe $g_{NO}(r)$ on a un décalage du maximum de la bande de 3.8 Å à 2.95 Å et d'une hauteur de 2.4 à 1.85 et un décalage du minimum à 5.2 Å à 4.8 Å et d'une hauteur de 0.5 à 0.75. Enfin, pour la courbe $g_{NN}(r)$ on observe un élargissement de la bande avec l'apparition d'un maximum local à 3 Å et d'un hauteur de 0.5. Ces modifications s'accompagnent d'une diminution du maximum de la bande de 1.9 à 1.3.

La Figure 4.24 permet de mettre en évidence la déstructuration de la structure sII avec le taux de remplissage [1/1] qui intervient entre 280K et 290K. Cette déstructuration est visible également pour les taux de remplissages [0/1], [0.5/1] et [1/2] sur les Figures B.16, B.17 et B.18 en annexes. Cependant des différences sont visibles, tout d'abord, sur les courbes $g_{NN}(r)$ où la hauteur du maximum situé à 6 Å augmente avec le taux de remplissage, passant de 1.4 pour [0/1], à 2 pour [0.5/1]. Enfin pour le taux de remplissage [1/2] on observe l'apparition d'une bande avec un maximum à 2.7 Å d'une hauteur de 0.9 caractéristique du double remplissage. La déstructuration pour le taux de remplissage [0/1] intervient entre 280K et 290K, entre 270K et 280K pour le taux de remplissage [0.5/1] et entre 280K et 290K pour le taux [1/2].

Pour ces 4 taux de remplissage, on remarque un changement de température de déstructuration, la plus basse est atteinte pour le taux de remplissage [0.5/1], suivi des autres taux de remplissage pour lesquels la fourchette de température est identique. L'évolution des températures de déstructuration ne semble pas corrélée avec l'évolution des énergies E^{GH} et E^{NB} qui est similaire à celle de la structure sI. L'énergie E^{GH} augmente en suivant les taux de remplissages suivants : [0/1], [0.5/1], [1/1] et [1/2], tandis que l'énergie E^{NB} diminue pour ces même taux de remplissage.

Le Tableau 4.15 regroupe les températures de déstructuration en fonction des taux de remplissage suivant pour les structures sI et sII de l'hydrate de N_2 : [0/1], [0.5/1], [1/1] et [1/2]. Ce tableau permet de mettre en avant un résultat similaire à celui obtenu avec l'hydrate de CO_2 : les structures sI sont déstabilisées à des températures supé-

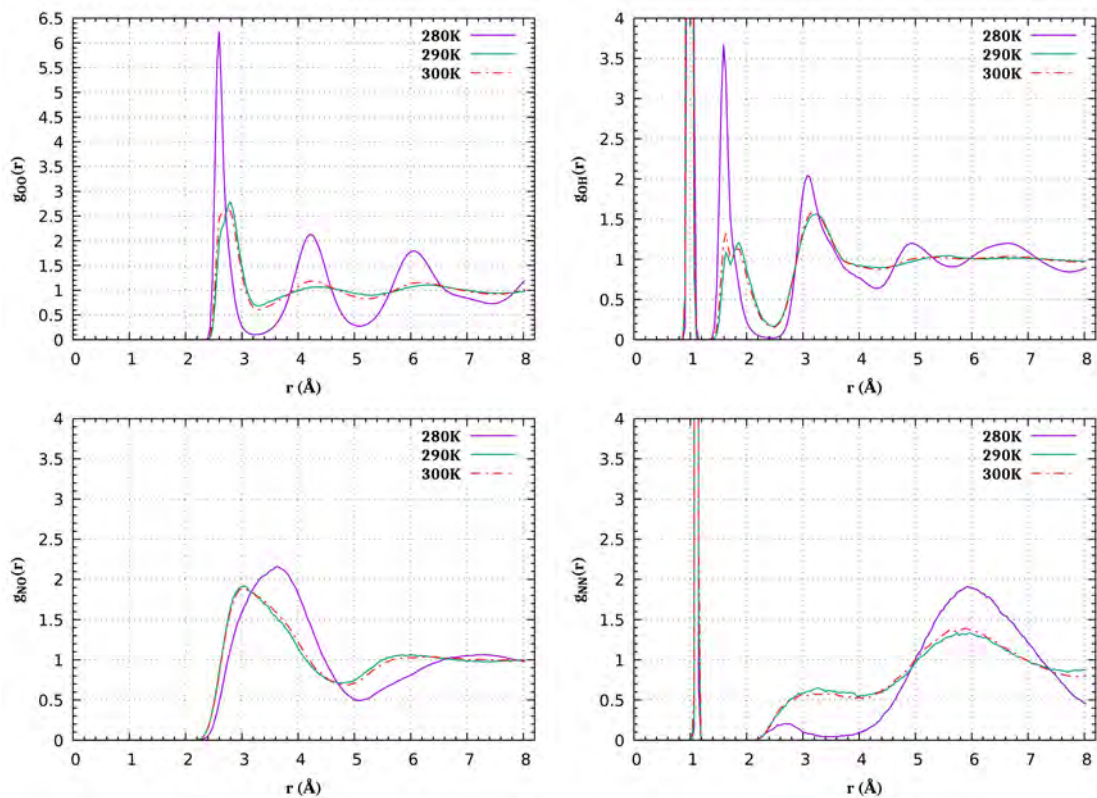


FIGURE 4.24 – Fonctions de distribution radiale O-O (en haut à gauche), O-H (en haut à droite), N-O (en bas à gauche) et N-N (en bas à droite) de l'hydrate de N_2 en structure sII avec un taux de remplissage [1/1] à différentes températures (280 K, 290 K et 300 K).

rieures de celles des structures sII. Cependant contrairement à l'hydrate de CO_2 pour lequel la structure sI est plus stable que pour la structure sII quel que soit le taux de remplissage, la structure de l'hydrate de N_2 la plus stable varie en fonction du taux de remplissage. En revanche, la stabilité du réseau de molécules d' H_2O pour la structure sI est supérieure à celle de la structure sII quel que soit le taux de remplissage. La stabilité du réseau de molécules d' H_2O permet d'expliquer les différences de températures de déstructuration entre les deux structures pour un taux de remplissage donné.

$[\theta_{SC}/\theta_{LC}]$	sI	sII
[0/1]	320-330	280-290
[0.5/1]	320-330	270-280
[1/1]	340-350	280-290
[1/2]	330-340	280-290

TABLEAU 4.15 – Température de déstructuration de l'hydrate de N_2 en K en fonction du taux de remplissage pour les structures sI et sII.

(ii) Diffusion

Dans la partie précédente, l'influence de la température et du taux de remplissage sur la stabilité de l'hydrate de N_2 en fonction de sa structure a été mise en avant. De la même façon que pour le l'hydrate de CO_2 , une étude énergétique de la diffusion des molécules de N_2 à travers les faces des différentes cages a été réalisée. Ces résultats sont reportés sur la Figure 4.25. La même démarche que précédemment a été réalisée, à savoir le déplacement de la molécule par pas de 0.1 Å en direction du centre de la face considérée. Les possibilités de diffusion sont : à travers les faces pentagonales des cages 5^{12} , à travers les faces pentagonales et hexagonales des cages $5^{12}6^2$, à travers les faces pentagonales et hexagonales des faces $5^{12}6^4$.

cage	$E_{défaut}$	$E_{diffusion-penta}$	$E_{diffusion-hexa}$
sc (5^{12})	0.836	3.69	
lc sI ($5^{12}6^2$)	0.848	4.06	0.86
lc sII ($5^{12}6^4$)	0.868	4.79	3.65

TABLEAU 4.16 – Comparaison des énergies de liaison hydrogène des différentes cages E_{HBE} avec les barrières d'énergies pour la diffusion des molécules de N_2 à travers les différentes faces (pentagonales et hexagonales) des différentes cages en eV.

Dans le tableau 4.16 regroupe les énergies $E_{défaut}$ qui est l'énergie E_{HBE} , comme définie par l'équation 4.3, multipliée par 4 et les barrières d'énergies $E_{diffusion-penta}$ et $E_{diffusion-hexa}$ en eV. Comme expliqué dans le cas de l'hydrate de CO_2 , l'énergie $E_{défaut}$ représente l'énergie nécessaire pour enlever une molécule d'eau du réseau de molécules d'eau constituant les cages. On remarque que peu importe le type de cage, la barrière d'énergie $E_{diffusion-penta}$ est toujours un ordre de grandeur plus grand que l'énergie $E_{défaut}$. C'est également le cas pour la barrière d'énergie $E_{diffusion-hexa}$ de la cage $5^{12}6^4$. En revanche, l'énergie $E_{diffusion-hexa}$ de la cage $5^{12}6^2$ est du même ordre de grandeur que l'énergie $E_{défaut}$ avec respectivement 0.86 eV et 0.848 eV. Il est donc possible, énergétiquement, d'avoir une compétition entre la diffusion des molécules de N_2 à travers les faces hexagonales des grandes cages de la structure sI ($5^{12}6^2$) et l'introduction d'un défaut dans le réseau de molécules d'eau constituant les cages. En revanche pour les autres cages et les faces pentagonales des cages $5^{12}6^2$ il est énergétiquement plus favorable d'introduire un défaut dans le réseau de molécules d'eau plutôt que de faire diffuser les molécules de N_2 à travers les faces des cages concernées. La possible diffusion des molécules de N_2 dans la structure ne permet cependant pas de conclure sur le mécanisme de déstructuration de l'hydrate de N_2 puisque la double occupation est possible. **D'après cette étude statique, on peut déduire que la diffusion d'une mo-**

lécule de N_2 à travers les faces hexagonales est plus favorable qu'à travers une face pentagonale [66, 162] comme pour le CO_2 . De la même façon, pour la diffusion à travers une face pentagonale il est nécessaire d'introduire un défaut dans la structure pour obtenir la diffusion du N_2 . En revanche pour les faces hexagonales, la diffusion semble possible pour les grandes cages de la structure sI. Cependant les grandes cages acceptant la double occupation, ceci n'aurait pas d'incidence sur le mécanisme de déstructuration.

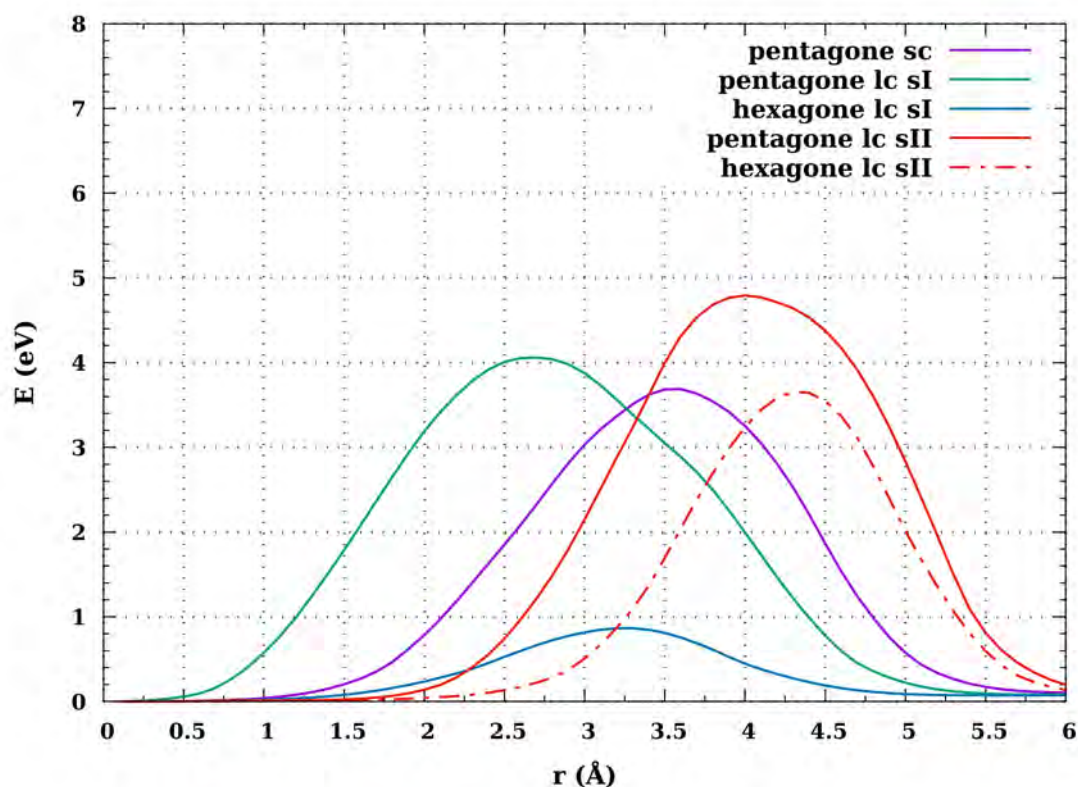


FIGURE 4.25 – Barrière d'énergie pour la diffusion du N_2 à travers les faces pentagonales de la cage 5^{12} en violet, les faces pentagonales (vert) et hexagonales (bleu) de la cage $5^{12}6^2$, les faces pentagonales (rouge plein) et hexagonales (rouge pointillé) de la cage $5^{12}6^4$ en eV.

(iii) Mean Square Displacement

Les MSDs étudiés sont les MSDs des molécules de H_2O , de N_2 et totaux des systèmes considérés. Les MSD pour le taux de remplissage de [1/1] des structures sI et sII sont reportés sur les Figures 4.26 et 4.27 pour les mêmes températures que celles utilisés pour les RDFs. Les MSDs pour les autres taux de remplissages sont reportées en annexes.

Structure sI : sur la Figure 4.26 sont reportées les MSD des molécules de H_2O en haut, des molécules de N_2 au milieu et totale en bas de l'hydrate de N_2 en structure sI avec un taux de remplissage [1/1] pour les températures 320 K, 330 K, 340 K et 350 K. Comme reporté dans le Tableau 4.15 la perte de structure apparaît entre 340 et 350 K. Cette

perte de structure est très visible sur le MSD total avec pour les températures 320 K, 330 K et 340 K des oscillations autour de la valeur de 5 \AA^2 et une forte augmentation pour tendre vers 40 \AA^2 après 50 ps. Cette augmentation rapide est le résultat de la perte de structure de l'hydrate. Le MSD des molécules de N_2 oscille autour de 25 \AA^2 pour 320 K, 330 K et 340 K. A 350 K, on note une augmentation vers 30 ps au delà des 30 \AA^2 . Le MSD des molécules de H_2O suit la même tendance que pour le MSD total avec un MSD légèrement inférieur à 5 \AA^2 pour les températures de 320 K, 330 K et 340 K et une augmentation rapide à 350 K. Le MSD des molécules de N_2 est plus élevé que le MSD des molécules de H_2O dû au mouvement des molécules de N_2 dans les cages. L'augmentation du MSD total est similaire à celui de l'eau, de par le nombre de molécules d'eau dans la structure. Enfin, la perte de structure suit le même mécanisme que pour l'hydrate de CO_2 , la perte de structure est causée en premier temps par une déformation de la structure du réseau de molécule d'eau puis les molécules de N_2 vont diffuser.

Les MSDs pour les taux de remplissages [0/1], [0.5/1] et [1/2] sont reportés en annexes sur les Figures B.19, B.20 et B.21. Ces différents MSDs présentent des résultats similaires à ceux obtenus pour le taux de remplissage [1/1]. On distingue clairement les températures pour lesquelles la structure d'hydrate est encore présente et pour lesquelles la structure est détruite. Les températures pour de déstructuration sont également cohérentes avec les valeurs reportées dans le Tableau 4.15.

Le MSD des molécules de N_2 est plus important que celui des molécules de H_2O à cause du mouvement de ces molécules à l'intérieur des cages pour tous les taux de remplissages. La perte de structure est clairement identifiée sur les MSDs H_2O et totales avec des augmentations rapides et linéaires alors que ces changements ne sont pas visibles clairement pour les molécules de N_2 . Ceci peut s'expliquer par un temps de simulation trop court ou une variation trop faible du MSD avec la diffusion dans la structure.

Structure sII : Sur la Figure 4.27 sont reportées les MSD de l'hydrate de N_2 en structure sII pour le taux de remplissage [1/1]. Les températures considérées sont 280 K, 290 K et 300 K. Le MSD total oscille autour de 10 \AA^2 à 280 K et augmente ensuite rapidement à 290 K et 300 K ce qui montre une déstructuration, en accord avec la température obtenue avec les RDF. De la même façon que pour la structure sI, l'augmentation du MSD total s'accompagne d'une augmentation rapide du MSD de l'eau. Les MSD Les MSDs pour les taux de remplissages [0/1], [0.5/1] et [1/2] sont reportés en annexes sur les Figures B.22, B.23 et B.24. Ces différents MSDs présentent des résultats similaires à ceux obtenus pour le taux de remplissage [1/1], sauf pour le cas [0/1] qui est similaire

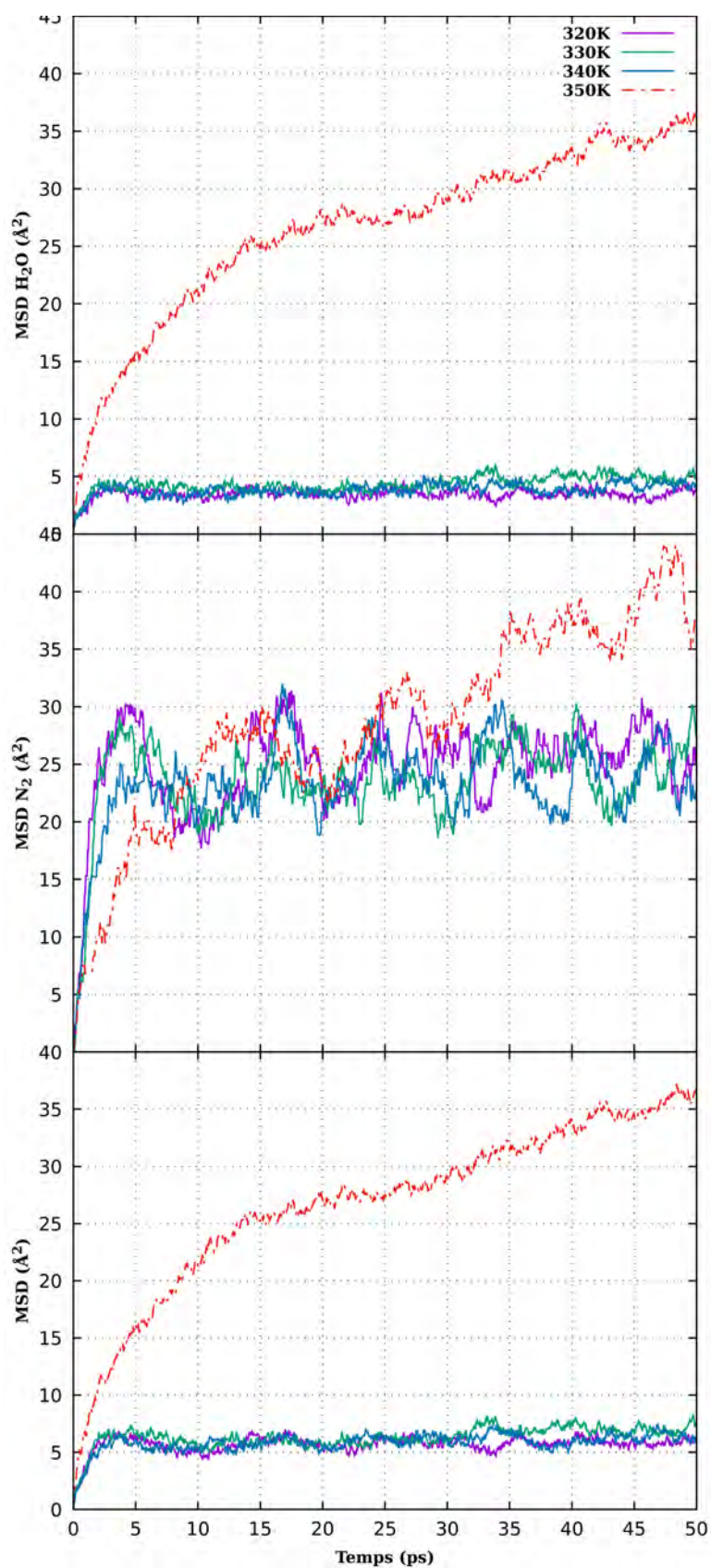


FIGURE 4.26 – MSD H_2O (en haut), N_2 (au milieu) et totale (en bas) de l'hydrate de N_2 en structure sI avec un taux de remplissage [1/1] à différentes températures (320 K, 330 K, 340 K et 350 K) en Å

au cas de l'hydrate de CO_2 et qui a été discuté dans la partie consacrée. On distingue clairement les températures pour lesquelles la structure d'hydrate est encore présente et pour lesquelles la structure est détruite. Les températures pour de déstructuration sont également cohérentes avec les valeurs reportées dans le Tableau 4.15.

L'étude des propriétés dynamiques a permis de montrer des variations de températures de déstructuration en fonction du taux de remplissage et de la structure. Le lien entre E^{GH} et les variations de températures observées peut difficilement être établi de par la faiblesse des valeurs de E^{GH} . En revanche une nouvelle distinction est à apporter par rapport à CO_2 . Malgré l'inversion de structure la plus stable observée avec l'énergie E^{NB} , on retrouve des températures de déstructuration plus élevées pour la structure sI que pour la structure sII. On peut donc en déduire que l'énergie E^{HH} est l'énergie qui prédomine dans la différence de température de déstructuration entre les structure sI et sII.

4.4.3 Conclusion sur les propriétés dynamiques.

L'étude dynamique des hydrates de CO_2 et N_2 permet de mettre en évidence la déstructuration des structures sI et sII avec l'augmentation de la température. Ces températures sont sur-estimées, comparé, à d'autres valeurs obtenues par dynamique moléculaire [167] ou expérimentales [44]. Cependant il est à noter que la méthode utilisée ici ne comportait pas de contrôle sur la pression et qu'il faudrait une étape supplémentaire, à savoir le passage à des simulations dans l'ensemble NPT après celles dans l'ensemble NVT.

Dans le cas du CO_2 et du N_2 , la température de déstructuration est systématiquement plus élevée pour la structure sI comparé à la structure sII. On remarque également une température de déstructuration plus élevée pour les hydrates de N_2 que pour les hydrates de CO_2 .

Pour les deux hydrates, on observe sur les MSD, une augmentation visible sur le MSD de l'eau et total mais sans observer d'augmentation significative du MSD de la molécule invitée ce qui tend à montrer que le mécanisme de déstructuration des hydrates passe par une déformation du réseau de molécules d'eau avant la diffusion des molécules invitées. Ceci est cohérent avec les énergies de liaisons hydrogène ainsi que les barrières d'énergies pour la diffusion des molécules invitées à travers les faces des différentes cages sauf dans un cas pour l'hydrate N_2 où une compétition existe.

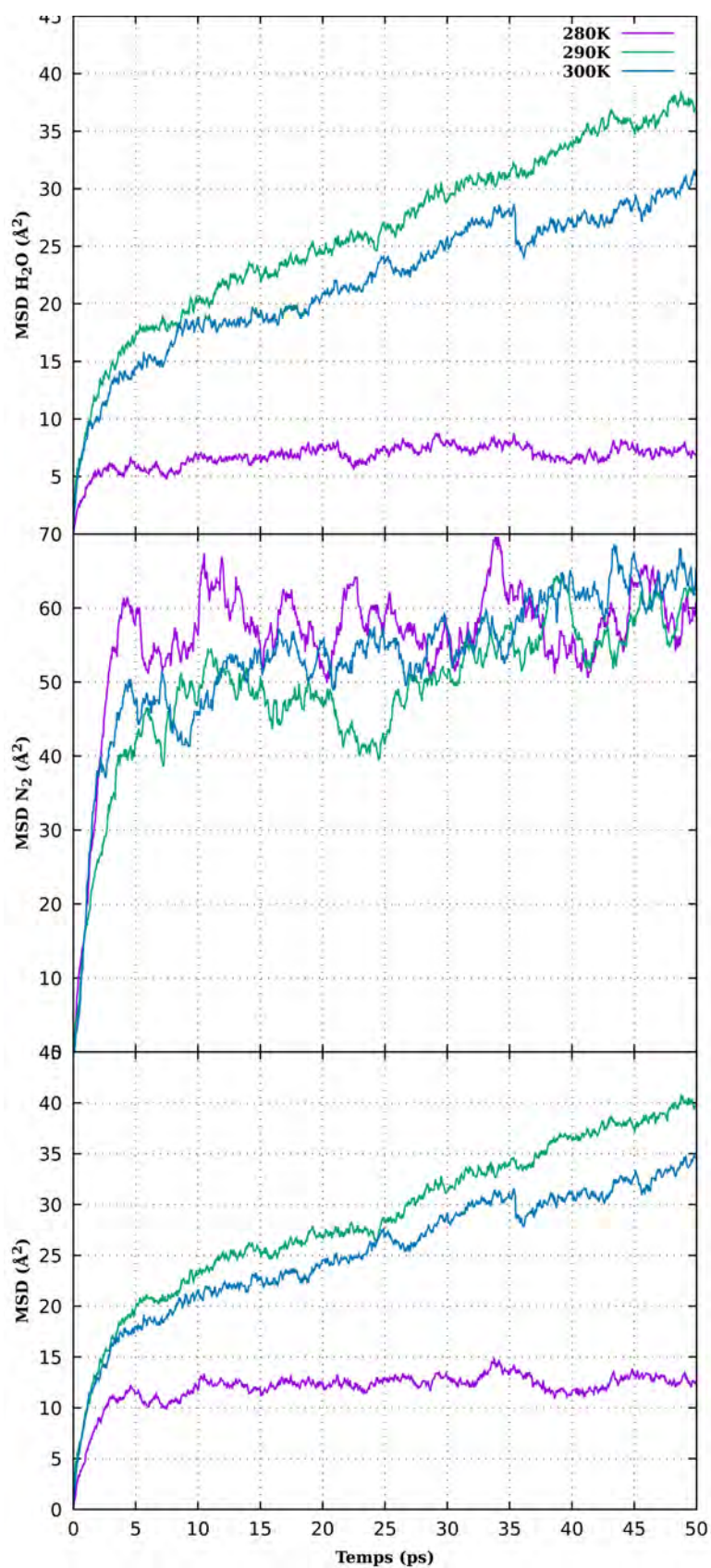


FIGURE 4.27 – MSD H_2O (en haut), N_2 (au milieu) et totale (en bas) de l'hydrate de N_2 en structure sII avec un taux de remplissage [1/1] à différentes températures (280 K, 290 K et 300 K) en Å

4.5 Conclusion

Dans cette partie nous avons utilisé les potentiels SCC-DFTB E_{rep}^{opt} , $E_{rep}^{opt-PIMD}$ et $E_{rep}'^{opt}$ optimisés pour l'eau liquide avec les charges WMull sur les hydrates de gaz. Dans un premier temps l'étude s'est concentrée sur une étude statique des géométries et de l'énergie d'interaction de plusieurs systèmes cage 5¹²+molécule invitée. Différentes géométries et énergies d'interactions sont obtenues avec les différents potentiels. Les meilleurs résultats étant obtenus avec le potentiel $E_{rep}^{opt-PIMD}$ comparé à des valeurs obtenues par DFT. Les énergies d'interaction sont faibles mais stabilisantes pour ce potentiel.

Puis ces potentiels ont été utilisés sur des mailles complètes d'hydrates de CO_2 et N_2 pour étudier les propriétés structurales et énergétiques de ces hydrates en fonction du taux de remplissage. Pour les deux hydrates, le potentiel $E_{rep}^{opt-PIMD}$ donne également le meilleur résultat comparé à des valeurs obtenues par DFT. Il est toutefois à noter que ce potentiel sous-estime le paramètre de maille ainsi que l'énergie d'interaction hôte-invité. En revanche les énergies de cohésion ainsi que d'interaction du réseau de molécules d'eau sont cohérentes. Elles permettent même de rendre compte de la plus grande stabilité de la structure sI sur la structure sII dans le cas de l'hydrate de CO_2 . Dans le cas de l'hydrate de N_2 on trouve une inversion de stabilité de la structure sI sur la structure sII pour un taux de remplissage des grandes cages supérieur à celui obtenu par DFT. (i.e. $\theta_{LC} > 1.5$ en SCC-DFTB comparé à $\theta_{LC} > 1$ en DFT)

Enfin une étude dynamique de la température de déstructuration de ces hydrates a été réalisée en fonction du taux de remplissage grâce au calcul de RDFs. Une étude du mécanisme de déstructuration possible de ces hydrates a été réalisée avec l'étude du MSD et de la diffusion des molécules invitées à travers les faces des cages.

Chapitre 5

Conclusion et perspectives

Conclusion générale

Comme je l'ai mentionné dans l'introduction, ce travail de thèse entre dans le cadre d'un projet plus général ayant pour objectif de modéliser par des simulations de dynamique moléculaire *ab initio* l'influence d'impuretés moléculaires (inhibiteurs/promoteurs de cristallisation) à l'interface eau/hydrate de gaz. Afin de satisfaire l'aspect *ab initio* ainsi que le faible coût de calcul nécessaire pour modéliser l'interface en présence d'impuretés, la méthode SCC-DFTB est pertinente en raison -(i)- de la qualité de la description des interactions qui peut être atteinte en modulant les paramètres de l'hamiltonien SCC-DFTB et qui peut devenir comparable à celle obtenue avec des approches DFT et (ii) du coût de calcul plus faible que celui des fonctionnelles DFT usuelles.

Ce travail de thèse a permis d'améliorer la description de l'eau liquide au niveau SCC-DFTB et de décrire pour la première fois des hydrates de gaz en utilisant le potentiel généré pour l'eau liquide. J'ai pu ainsi tirer parti de l'efficacité de la méthode et de sa flexibilité mais aussi en montrer les limites. Les résultats obtenus lors de cette thèse ont fait l'objet de deux chapitres résumés ci-dessous :

- Le chapitre 2 a porté sur l'étude de l'eau liquide et l'optimisation du potentiel répulsif O-H en combinaison avec les charges de Mulliken améliorées (WMull) qui permet un pas en avant vers l'amélioration de la description de l'eau liquide. Le potentiel répulsif O-H a été amélioré en utilisant un processus d'Inversion de Boltzmann Itérative (IBI) dans le code deMonNano développé au laboratoire dans l'équipe "Modélisation, Agrégats, Dynamique". L'approche IBI permet d'ob-

tenir plusieurs couples de paramètres ($WMull, E_{rep}^{opt}$). Le potentiel répulsif O-H a d'abord été optimisé en incluant les courtes distances, résultant en des RDFs très précises. Les coefficients de diffusion et l'énergie de vaporisation ont également été améliorés mais la barrière d'énergie pour le transfert de proton est détériorée. Dans un deuxième temps, le potentiel a été optimisé en excluant les courtes distances ($WMull, E_{rep}'^{opt}$). Les propriétés citées ci-dessus sont détériorées par rapport au meilleur couple ($WMull, E_{rep}^{opt}$) à l'exception de la barrière d'énergie du transfert du proton qui est restaurée. Une alternative a été de réaliser l'optimisation du potentiel répulsif à partir de simulations PIMD pour exclure les NQEs de l'hamiltonien SCC-DFTB. Ce nouveau potentiel $E_{rep}^{opt-PIMD}$ donne des résultats similaires au potentiel E_{rep}^{opt} pour les propriétés structurales, dynamiques et thermodynamiques tout en récupérant une partie de la barrière d'énergie pour le transfert de proton. Ce potentiel est donc un bon compromis pour étudier les propriétés chimiques et dynamiques. Cette partie illustre la difficulté d'obtenir un potentiel unique qui améliore à la fois les propriétés structurales, énergétiques, dynamiques et thermodynamiques pour l'eau. Ce chapitre a fait l'objet d'une publication qui est soumise.

- Le chapitre 3 se concentre sur l'étude des hydrates de gaz avec les potentiels optimisés pour l'eau liquide. Les trois potentiels E_{rep}^{opt} , $E_{rep}'^{opt}$ et $E_{rep}^{opt-PIMD}$ avec $t_{OH}=0.28$ ont été utilisés pour étudier les hydrates de gaz et valider leur utilisation sur ces composés. Dans un premier temps, l'étude a porté sur des systèmes finis (agrégats) { cage 5^{12} +molécule invitée}. Le potentiel $E_{rep}^{opt-PIMD}$ donne les meilleurs résultats sur la géométrie de la cage et l'énergie d'interaction cage-molécule invitée même si celle-ci est sous-estimée. Grâce à l'efficacité de la méthode SCC-DFTB, j'ai pu procéder à une étude systématique des propriétés structurales et énergétiques des mailles complètes pour les hydrates de CO_2 et N_2 en fonction du taux de remplissage. Les résultats confirment la sous-estimation de l'interaction hôte-invité. Il est également à noter une sous-estimation du paramètre de maille avec ce potentiel.

Si les énergies d'interaction faibles apparaissent sous estimées en SCC-DFTB par rapport à des valeurs obtenues avec des fonctionnelles DFT incluant la dispersion, les valeurs SCC-DFTB des énergies de cohésion et les stabilités relatives des différentes structures donnent des résultats satisfaisants par rapport aux données expérimentales et théoriques existantes. Tout d'abord, l'énergie de cohésion du réseau de molécules d'eau est cohérente avec les résultats DFT. En outre, nous

obtenons la stabilité relative de la structure sI par rapport à la structure sII quel que soit le taux de remplissage. Pour l'hydrate de N_2 , on remarque comme avec la DFT une inversion de la structure la plus stable avec l'augmentation du remplissage des grandes cages θ_{LC} avec cependant un décalage puisque cette inversion intervient pour $\theta_{LC} > 1$ en DFT et $\theta_{LC} > 1.5$ en SCC-DFTB. La température de déstructuration varie peu en fonction du taux de remplissage mais varie de façon plus marquée avec le type de structure : pour les hydrates de CO_2 et N_2 les températures de déstructuration sont plus élevées pour la structure sI. Les résultats de nos calculs statiques permettent de rationaliser les résultats de dynamique moléculaire : la déstructuration des hydrates précède temporellement la diffusion des molécules invitées et du point de vue énergétique statique, la création d'un défaut dans la cage est plus favorable que la diffusion d'une molécule à travers les faces des cages.

Perspectives

Ce travail de thèse offre de nombreuses perspectives pour des travaux futurs. Tout d'abord concernant les hydrates, le passage à des simulations dans l'ensemble NPT grâce à la fixation du barostat dans le code deMonNano ou l'utilisation des potentiels optimisés au sein d'autres codes comme DFTB⁺ que j'ai pu tester au cours de ma thèse pourra permettre d'obtenir une meilleure caractérisation des conditions de stabilité des hydrates de CO_2 et N_2 en fonction du taux de remplissage. Les potentiels E_{rep}^{opt} , $E_{rep}'^{opt}$ et $E_{rep}^{opt-PIMD}$ ayant été optimisés pour l'eau liquide des simulations de systèmes biphasiques (eau liquide-hydrate) ou triphasiques (eau liquide-hydrates-gaz) est la suite logique du travail effectué avant d'inclure des molécules à l'interface. Pour cela de nombreuses études ont été réalisées par des simulations de dynamique moléculaire en champ de force sur lesquelles s'appuyer. Néanmoins, en dépit de l'efficacité de la méthode SCC-DFTB, le temps de simulation va devenir plus limité en accroissant la taille des systèmes. Une perspective pour accroître la taille des systèmes et augmenter le temps de simulation sera d'utiliser une méthode de type DPMD en utilisant les résultats DFTB obtenus dans cette thèse comme données d'entraînement.

Une réserve doit être apportée concernant la faiblesse des interactions de dispersion qui régissent les interactions hôte-invité dans la structure d'hydrate et doivent la stabiliser. Une étude avec une meilleure description des interactions de dispersion serait pertinente pour obtenir une répartition des interactions dans la structure d'hydrates

plus proches des résultats DFT prenant en compte cette dernière. Enfin, la prise en compte d'une autre description de la dispersion pourra mener à un double comptage dans le potentiel répulsif O-H comme avec les NQEs. En effet une inclusion d'une partie de la dispersion réelle, présente expérimentalement, dans le potentiel répulsif est possible. Un nouveau processus d'optimisation IBI serait donc nécessaire avec la nouvelle description de la dispersion.

Bibliographie

- [1] GLE4MD Project Homepage : <http://gle4md.org/>. 48
- [2] ADAMO, C., AND BARONE, V. Toward reliable density functional methods without adjustable parameters : The PBE0 model. *J. Chem. Phys.* 110, 13 (1999), 6158–6170. 19
- [3] ALADKO, E. Y., DYADIN, Y. A., FENELONOV, V. B., LARIONOV, E. G., MANAKOV, A. Y., MEL'GUNOV, M. S., AND ZHURKO, F. V. Formation and Decomposition of Ethane, Propane, and Carbon Dioxide Hydrates in Silica Gel Mesopores under High Pressure. *J. Phys. Chem. B* 110, 39 (2006), 19717–19725. 116
- [4] ALAVI, S., OHMURA, R., AND RIPMEESTER, J. A. A molecular dynamics study of ethanol–water hydrogen bonding in binary structure I clathrate hydrate with CO₂. *J. Chem. Phys.* 134, 5 (2011), 054702. 79
- [5] ALAVI, S., RIPMEESTER, J. A., AND KLUG, D. D. Stability of rare gas structure H clathrate hydrates. *J. Chem. Phys.* 125, 10 (2006), 104501. 5, 79
- [6] ALAVI, S., SUSILO, R., AND RIPMEESTER, J. A. Linking microscopic guest properties to macroscopic observables in clathrate hydrates : Guest-host hydrogen bonding. *J. Chem. Phys.* 130, 17 (2009), 174501. 79
- [7] ALBERTÍ, M., COSTANTINI, A., LAGANÁ, A., AND PIRANI, F. Are Micelles Needed to Form Methane Hydrates in Sodium Dodecyl Sulfate Solutions? *J. Phys. Chem. B* 116, 14 (2012), 4220–4227. 5
- [8] ALDER, B. J., AND WAINWRIGHT, T. E. Phase Transition for a Hard Sphere System. *J. Chem. Phys.* 27, 5 (1957), 1208–1209. 32
- [9] ALIABADI, M., RASOOLZADEH, A., ESMAEILZADEH, F., AND ALAMDARI, A. Experimental Study of Using CuO Nanoparticles as a Methane Hydrate Promoter. *J. Nat. Gas Sci. Eng.* 27 (2015). 5

-
- [10] AMANN-WINKEL, K., BELLISSENT-FUNEL, M.-C., BOVE, L. E., LOERTING, T., NILSSON, A., PACIARONI, A., SCHLESINGER, D., AND SKINNER, L. X-ray and Neutron Scattering of Water. *Chem. Rev.* *116*, 13 (2016), 7570–7589. [7](#), [42](#)
- [11] ANGELL, C. A. Insights into phases of liquid water from study of its unusual glass-forming properties. *Science* *319*, 5863 (2008), 582–587. [7](#), [42](#)
- [12] ARAGÓN, S. R., AND PECORA, R. Fluorescence correlation spectroscopy as a probe of molecular dynamics. *J. Chem. Phys.* *64*, 4 (1976), 1791–1803. [32](#)
- [13] BABU, P., LINGA, P., KUMAR, R., AND ENGLEZOS, P. A review of the hydrate based gas separation (HBGS) process for carbon dioxide pre-combustion capture. *Energy* *85* (2015), 261–279. [1](#), [2](#), [79](#)
- [14] BADER, R. F. W. Atoms in molecules. *Acc. Chem. Res.* *18*, 1 (1985), 9–15. [26](#)
- [15] BADER, R. F. W., AND BADER, R. F. *Atoms in Molecules : A Quantum Theory*. Clarendon Press, 1990. [26](#)
- [16] BAHAR, I., ATILGAN, A. R., AND ERMAN, B. Direct evaluation of thermal fluctuations in proteins using a single-parameter harmonic potential. *Fold Des* *2*, 3 (1997), 173–181. [30](#)
- [17] BALLONE, P., ANDREONI, W., CAR, R., AND PARRINELLO, M. Equilibrium Structures and Finite Temperature Properties of Silicon Microclusters from ab initio Molecular-Dynamics Calculations. *Phys. Rev. Lett.* *60*, 4 (1988), 271–274. [32](#)
- [18] BATINA, J. T. Unsteady Euler algorithm with unstructured dynamic mesh for complex-aircraft aerodynamic analysis. *AIAA Journal* *29*, 3 (1991), 327–333. [33](#)
- [19] BECKE, A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Phys. Rev. A* *38*, 6 (1988), 3098–3100. [19](#)
- [20] BECKE, A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *J. Chem. Phys.* *98*, 7 (1993), 5648–5652. [19](#)
- [21] BERENDSEN, H. J. C., GRIGERA, J. R., AND STRAATSMA, T. P. The missing term in effective pair potentials. *J. Phys. Chem.* *91*, 24 (1987), 6269–6271. [7](#), [42](#)
- [22] BESLER, B. H., MERZ JR., K. M., AND KOLLMAN, P. A. Atomic charges derived from semiempirical methods. *J. Comput. Chem.* *11*, 4 (1990), 431–439. [26](#)
- [23] BHATTACHARJEE, G., CHOUDHARY, N., KUMAR, A., CHAKRABARTY, S., AND KUMAR, R. Effect of the amino acid L-histidine on methane hydrate growth kinetics. *J. Nat. Gas. Sci. Eng. In press* (2016). [5](#)

- [24] BIRCH, F. Finite Elastic Strain of Cubic Crystals. *Phys. Rev.* 71, 11 (1947), 809–824. [93](#), [96](#), [97](#)
- [25] BISHNOI, P. R., AND NATARAJAN, V. Formation and decomposition of gas hydrates. *Fluid Ph. Equilibria* 117, 1 (1996), 168–177. [4](#)
- [26] BORN, M., AND MAYER, J. E. Zur Gittertheorie der Ionenkristalle. *Z. Physik* 75, 1 (1932), 1–18. [30](#)
- [27] BORN, M., AND OPPENHEIMER, R. Zur Quantentheorie der Molekeln. *Ann. Phys.* 389, 20 (1927), 457–484. [11](#), [12](#)
- [28] BRAGA, C., GALINDO, A., AND MÜLLER, E. A. Nonequilibrium molecular dynamics simulation of diffusion at the liquid-liquid interface. *J. Chem. Phys.* 141, 15 (2014), 154101. [32](#)
- [29] BRANCATO, G., REGA, N., AND BARONE, V. A quantum mechanical/molecular dynamics/mean field study of acrolein in aqueous solution : analysis of H bonding and bulk effects on spectroscopic properties. *J Chem Phys* 125, 16 (2006), 164515. [32](#)
- [30] BRIANT, C. L., AND BURTON, J. J. Molecular dynamics study of the structure and thermodynamic properties of argon microclusters. *J. Chem. Phys.* 63, 5 (1975), 2045–2058. [32](#)
- [31] BROSETA, D., RUFFINE, L., AND DESMEDT, A., Eds. *Gas Hydrates 1 : Fundamentals, Characterization and Modeling*. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, 2017. [2](#)
- [32] BURLA, S. K., PINNELLI, S. R. P., AND SAIN, K. Explicating the amino acid effects for methane storage in hydrate form. *RSC Advances* 12, 16 (2022), 10178–10185. [5](#)
- [33] BURNHAM, C., AND XANTHEAS, S. Development of Transferable Interaction Models for Water : III. Reparameterization of an All-Atom Polarizable Rigid Model (TTM2-R) from First Principles. *J. Chem. Phys.* 116 (2002), 1500–1510. [7](#), [42](#)
- [34] BURNHAM, C. J., LI, J., XANTHEAS, S. S., AND LESLIE, M. The parametrization of a Thole-type all-atom polarizable water model from first principles and its application to the study of water clusters (n=2–21) and the phonon spectrum of ice Ih. *J. Chem. Phys.* 110, 9 (1999), 4566–4581. [7](#), [42](#)
- [35] BUTCHER, J. C. A history of Runge-Kutta methods. *Appl. Numer. Math.* 20, 3 (1996), 247–260. [33](#)

- [36] BUTCHER, J. C. *Numerical Methods for Ordinary Differential Equations*. John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, 2008. [33](#)
- [37] CANCÈS, E., MENNUCCI, B., AND TOMASI, J. A new integral equation formalism for the polarizable continuum model : Theoretical background and applications to isotropic and anisotropic dielectrics. *J. Chem. Phys.* *107*, 8 (1997), 3032–3041. [26](#)
- [38] CERIOTTI, M., BUSSI, G., AND PARRINELLO, M. Nuclear Quantum Effects in Solids Using a Colored-Noise Thermostat. *Phys. Rev. Lett.* *103*, 3 (2009), 030603. [48](#)
- [39] CERIOTTI, M., FANG, W., KUSALIK, P. G., MCKENZIE, R. H., MICHAELIDES, A., MORALES, M. A., AND MARKLAND, T. E. Nuclear Quantum Effects in Water and Aqueous Systems : Experiment, Theory, and Current Challenges. *Chem. Rev.* *116*, 13 (2016), 7529–7550. [7](#), [42](#), [47](#), [48](#)
- [40] CERIOTTI, M., AND MANOLOPOULOS, D. E. Efficient First-Principles Calculation of the Quantum Kinetic Energy and Momentum Distribution of Nuclei. *Phys. Rev. Lett.* *109*, 10 (2012), 100604. [37](#), [48](#)
- [41] CERIOTTI, M., MORE, J., AND MANOLOPOULOS, D. E. i-PI : A Python interface for ab initio path integral molecular dynamics simulations. *Comput. Phys. Commun.* *185*, 3 (2014), 1019–1026. [48](#)
- [42] CHANDLER, D., AND WOLYNES, P. G. Exploiting the isomorphism between quantum theory and classical statistical mechanics of polyatomic fluids. *J. Chem. Phys.* *74*, 7 (1981), 4078–4095. [37](#)
- [43] CHARATI, S. G., AND STERN, S. A. Diffusion of Gases in Silicone Polymers : Molecular Dynamics Simulations. *Macromolecules* *31*, 16 (1998), 5529–5535. [32](#)
- [44] CHAZALLON, B., AND KUHS, W. F. In situ structural properties of N₂-, O₂-, and air-clathrates by neutron diffraction. *J. Chem. Phys.* *117*, 1 (2002), 308–320. [78](#), [90](#), [104](#), [132](#)
- [45] CHEN, B., IVANOV, I., KLEIN, M. L., AND PARRINELLO, M. Hydrogen Bonding in Water. *Phys. Rev. Lett.* *91*, 21 (2003), 215503. [42](#)
- [46] CHEN, M., KO, H.-Y., REMSING, R. C., CALEGARI ANDRADE, M. F., SANTRA, B., SUN, Z., SELONI, A., CAR, R., KLEIN, M. L., PERDEW, J. P., AND WU, X. Ab initio theory and modeling of water. *Proc Natl Acad Sci USA* *114*, 41 (2017), 10846–10851. [7](#)

- [47] CHENG, B., ENGEL, E. A., BEHLER, J., DELLAGO, C., AND CERIOTTI, M. Ab initio thermodynamics of liquid and solid water. *PNAS* 116, 4 (2019), 1110–1115. [37](#), [43](#)
- [48] CHIALVO, A., HOUSSA, M., AND CUMMINGS, P. Molecular Dynamics Study of the Structure and Thermophysical Properties of Model si Clathrate Hydrates. *J. Phys. Chem. B* 106 (2002), 442–451. [5](#), [79](#)
- [49] CHO, C. H., SINGH, S., AND ROBINSON, G. W. Understanding all of water’s anomalies with a nonlocal potential. *J. Chem. Phys.* 107, 19 (1997), 7979–7988. [7](#), [42](#)
- [50] CHONG, Z. R., YANG, S. H. B., BABU, P., LINGA, P., AND LI, X.-S. Review of natural gas hydrates as an energy resource : Prospects and challenges. *Applied Energy* 162, C (2016), 1633–1652. [1](#), [2](#), [78](#)
- [51] CHRISTIANSEN, R. L., AND SLOAN JR., E. D. Mechanisms and Kinetics of Hydrate Formation. *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 715, 1 (1994), 283–305. [4](#)
- [52] CICCOTTI, G., FRENKEL, D., AND McDONALD, I. R. *Simulation of Liquids and Solids : Molecular Dynamics and Monte Carlo Methods in Statistical Mechanics*. North-Holland, 1987. [32](#)
- [53] CISNEROS, G. A., WIKFELDT, K. T., OJAMÄE, L., LU, J., XU, Y., TORABIFARD, H., BARTÓK, A. P., CSÁNYI, G., MOLINERO, V., AND PAESANI, F. Modeling Molecular Interactions in Water : From Pairwise to Many-Body Potential Energy Functions. *Chem. Rev.* 116, 13 (2016), 7501–7528. [7](#), [42](#)
- [54] CLADEK, B. R., EVERETT, S. M., MCDONNELL, M. T., TUCKER, M. G., KEFFER, D. J., AND RAWN, C. J. Molecular Rotational Dynamics in Mixed CH₄–CO₂ Hydrates : Insights from Molecular Dynamics Simulations. *J. Phys. Chem. C* 123, 43 (2019), 26251–26262. [79](#)
- [55] CLARK, T., AND KOCH, R. *The Chemist’s Electronic Book of Orbitals*. Springer, Berlin, Heidelberg, 1999. [15](#)
- [56] CONDE, M. M., AND VEGA, C. Determining the three-phase coexistence line in methane hydrates using computer simulations. *J. Chem. Phys.* 133, 6 (2010), 064507. [5](#), [79](#)
- [57] COVENEY, P. V., AND WAN, S. On the calculation of equilibrium thermodynamic properties from molecular dynamics. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18, 44 (2016), 30236–30240. [32](#)

- [58] COX, S. J., TOWLER, M. D., ALFÈ, D., AND MICHAELIDES, A. Benchmarking the performance of density functional theory and point charge force fields in their description of sI methane hydrate against diffusion Monte Carlo. *J. Chem. Phys.* *140*, 17 (2014), 174703. [5](#), [79](#)
- [59] CRAMER, C. J. *Essentials of computational chemistry : theories and models*, 2nd ed ed. Wiley, Chichester, West Sussex, England ; Hoboken, NJ, 2004. [15](#)
- [60] CUNY, J., CERDA CALATAYUD, J., ANSARI, N., HASSANALI, A. A., RAPACIOLI, M., AND SIMON, A. Simulation of Liquids with the Tight-Binding Density-Functional Approach and Improved Atomic Charges. *J. Phys. Chem. B* *124*, 34 (2020), 7421–7432. [xiii](#), [7](#), [43](#), [44](#), [45](#), [48](#), [61](#), [63](#), [64](#), [74](#), [90](#)
- [61] DANG, L. X., AND CHANG, T.-M. Molecular dynamics study of water clusters, liquid, and liquid–vapor interface of water with many-body potentials. *J. Chem. Phys.* *106*, 19 (1997), 8149–8159. [32](#)
- [62] DASGUPTA, S., LAMBROS, E., PERDEW, J. P., AND PAESANI, F. Elevating density functional theory to chemical accuracy for water simulations through a density-corrected many-body formalism. *Nature Communications* *12*, 1 (2021). [42](#), [43](#)
- [63] DASHTI, H., YEW, L., AND LOU, X. Recent advances in gas hydrate-based CO₂ capture. *J. Nat. Gas Sci. Eng.* *23* (2015), 195–207. [1](#), [2](#), [79](#)
- [64] DAVIDSON, D. W., HANDA, Y. P., RATCLIFFE, C. I., TSE, J. S., AND POWELL, B. M. The ability of small molecules to form clathrate hydrates of structure II. *Nature* *311*, 5982 (1984), 142–143. [2](#)
- [65] DE DEUGD, R. M., JAGER, M. D., AND DE SWAAN ARONS, J. Mixed hydrates of methane and water-soluble hydrocarbons modeling of empirical results. *AIChE Journal* *47*, 3 (2001), 693–704. [4](#)
- [66] DEMUROV, A., RADHAKRISHNAN, R., AND TROUT, B. L. Computations of diffusivities in ice and CO₂ clathrate hydrates via molecular dynamics and Monte Carlo simulations. *J. Chem. Phys.* *116*, 2 (2002), 702–709. [5](#), [79](#), [118](#), [129](#)
- [67] DESMEDT, A., BEDOURET, L., PEFOUTE, E., POUVREAU, M., SAY-LIANG-FAT, S., AND ALVAREZ, M. Energy landscape of clathrate hydrates. *Eur. Phys. J. Spec. Top.* *213*, 1 (2012), 103–127. [iv](#), [78](#), [80](#)
- [68] DESMEDT, A., MARTIN-GONDRE, L., NGUYEN, T. T., PETUYA, C., BARANDIARAN, L., BABOT, O., TOUPANCE, T., GRIM, R. G., AND SUM, A. K.

- Modifying the Flexibility of Water Cages by Co-Including Acidic Species within Clathrate Hydrate. *J. Phys. Chem. C*, 119 (2015), 8904–8911. [93](#)
- [69] DI PROFIO, P., ARCA, S., GERMANI, R., AND SAVELLI, G. Surfactant promoting effects on clathrate hydrate formation : Are micelles really involved? *Chem. Eng. Sci.* 60 (2005), 4141–4145. [5](#)
- [70] DIETHELM, K., FORD, N. J., AND FREED, A. D. A Predictor-Corrector Approach for the Numerical Solution of Fractional Differential Equations. *Nonlinear Dynamics* 29, 1 (2002), 3–22. [33](#)
- [71] DISTASIO, R. A., SANTRA, B., LI, Z., WU, X., AND CAR, R. The individual and collective effects of exact exchange and dispersion interactions on the ab initio structure of liquid water. *J. Chem. Phys.* 141, 8 (2014), 084502. [iv](#), [viii](#), [7](#), [42](#), [70](#), [71](#), [170](#), [171](#)
- [72] DOEMER, M., LIBERATORE, E., KNAUP, J. M., TAVERNELLI, I., AND ROTH-LISBERGER, U. *In situ* parameterisation of SCC-DFTB repulsive potentials by iterative Boltzmann inversion. *Mol. Phys.* 111, 22-23 (2013), 3595–3607. [7](#), [44](#), [45](#), [64](#)
- [73] DONALD A. MCQUARRIE. *Statistical Mechanics*. 2000. [46](#)
- [74] DOUZET, J., KWATERSKI, M., LALLEMAND, A., CHAUVY, F., FLICK, D., AND HERRI, J.-M. Prototyping of a real size air-conditioning system using a tetra-n-butylammonium bromide semiclathrate hydrate slurry as secondary two-phase refrigerant – Experimental investigations and modelling. *Int. J. Refrig.* 36, 6 (2013), 1616–1631. [1](#), [79](#)
- [75] DU, Q.-S., LI, D.-P., LIU, P.-J., AND HUANG, R.-B. Molecular potential energies in dodecahedron cell of methane hydrate and dispersion correction for DFT. *J Mol Graph Model* 27, 2 (2008), 140–146. [5](#), [79](#)
- [76] DYKE, T. R., AND MUENTER, J. S. Electric dipole moments of low J states of H₂O and D₂O. *J. Chem. Phys.* 59, 6 (2003), 3125. [73](#)
- [77] ELSTNER, M. The SCC-DFTB method and its application to biological systems. *Theor. Chem. Acc.* 116 (2006), 316–325. [43](#), [44](#)
- [78] ELSTNER, M., FRAUENHEIM, T., MCKELVEY, J., AND SEIFERT, G. Density Functional Tight Binding : Contributions from the American Chemical Society Symposium. *J.Phys. Chem. A* 111 (2007), 5607–5608. [20](#)
- [79] ELSTNER, M., HOBZA, P., FRAUENHEIM, T., SUHAI, S., AND KAXIRAS, E. Hydrogen bonding and stacking interactions of nucleic acid base pairs : A density-

- functional-theory based treatment. *J. Chem. Phys.* *114*, 12 (2001), 5149–5155. [26](#)
- [80] ELSTNER, M., POREZAG, D., JUNGNICHEL, G., ELSNER, J., HAUGK, M., FRAUENHEIM, T., SUHAI, S., AND SEIFERT, G. Self-consistent-charge density-functional tight-binding method for simulations of complex materials properties. *Phys. Rev. B* *58*, 11 (1998), 7260–7268. [7](#), [13](#), [20](#), [24](#), [43](#), [46](#)
- [81] ELSTNER, M., AND SEIFERT, G. Density functional tight binding. *Philos. Trans. Royal Soc. A* *372*, 2011 (2014), 20120483. [13](#)
- [82] ELTAREB, A., LOPEZ, G. E., AND GIOVAMBATTISTA, N. Nuclear quantum effects on the thermodynamic, structural, and dynamical properties of water. *Phys. Chem. Chem. Phys.* *23*, 11 (2021), 6914–6928. [37](#)
- [83] ELTON, D. Compelling Alternative Theories for Exclusion Zone Phenomena in Water and Other Liquids. [42](#)
- [84] ERRINGTON, J. R., AND DEBENEDETTI, P. G. Relationship between structural order and the anomalies of liquid water. *Nature* *409*, 6818 (2001), 318–321. [7](#), [42](#)
- [85] FERDOWS, M., AND OTA, M. Molecular Simulation Study for CO₂ Clathrate Hydrate. *Chem. Eng. & Tech.* *28*, 2 (2005), 168–173. [5](#), [6](#), [79](#)
- [86] FLEYFEL, F., AND DEVLIN, J. P. FT-IR spectra of 90 K films of simple, mixed, and double clathrate hydrates of trimethylene oxide, methyl chloride, carbon dioxide, tetrahydrofuran, and ethylene oxide containing decoupled water-d₂. *J. Phys. Chem.* *92*, 3 (1988), 631–635. [78](#), [80](#)
- [87] FOULKES, W. M. C., AND HAYDOCK, R. Tight-binding models and density-functional theory. *Phys. Rev. B* *39*, 17 (1989), 12520–12536. [20](#)
- [88] FOURNAISON, L., DELAHAYE, A., CHATTI, I., AND PETITET, J.-P. CO₂ Hydrates in Refrigeration Processes. *Ind. Eng. Chem. Res.* *43*, 20 (2004), 6521–6526. [1](#), [79](#)
- [89] FRAIGE, F. Y., AND LANGSTON, P. A. Integration schemes and damping algorithms in distinct element models. *Adv. Powder Technol.* *15*, 2 (2004), 227–245. [33](#)
- [90] FRANSSON, T., HARADA, Y., KOSUGI, N., BESLEY, N. A., WINTER, B., REHR, J. J., PETTERSSON, L. G. M., AND NILSSON, A. X-ray and Electron Spectroscopy of Water. *Chem. Rev.* *116*, 13 (2016), 7551–7569. [7](#), [42](#)
- [91] FRAUENHEIM, T., SEIFERT, G., ELSTERNER, M., HAJNAL, Z., JUNGNICHEL, G., POREZAG, D., SUHAI, S., AND SCHOLZ, R. A Self-Consistent Charge

- Density-Functional Based Tight-Binding Method for Predictive Materials Simulations in Physics, Chemistry and Biology. *Phys. status solidi (b)* 217, 1 (2000), 41–62. [43](#)
- [92] FRENKEL, D., AND SMIT, B. *Understanding Molecular Simulation : From Algorithms to Applications*. Elsevier, 2001. [30](#), [32](#)
- [93] FRITSCH, S., POTESTIO, R., DONADIO, D., AND KREMER, K. Nuclear Quantum Effects in Water : A Multiscale Study. *J. Chem. Theory Comput.* 10, 2 (2014), 816–824. [42](#)
- [94] GALLO, P., AMANN-WINKEL, K., ANGELL, C. A., ANISIMOV, M. A., CAUPIN, F., CHAKRAVARTY, C., LASCARIS, E., LOERTING, T., PANAGIOTOPOULOS, A. Z., RUSSO, J., SELLBERG, J. A., STANLEY, H. E., TANAKA, H., VEGA, C., XU, L., AND PETTERSSON, L. G. M. Water : A Tale of Two Liquids. *Chem. Rev.* 116, 13 (2016), 7463–7500. [7](#), [42](#)
- [95] GAO, J., AND THOMPSON, M. A., Eds. *Combined Quantum Mechanical and Molecular Mechanical Methods*. ACS Symposium Series. Oxford University Press, Oxford, New York, 1999. [13](#)
- [96] GARTNER, T. E., ZHANG, L., PIAGGI, P. M., CAR, R., PANAGIOTOPOULOS, A. Z., AND DEBENEDETTI, P. G. Signatures of a liquid–liquid transition in an ab initio deep neural network model for water. *PNAS* 117, 42 (2020), 26040–26046. [43](#)
- [97] GAUS, M., CUI, Q., AND ELSTNER, M. DFTB3 : Extension of the Self-Consistent-Charge Density-Functional Tight-Binding Method (SCC-DFTB). *J. Chem. Theory Comput.* 7, 4 (2011), 931–948. [20](#)
- [98] GEAR, C. The Numerical Integration of Ordinary Differential Equations of Various Orders. *Math. Comput.* 21 (1969). [33](#)
- [99] GENG, C.-Y., WEN, H., AND ZHOU, H. Molecular Simulation of the Potential of Methane Reoccupation during the Replacement of Methane Hydrate by CO₂. *J. Phys. Chem. A* 113, 18 (2009), 5463–5469. [5](#), [79](#)
- [100] GIANTURCO, F. A., PAESANI, F., LARANJEIRA, M. F., VASSILENKO, V., AND CUNHA, M. A. Intermolecular forces from density functional theory. III. A multiproperty analysis for the Ar(1S)-CO(1) interaction. *J. Chem. Phys.* 110, 16 (1999), 7832–7845. [26](#)

- [101] GILLAN, M. J., ALFÈ, D., BARTÓK, A. P., AND CSÁNYI, G. First-principles energetics of water clusters and ice : A many-body analysis. *J. Chem. Phys.* *139*, 24 (2013), 244504. [7](#), [42](#)
- [102] GIRIFALCO, L. A., AND WEIZER, V. G. Application of the Morse Potential Function to Cubic Metals. *Phys. Rev.* *114*, 3 (1959), 687–690. [30](#)
- [103] GLENDENING, E. D., LANDIS, C. R., AND WEINHOLD, F. Natural bond orbital methods. *WIREs Comput. Mol. Sci.* *2*, 1 (2012), 1–42. [26](#)
- [104] GLENDENING, E. D., AND WEINHOLD, F. Natural resonance theory : II. Natural bond order and valency. *J. Comput. Chem.* *19*, 6 (1998), 610–627. [26](#)
- [105] GOEL, N. In situ methane hydrate dissociation with carbon dioxide sequestration : Current knowledge and issues. *J. Pet. Sci. Eng.* *51*, 3 (2006), 169–184. [1](#), [2](#), [4](#), [79](#)
- [106] GOURSOT, A., MINEVA, T., KEVORKYANTS, R., AND TALBI, D. Interaction between n-Alkane Chains : Applicability of the Empirically Corrected Density Functional Theory for Van der Waals Complexes. *J Chem Theory Comput* *3*, 3 (2007), 755–763. [26](#)
- [107] GOYAL, P., ELSTNER, M., AND CUI, Q. Application of the SCC-DFTB Method to Neutral and Protonated Water Clusters and Bulk Water. *J. Phys. Chem. B* *115*, 20 (2011), 6790–6805. [7](#), [43](#), [44](#), [45](#), [63](#)
- [108] GOYAL, P., QIAN, H.-J., IRLE, S., LU, X., ROSTON, D., MORI, T., ELSTNER, M., AND CUI, Q. Molecular Simulation of Water and Hydration Effects in Different Environments : Challenges and Developments for DFTB Based Models. *J. Phys. Chem. B* *118*, 38 (2014), 11007–11027. [63](#), [64](#)
- [109] GRIFFITHS, D. J., AND SCHROETER, D. F. *Introduction to Quantum Mechanics*, 3 ed. Cambridge University Press, 2018. [10](#)
- [110] GRIMME, S. Accurate description of van der Waals complexes by density functional theory including empirical corrections. *J Comput Chem* *25*, 12 (2004), 1463–1473. [26](#)
- [111] GUIDON, M., SCHIFFMANN, F., HUTTER, J., AND VANDEVONDELE, J. Ab initio molecular dynamics using hybrid density functionals. *J. Chem. Phys.* *128*, 21 (2008), 214104. [7](#), [42](#)
- [112] GUTIERREZ, R., FRAUENHEIM, T., KÖHLER, T., AND SEIFERT, G. Stability of silicon carbide structures : from clusters to solid surfaces. *J. Mater. Chem.* *6*, 10 (1996), 1657–1663. [32](#)

- [113] HABERSHON, S., MANOLOPOULOS, D. E., MARKLAND, T. E., AND MILLER, T. F. Ring-Polymer Molecular Dynamics : Quantum Effects in Chemical Dynamics from Classical Trajectories in an Extended Phase Space. *Annu. Rev. Phys. Chem.* *64*, 1 (2013), 387–413. [42](#)
- [114] HABERSHON, S., MARKLAND, T. E., AND MANOLOPOULOS, D. E. Competing quantum effects in the dynamics of a flexible water model. *J. Chem. Phys.* *131*, 2 (2009), 024501. [42](#)
- [115] HAMMERSCHMIDT, E. G. Formation of Gas Hydrates in Natural Gas Transmission Lines. *Ind. Eng. Chem.* *26*, 8 (1934), 851–855. [1](#), [78](#)
- [116] HAND, K. P., CHYBA, C. F., CARLSON, R. W., AND COOPER, J. F. Clathrate Hydrates of Oxidants in the Ice Shell of Europa. *Astrobiology* *6*, 3 (2006), 463–482. [1](#), [78](#)
- [117] HANSEN, T. C., FALENTY, A., AND KUHS, W. F. Lattice constants and expansivities of gas hydrates from 10 K up to the stability limit. *J. Chem. Phys.* *144*, 5 (2016), 054301. [80](#)
- [118] HARTREE, D. R. The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part I. Theory and Methods. *Math. Proc. Camb. Phil. Soc.* *24*, 1 (1928), 89–110. [14](#)
- [119] HEAD-GORDON, M., RICO, R. J., OUMI, M., AND LEE, T. J. A doubles correction to electronic excited states from configuration interaction in the space of single substitutions. *Chem. Phys. Lett.* *219*, 1 (1994), 21–29. [15](#)
- [120] HELGAKER, T., JASZUŃSKI, M., AND RUUD, K. Ab Initio Methods for the Calculation of NMR Shielding and Indirect Spinminus signSpin Coupling Constants. *Chem Rev* *99*, 1 (1999), 293–352. [15](#)
- [121] HENDERSON, T. M., IZMAYLOV, A. F., SCALMANI, G., AND SCUSERIA, G. E. Can short-range hybrids describe long-range-dependent properties? *J. Chem. Phys.* *131*, 4 (2009), 044108. [19](#)
- [122] HERMAN, F., VAN DYKE, J. P., AND ORTENBURGER, I. B. Improved Statistical Exchange Approximation for Inhomogeneous Many-Electron Systems. *Phys. Rev. Lett.* *22*, 16 (1969), 807–811. [19](#)
- [123] HESS, B. Determining the shear viscosity of model liquids from molecular dynamics simulations. *J. Chem. Phys.* *116*, 1 (2002), 209–217. [32](#)
- [124] HOHENBERG, P., AND KOHN, W. Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev.* *136*, 3B (1964), B864–B871. [16](#)

- [125] HOLDER, G. D., AND HAND, J. H. Multiple-phase equilibria in hydrates from methane, ethane, propane and water mixtures. *AIChE Journal* (1982). [4](#)
- [126] HONEYCUTT, J. D., AND ANDERSEN, H. C. Molecular dynamics study of melting and freezing of small Lennard-Jones clusters. *J. Phys. Chem.* *91*, 19 (1987), 4950–4963. [32](#)
- [127] HOOVER, W. G. Canonical dynamics : Equilibrium phase-space distributions. *Phys. Rev. A* *31*, 3 (1985), 1695–1697. [48](#), [110](#)
- [128] JACOBSON, L. C., HUJO, W., AND MOLINERO, V. Amorphous Precursors in the Nucleation of Clathrate Hydrates. *J. Am. Chem. Soc.* *132*, 33 (2010), 11806–11811. [4](#)
- [129] JACOBSON, L. C., HUJO, W., AND MOLINERO, V. Nucleation Pathways of Clathrate Hydrates : Effect of Guest Size and Solubility. *J. Phys. Chem. B* *114*, 43 (2010), 13796–13807. [4](#)
- [130] JENSEN, F. *Introduction to Computational Chemistry*. John Wiley & Sons, 2017. [13](#), [15](#)
- [131] JIA, J., LIANG, Y., TSUJI, T., MURATA, S., AND MATSUOKA, T. Elasticity and Stability of Clathrate Hydrate : Role of Guest Molecule Motions. *Sci Rep* *7*, 1 (2017), 1290. [5](#), [79](#), [90](#), [97](#)
- [132] JIANG, H., AND JORDAN, K. D. Comparison of the Properties of Xenon, Methane, and Carbon Dioxide Hydrates from Equilibrium and Nonequilibrium Molecular Dynamics Simulations. *J. Phys. Chem. C* *114*, 12 (2010), 5555–5564. [79](#), [90](#)
- [133] JONCHIERE, R., SEITSONEN, A. P., FERLAT, G., SAITTA, A. M., AND VUILLEUMIER, R. Van der Waals effects in ab initio water at ambient and supercritical conditions. *J. Chem. Phys.* *135*, 15 (2011), 154503. [7](#), [42](#)
- [134] JONES, J. E., AND CHAPMAN, S. On the determination of molecular fields.—I. From the variation of the viscosity of a gas with temperature. *Proc. Math. Phys. Eng. Sci.* *106*, 738 (1924), 441–462. [30](#), [31](#)
- [135] KANG, K. C., LINGA, P., PARK, K.-N., CHOI, S.-J., AND LEE, J. D. Seawater desalination by gas hydrate process and removal characteristics of dissolved ions (Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, B³⁺, Cl, SO₄²⁻). *Desalination* *353* (2014), 84. [1](#), [79](#)
- [136] KANG, S.-P., AND LEE, J.-W. Kinetic behaviors of CO₂ hydrates in porous media and effect of kinetic promoter on the formation kinetics. *Chem. Eng. Sci.* *65* (2010), 1840–1845. [5](#)

- [137] KAPLAN, I. G. *Intermolecular Interactions : Physical Picture, Computational Methods and Model Potentials*. John Wiley & Sons, 2006. [30](#)
- [138] KARPLUS, M., AND MCCAMMON, J. A. Molecular dynamics simulations of biomolecules. *Nat Struct Mol Biol* *9*, 9 (2002), 646–652. [32](#)
- [139] KE, W., AND CHEN, D. A short review on natural gas hydrate, kinetic hydrate inhibitors and inhibitor synergists. *Chin. J. Chem. Eng.* *27*, 9 (2019), 2049–2061. [iii](#), [4](#), [5](#)
- [140] KHAN, A. Ab initio studies of (H₂O)₂₈ hexakaidecahedral cluster with Ne, N₂, CH₄, and C₂H₆ guest molecules in the cavity. *J. Chem. Phys.* *116*, 15 (2002), 6628–6633. [5](#), [6](#), [79](#)
- [141] KIRCHNER, M. T., BOESE, R., BILLUPS, W. E., AND NORMAN, L. R. Gas Hydrate Single-Crystal Structure Analyses. *J. Am. Chem. Soc.* *126*, 30 (2004), 9407–9412. [v](#), [90](#), [92](#)
- [142] KOH, C. A., SUM, A. K., AND SLOAN, E. D. Gas hydrates : Unlocking the energy from icy cages. *J. Appl. Phys.* *106*, 6 (2009), 061101. [78](#)
- [143] KOH, C. A., SUM, A. K., AND SLOAN, E. D. State of the art : Natural gas hydrates as a natural resource. *J. Nat. Gas Sci. Eng.* *8* (2012), 132–138. [1](#), [2](#)
- [144] KOHANOFF, J. *Electronic Structure Calculations for Solids and Molecules : Theory and Computational Methods*. Cambridge University Press, 2006. [15](#)
- [145] KOHN, W. Nobel Lecture : Electronic structure of matter—wave functions and density functionals. *Rev. Mod. Phys.* *71*, 5 (1999), 1253–1266. [16](#)
- [146] KOHN, W., AND SHAM, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys. Rev.* *140*, 4A (1965), A1133–A1138. [16](#), [17](#), [19](#)
- [147] KONDORI, J., ZENDEHBOUDI, S., AND JAMES, L. Molecular dynamic simulations to evaluate dissociation of hydrate structure II in the presence of inhibitors : A mechanistic study. *Chem. Eng. Res. Des.* *149* (2019), 81–94. [5](#), [6](#), [79](#)
- [148] KONDORI, J., ZENDEHBOUDI, S., AND JAMES, L. New insights into methane hydrate dissociation : Utilization of molecular dynamics strategy. *Fuel* *249* (2019), 264–276. [79](#)
- [149] KRISHNAN, R., AND POPLE, J. A. Approximate fourth-order perturbation theory of the electron correlation energy. *Int. J. Quantum Chem.* *14*, 1 (1978), 91–100. [15](#)

- [150] KRUKAU, A. V., VYDROV, O. A., IZMAYLOV, A. F., AND SCUSERIA, G. E. Influence of the exchange screening parameter on the performance of screened hybrid functionals. *J. Chem. Phys.* *125*, 22 (2006), 224106. [19](#)
- [151] KUMAR, P., MISHRA, B. K., AND SATHYAMURTHY, N. Density functional theoretic studies of host–guest interaction in gas hydrates. *Comput. Theor. Chem.* *1029* (2014), 26–32. [v](#), [xiv](#), [5](#), [6](#), [79](#), [80](#), [83](#), [85](#), [86](#), [87](#), [88](#), [89](#)
- [152] KUTTA, W. *Beitrag zur näherungsweise Integration totaler Differentialgleichungen*. Teubner, 1901. [33](#)
- [153] LEE, C., YANG, W., AND PARR, R. G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B* *37*, 2 (1988), 785–789. [19](#)
- [154] LEE, H., LEE, J.-W., KIM, D. Y., PARK, J., SEO, Y.-T., ZENG, H., MOUDRAKOVSKI, I. L., RATCLIFFE, C. I., AND RIPMEESTER, J. A. Tuning clathrate hydrates for hydrogen storage. *Nature* *434*, 7034 (2005), 743–746. [1](#), [79](#)
- [155] LEE, Y.-J., KAWAMURA, T., YAMAMOTO, Y., AND YOON, J.-H. Phase Equilibrium Studies of Tetrahydrofuran (THF) + CH₄, THF + CO₂, CH₄ + CO₂, and THF + CO₂ + CH₄ Hydrates. *J. Chem. Eng. Data* *57*, 12 (2012), 3543–3548. [4](#)
- [156] LENNARD-JONES, J. E. Cohesion. *Proc. Phys. Soc.* *43*, 5 (1931), 461–482. [31](#)
- [157] LEOPÉRCIO, B. C., DE SOUZA MENDES, P. R., AND FULLER, G. G. Growth Kinetics and Mechanics of Hydrate Films by Interfacial Rheology. *Langmuir* *32*, 17 (2016), 4203–4209. [4](#)
- [158] LEVY, M. Universal variational functionals of electron densities, first-order density matrices, and natural spin-orbitals and solution of the v-representability problem. *Proc Natl Acad Sci U S A* *76*, 12 (1979), 6062–6065. [16](#)
- [159] LEWIS, J. P., AND SANKEY, O. F. Geometry and energetics of DNA basepairs and triplets from first principles quantum molecular relaxations. *Biophys J* *69*, 3 (1995), 1068–1076. [26](#)
- [160] LI, C., ZHENG, X., SU, N. Q., AND YANG, W. Localized orbital scaling correction for systematic elimination of delocalization error in density functional approximations. *Natl. Sci. Rev.* *5*, 2 (2018), 203–215. [19](#)
- [161] LI, Q., KOLB, B., ROMÁN-PÉREZ, G., SOLER, J. M., YNDURAIN, F., KONG, L., LANGRETH, D. C., AND THONHAUSER, T. Ab initio energetics and kinetics

- study of h₂ and ch₄ in the SI clathrate hydrate. *Phys. Rev. B* *84*, 15 (2011), 153103. [5](#), [6](#), [79](#)
- [162] LIANG, S., AND KUSALIK, P. G. Crystal Growth Simulations of H₂S Hydrate. *J. Phys. Chem. B* *114*, 29 (2010), 9563–9571. [129](#)
- [163] LIANG, S., AND KUSALIK, P. G. Explorations of gas hydrate crystal growth by molecular simulations. *Chem. Phys. Lett.* *494*, 4 (2010), 123–133. [5](#), [6](#), [79](#)
- [164] LIANG, S., LIANG, D., WU, N., YI, L., AND HU, G. Molecular Mechanisms of Gas Diffusion in CO₂ Hydrates. *J. Phys. Chem. C* *120*, 30 (2016), 16298–16304. [5](#), [79](#), [118](#)
- [165] LIU, J., LAN, J., AND HE, X. Toward High-level Machine Learning Potential for Water Based on Quantum Fragmentation and Neural Networks. *J. Phys. Chem. A* *126*, 24 (2022), 3926–3936. [43](#)
- [166] LIU, J., MILLER, W. H., FANOURGAKIS, G. S., XANTHEAS, S. S., IMOTO, S., AND SAITO, S. Insights in quantum dynamical effects in the infrared spectroscopy of liquid water from a semiclassical study with an *ab initio* -based flexible and polarizable force field. *J. Chem. Phys.* *135*, 24 (2011), 244503. [5](#), [6](#), [79](#)
- [167] LIU, Y., ZHAO, J., AND XU, J. Dissociation mechanism of carbon dioxide hydrate by molecular dynamic simulation and *ab initio* calculation. *Comput. Theor. Chem.* *991* (2012), 165–173. [79](#), [82](#), [113](#), [117](#), [118](#), [120](#), [132](#)
- [168] LOUISNARD, F. *Exploration de paysages énergétiques et effets quantiques nucléaires : approche parallel-tempering path-integral molecular dynamics*. phd, Université de Toulouse, Université Toulouse III - Paul Sabatier, 2022. [39](#), [40](#)
- [169] LOURENÇO, M. P., DOS SANTOS, E. C., PETERSSON, L. G. M., AND DUARTE, H. A. Accurate SCC-DFTB Parametrization for Bulk Water. *J. Chem. Theory Comput.* *16*, 3 (2020), 1768–1778. [7](#), [43](#), [44](#), [45](#), [46](#), [63](#), [64](#)
- [170] LU, T., AND CHEN, F. Multiwfn : A multifunctional wavefunction analyzer. *J. Comput. Chem.* *33*, 5 (2012), 580–592. [26](#)
- [171] LÖWDIN, P.-O. The historical development of the electron correlation problem. *Int. J. Quantum Chem.* *55*, 2 (1995), 77–102. [15](#)
- [172] MAHESHWARY, S., PATEL, N., SATHYAMURTHY, N., KULKARNI, A. D., AND GADRE, S. R. Structure and Stability of Water Clusters (H₂O)_n, n = 820 : An *Ab Initio* Investigation. *J. Phys. Chem. A* *105*, 46 (2001), 10525–10537. [81](#)

- [173] MAHONEY, M. W., AND JORGENSEN, W. L. A five-site model for liquid water and the reproduction of the density anomaly by rigid, nonpolarizable potential functions. *J. Chem. Phys.* *112*, 20 (2000), 8910–8922. [7](#), [42](#)
- [174] MAJID, A. A. A., WORLEY, J., AND KOH, C. A. Thermodynamic and Kinetic Promoters for Gas Hydrate Technological Applications. *Energy & Fuels* *35*, 23 (2021), 19288–19301. [iii](#), [2](#), [4](#), [5](#)
- [175] MAKIYA, T., MURAKAMI, T., TAKEYA, S., SUM, A. K., ALAVI, S., AND OHMURA, R. Synthesis and characterization of clathrate hydrates containing carbon dioxide and ethanol. *Phys. Chem. Chem. Phys.* *12*, 33 (2010), 9927–9932. [1](#), [2](#), [78](#)
- [176] MARKLAND, T. E., HABERSHON, S., AND MANOLOPOULOS, D. E. Quantum diffusion of hydrogen and muonium atoms in liquid water and hexagonal ice. *J Chem Phys* *128*, 19 (2008), 194506. [37](#)
- [177] MARSALEK, O., AND MARKLAND, T. E. Ab initio molecular dynamics with nuclear quantum effects at classical cost : Ring polymer contraction for density functional theory. *J. Chem. Phys.* *144*, 5 (2016), 054112. [42](#)
- [178] MARSH, K. N. Recommended reference materials for the realization of physico-chemical properties. Tech. rep., Blackwell Scientific Publications, 1987. [xiii](#), [xvi](#), [74](#), [173](#)
- [179] MARTYNA, G. J., KLEIN, M. L., AND TUCKERMAN, M. Nosé-Hoover chains : The canonical ensemble via continuous dynamics. *J. Chem. Phys.* *97*, 4 (1992), 2635–2643. [48](#), [110](#)
- [180] MARX, D., AND PARRINELLO, M. Ab initio path-integral molecular dynamics. *Z. Physik B - Condensed Matter* *95*, 2 (1994), 143–144. [42](#)
- [181] MARX, D., AND PARRINELLO, M. Ab initio path integral molecular dynamics : Basic ideas. *J. Chem. Phys.* *104*, 11 (1996), 4077–4082. [42](#)
- [182] MAUPIN, C. M., ARADI, B., AND VOTH, G. A. The Self-Consistent Charge Density Functional Tight Binding Method Applied to Liquid Water and the Hydrated Excess Proton : Benchmark Simulations. *J. Phys. Chem. B* *114*, 20 (2010), 6922–6931. [xiii](#), [xvi](#), [7](#), [43](#), [44](#), [63](#), [71](#), [73](#), [74](#), [173](#)
- [183] MAURICE, D., AND HEAD-GORDON, M. Analytical second derivatives for excited electronic states using the single excitation configuration interaction method : theory and application to benzo[a]pyrene and chalcone. *Molecular Physics* *96*, 10 (1999), 1533–1541. [15](#)

- [184] MAYER, I. Charge, bond order and valence in the AB initio SCF theory. *Chem. Phys. Lett.* 97, 3 (1983), 270–274. [26](#)
- [185] MCWEENY, R. *Methods of molecular quantum mechanics*, new ed of 2nd ed. ed. Academic Press, London, 1992. [15](#)
- [186] MENEZES, D., SUM, A., DESMEDT, A., PESSÔA FILHO, P., AND ROBUSTILLO FUENTES, M. Coexistence of sI and sII in Methane-Propane Hydrate Former Systems at High Pressures. *Chem. Eng. Sci.* 208 (2019). [4](#)
- [187] MICHOUPLIER, E., BEN AMOR, N., RAPACIOLI, M., NOBLE, J. A., MASCETTI, J., TOUBIN, C., AND SIMON, A. Theoretical determination of adsorption and ionisation energies of polycyclic aromatic hydrocarbons on water ice. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 20 (2018), 11941–11953. [44](#), [45](#)
- [188] MILLS, R. Self-diffusion in normal and heavy water in the range 1-45.deg. *J. Phys. Chem.* 77, 5 (1973), 685–688. [xiii](#), [xvi](#), [63](#), [72](#), [73](#), [173](#)
- [189] MOHAMMADI, A. H., AND RICHON, D. Phase Equilibria of Clathrate Hydrates of Tetrahydrofuran + Hydrogen Sulfide and Tetrahydrofuran + Methane. *Ind. Eng. Chem. Res.* 48, 16 (2009), 7838–7841. [4](#)
- [190] MONDELLO, M., AND GRETT, G. S. Viscosity calculations of n-alkanes by equilibrium molecular dynamics. *J. Chem. Phys.* 106, 22 (1997), 9327–9336. [32](#)
- [191] MONTICELLI, L., AND TIELEMAN, D. P. Force fields for classical molecular dynamics. *Methods Mol Biol* 924 (2013), 197–213. [31](#)
- [192] MOON, C., TAYLOR, P. C., AND RODGER, P. M. Molecular Dynamics Study of Gas Hydrate Formation. *J. Am. Chem. Soc.* 125, 16 (2003), 4706–4707. [4](#)
- [193] MORDASINI, T. Z., AND THIEL, W. Combined Quantum Mechanical and Molecular Mechanical Approaches. *Chimia* 52, 6 (1998), 288–291. [13](#)
- [194] MORRONE, J. A., AND CAR, R. Nuclear Quantum Effects in Water. *Phys. Rev. Lett.* 101, 1 (2008), 017801. [7](#), [42](#)
- [195] MORSE, P. M. Diatomic Molecules According to the Wave Mechanics. II. Vibrational Levels. *Phys. Rev.* 34, 1 (1929), 57–64. [30](#)
- [196] MOSKOWITZ, J. W., AND HARRISON, M. C. Gaussian Wavefunctions for the 10-Electron Systems. III. OH, H₂O, H₃O⁺. *J. Chem. Phys.* 43, 10 (1965), 3550–3555. [15](#)
- [197] MOUSIS, O., CHASSEFIÈRE, E., LASUE, J., CHEVRIER, V., ELWOOD MADDEN, M. E., LAKHLIFI, A., LUNINE, J. I., MONTMESSIN, F., PICAUD, S.,

- SCHMIDT, F., AND SWINDLE, T. D. Volatile Trapping in Martian Clathrates. *Space Sci Rev* 174, 1-4 (2013), 213–250. [1](#), [78](#)
- [198] MOUSIS, O., RONNET, T., LUNINE, J. I., LUSPAY-KUTI, A., MANDT, K. E., DANGER, G., PAUZAT, F., ELLINGER, Y., WURZ, P., VERNAZZA, P., AND SERGEANT D’HENDECOURT, L. L. Noble Gas Abundance Ratios Indicate the Agglomeration of 67P/Churyumov–Gerasimenko from Warmed-up Ice. *ApJ* 865, 1 (2018), L11. [78](#)
- [199] MULLIKEN, R. S. Electronic Population Analysis on LCAO–MO Molecular Wave Functions. I. *J. Chem. Phys.* 23, 10 (1955), 1833–1840. [23](#), [24](#)
- [200] MÉTAIS, C. Impact des analogues sédimentaires et de la stœchiométrie sur la métastabilité structurale, la cinétique de formation et la sélectivité moléculaire des hydrates de gaz. 246. [iii](#), [v](#), [xiv](#), [3](#), [5](#), [79](#), [80](#), [90](#), [95](#), [96](#), [97](#), [99](#), [100](#), [101](#), [102](#), [103](#), [107](#)
- [201] MÉTAIS, C., PETUYA, C., ESPERT, S., OLLIVIER, J., MARTIN-GONDRE, L., AND DESMEDT, A. Nitrogen Hydrate Cage Occupancy and Bulk Modulus Inferred from Density Functional Theory-Derived Cell Parameters. *J. Phys. Chem. C* 125, 11 (2021), 6433–6441. [vi](#), [xv](#), [xvi](#), [2](#), [5](#), [79](#), [80](#), [90](#), [106](#), [107](#), [108](#), [109](#), [110](#), [194](#), [195](#)
- [202] MØLLER, C., AND PLESSET, M. S. Note on an Approximation Treatment for Many-Electron Systems. *Phys. Rev.* 46, 7 (1934), 618–622. [15](#)
- [203] NAJIBI, S. H., MIRZAEI SHAYEGAN, M., AND HEIDARY, H. Experimental investigation of methane hydrate formation in the presence of copper oxide nanoparticles and SDS. *J. Nat. Gas Sci. Eng.* 23 (2015). [5](#)
- [204] NEUMANN, M. A., AND PERRIN, M.-A. Energy Ranking of Molecular Crystals Using Density Functional Theory Calculations and an Empirical van der Waals Correction. *J. Phys. Chem. B* 109, 32 (2005), 15531–15541. [26](#)
- [205] NIEMANN, H. B., ATREYA, S. K., BAUER, S. J., CARIGNAN, G. R., DEMICK, J. E., FROST, R. L., GAUTIER, D., HABERMAN, J. A., HARPOLD, D. N., HUNTEN, D. M., ISRAEL, G., LUNINE, J. I., KASPRZAK, W. T., OWEN, T. C., PAULKOVICH, M., RAULIN, F., RAAEN, E., AND WAY, S. H. The abundances of constituents of Titan’s atmosphere from the GCMS instrument on the Huygens probe. *Nature* 438, 7069 (2005), 779–784. [1](#), [78](#)
- [206] NING, F. L., GLAVATSKIY, K., JI, Z., KJELSTRUP, S., AND VLUGT, T. J. H. Compressibility, thermal expansion coefficient and heat capacity of CH₄ and CO₂

- hydrate mixtures using molecular dynamics simulations. *Phys. Chem. Chem. Phys.* *17*, 4 (2014), 2869–2883. [79](#), [90](#)
- [207] NIXDORF, J., AND OELLRICH, L. R. Experimental determination of hydrate equilibrium conditions for pure gases, binary and ternary mixtures and natural gases. *Fluid Ph. Equilibria* *139*, 1-2 (1997), 325–333. [4](#)
- [208] NOSÉ, S. A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods. *J. Chem. Phys.* *81*, 1 (1984), 511–519. [48](#), [110](#)
- [209] OKANO, Y., AND YASUOKA, K. Free-energy calculation of structure-H hydrates. *J. Chem. Phys.* *124*, 2 (2006), 024510. [5](#), [79](#)
- [210] OTA, M., AND FERDOWS, M. Monte Carlo Approach to Structure and Thermodynamic Property of CO₂ Hydrate. *JSME Int. J., Ser. B* *48*, 4 (2005), 802–809. [79](#)
- [211] PAESANI, F., IUCHI, S., AND VOTH, G. A. Quantum effects in liquid water from an *ab initio* -based polarizable force field. *J. Chem. Phys.* *127*, 7 (2007), 074506. [37](#)
- [212] PAHLAVANZADEH, H., REZAEI, S., KHANLARKHANI, M., MANTEGHIAN, M., AND MOHAMMADI, A. H. Kinetic study of methane hydrate formation in the presence of copper nanoparticles and CTAB. *J. Nat. Gas Sci. Eng. C*, *34* (2016), 803–810. [5](#)
- [213] PALLARES, G., EL MEKKI AZOUZI, M., GONZÁLEZ, M. A., ARAGONES, J. L., ABASCAL, J. L. F., VALERIANI, C., AND CAUPIN, F. Anomalies in bulk supercooled water at negative pressure. *Proc Natl Acad Sci U S A* *111*, 22 (2014), 7936–7941. [7](#), [42](#)
- [214] PARK, K.-N., HONG, S. Y., LEE, J. W., KANG, K. C., LEE, Y. C., HA, M.-G., AND LEE, J. D. A new apparatus for seawater desalination by gas hydrate process and removal characteristics of dissolved minerals (Na⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, K⁺, B³⁺). *Desalination* *274*, 1 (2011), 91–96. [1](#), [79](#)
- [215] PARK, S.-S., LEE, S.-B., AND KIM, N.-J. Effect of multi-walled carbon nanotubes on methane hydrate formation. *J. Ind. Eng. Chem.* *4*, 16 (2010), 551–555. [5](#)
- [216] PARRINELLO, M., AND RAHMAN, A. Crystal Structure and Pair Potentials : A Molecular-Dynamics Study. *Phys. Rev. Lett.* *45*, 14 (1980), 1196–1199. [32](#)

- [217] PAVONE, M., BRANCATO, G., MORELLI, G., AND BARONE, V. Spectroscopic properties in the liquid phase : combining high-level ab initio calculations and classical molecular dynamics. *Chem. Phys. Chem.* *7*, 1 (2006), 148–156. [32](#)
- [218] PERAKIS, F., DE MARCO, L., SHALIT, A., TANG, F., KANN, Z. R., KÜHNE, T. D., TORRE, R., BONN, M., AND NAGATA, Y. Vibrational Spectroscopy and Dynamics of Water. *Chem. Rev.* *116*, 13 (2016), 7590–7607. [42](#)
- [219] PERDEW, J. P., AND BURKE, K. Comparison shopping for a gradient-corrected density functional. *Int. J. Quantum Chem.* *57*, 3 (1996), 309–319. [19](#)
- [220] PETTERSSON, L. G. M., HENCHMAN, R. H., AND NILSSON, A. Water—The Most Anomalous Liquid. *Chem. Rev.* *116*, 13 (2016), 7459–7462. [7](#), [42](#)
- [221] PETUYA, C., DAMAY, F., CHAZALLON, B., BRUNEEL, J.-L., AND DESMEDT, A. Guest Partitioning and Metastability of the Nitrogen Gas Hydrate. *J. Phys. Chem. C* *122*, 1 (2018), 566–573. [80](#), [104](#)
- [222] PETUYA, C., DAMAY, F., DESPLANCHE, S., TALAGA, D., AND DESMEDT, A. Selective trapping of CO₂ gas and cage occupancy in CO₂-N₂ and CO₂-CO mixed gas hydrates. *Chem. Commun.* *54*, 34 (2018), 4290–4293. [80](#)
- [223] POPLE, J. A., BINKLEY, J. S., AND SEEGER, R. Theoretical models incorporating electron correlation. *Int. J. Quantum Chem.* *10*, S10 (1976), 1–19. [15](#)
- [224] POREZAG, D., FRAUENHEIM, T., KÖHLER, T., SEIFERT, G., AND KASCHNER, R. Construction of tight-binding-like potentials on the basis of density-functional theory : Application to carbon. *Phys. Rev. B* *51*, 19 (1995), 12947–12957. [13](#)
- [225] POREZAG, D., FRAUENHEIM, T., KÖHLER, T., SEIFERT, G., AND KASCHNER, R. Construction of tight-binding-like potentials on the basis of density-functional theory : Application to carbon. *Phys. Rev. B* *51*, 19 (1995), 12947–12957. [20](#), [43](#)
- [226] POSTMA, J. P. M., BERENDSEN, H. J. C., AND HAAK, J. R. Thermodynamics of cavity formation in water. A molecular dynamics study. *Faraday Symp. Chem. Soc.* *17*, 0 (1982), 55–67. [32](#)
- [227] PRANAMI, G., AND LAMM, M. H. Estimating error in diffusion coefficients derived from molecular dynamics simulations. *J Chem Theory Comput* *11*, 10 (2015), 4586–4592. [32](#)
- [228] PRASAD, P. S. R., AND SAI KIRAN, B. Clathrate Hydrates of Greenhouse Gases in the Presence of Natural Amino Acids : Storage, Transportation and Separation Applications. *Scientific Reports* *8*, 1 (2018), 8560. [5](#)

- [229] PRIETO-BALLESTEROS, O., KARGEL, J. S., FERNÁNDEZ-SAMPEDRO, M., SELSIS, F., MARTÍNEZ, E. S., AND HOGENBOOM, D. L. Evaluation of the possible presence of clathrate hydrates in Europa's icy shell or seafloor. *Icarus* 177, 2 (2005), 491. [1](#), [78](#)
- [230] PURVIS, G. D., AND BARTLETT, R. J. A full coupled-cluster singles and doubles model : The inclusion of disconnected triples. *J. Chem. Phys.* 76, 4 (1982), 1910–1918. [15](#)
- [231] PÉTUYA, C., MARTIN-GONDRE, L., AUREL, P., DAMAY, F., AND DESMEDT, A. Unraveling the metastability of the SI and SII carbon monoxide hydrate with a combined DFT-neutron diffraction investigation. *J. Chem. Phys.* 150, 18 (2019), 184705. [2](#), [93](#), [104](#)
- [232] PÉTUYA, C., MARTIN-GONDRE, L., AUREL, P., DAMAY, F., AND DESMEDT, A. Unraveling the metastability of the SI and SII carbon monoxide hydrate with a combined DFT-neutron diffraction investigation. *J. Chem. Phys.* 150, 18 (2019), 184705. [80](#)
- [233] QIN, J., AND KUHS, W. F. Calibration of Raman Quantification Factors of Guest Molecules in Gas Hydrates and Their Application to Gas Exchange Processes Involving N₂. *J. Chem. Eng. Data* 60, 2 (2015), 369–375. [80](#)
- [234] RADHAKRISHNAN, R., AND TROUT, B. L. A new approach for studying nucleation phenomena using molecular simulations : Application to CO₂ hydrate clathrates. *J. Chem. Phys.* 117, 4 (2002), 1786–1796. [4](#), [5](#), [6](#), [79](#)
- [235] RAGHAVACHARI, K., TRUCKS, G. W., POPLE, J. A., AND HEAD-GORDON, M. A fifth-order perturbation comparison of electron correlation theories. *Chem. Phys. Lett.* 157, 6 (1989), 479–483. [15](#)
- [236] RAMYA, K. R., AND VENKATNATHAN, A. Stability and Reactivity of Methane Clathrate Hydrates : Insights from Density Functional Theory. *J. Phys. Chem. A* 116, 29 (2012), 7742–7745. [5](#), [6](#), [79](#)
- [237] RAMÍREZ, R., AND HERRERO, C. P. Kinetic energy of protons in ice Ih and water : A path integral study. *Phys. Rev. B* 84, 6 (2011), 064130. [37](#)
- [238] RAPACIOLI, M., HEINE, T., DONTOT, L., YUSEF BUEY, M., LOUISNARD, F., CUNY, J., MORINIÈRE, M., DUBOSQ, C., PATCHKOVSKII, S. AND FRENZEL, J., MICHOUPLIER, E., DUARTE, H., MINNEVA, T., SPIEGELMAN, F., ZCHEKHOV, L., AND D., S. 2023 demonnano experiment. [8](#), [48](#)

- [239] RAPACIOLI, M., SPIEGELMAN, F., TALBI, D., MINEVA, T., GOURSOT, A., HEINE, T., AND SEIFERT, G. Correction for dispersion and Coulombic interactions in molecular clusters with density functional derived methods : Application to polycyclic aromatic hydrocarbon clusters. *J. Chem. Phys.* *130*, 24 (2009), 244304. [48](#)
- [240] RAPAPORT, D. C. *The Art of Molecular Dynamics Simulation*, 2 ed. Cambridge University Press, Cambridge, 2004. [32](#)
- [241] ROBINSON, G. W., CHO, C. H., AND URQUIDI, J. Isosbestic points in liquid water : Further strong evidence for the two-state mixture model. *J. Chem. Phys.* *111*, 2 (1999), 698–702. [7](#), [42](#)
- [242] ROCHER-CASTERLINE, B. E., CH'NG, L. C., MOLLNER, A. K., AND REISLER, H. Communication : Determination of the bond dissociation energy (D_0) of the water dimer, $(H_2O)_2$, by velocity map imaging. *J. Chem. Phys.* *134*, 21 (2011), 211101. [73](#)
- [243] ROMÁN-PÉREZ, G., MOAIED, M., SOLER, J. M., AND YNDURAIN, F. Stability, Adsorption, and Diffusion of CH_4 , CO_2 , and H_2 in Clathrate Hydrates. *Phys. Rev. Lett.* *105*, 14 (2010), 145901. [5](#), [6](#), [79](#), [90](#)
- [244] ROOTHAAN, C. C. J. New Developments in Molecular Orbital Theory. *Rev. Mod. Phys.* *23*, 2 (1951), 69–89. [15](#)
- [245] RUNGE, C. Ueber die numerische Auflösung von Differentialgleichungen. *Mathematische Annalen* *46* (1895), 167–178. [33](#)
- [246] SARUPRIA, S., AND DEBENEDETTI, P. G. Molecular Dynamics Study of Carbon Dioxide Hydrate Dissociation. *J. Phys. Chem. A* *115*, 23 (2011), 6102–6111. [5](#), [6](#), [79](#)
- [247] SHI, X. J., AND ZHANG, P. A comparative study of different methods for the generation of tetra-n-butyl ammonium bromide clathrate hydrate slurry in a cold storage air-conditioning system. *Applied Energy* *112* (2013), 1393–1402. [1](#), [79](#)
- [248] SIMON, A., RAPACIOLI, M., MICHOUPLIER, E., ZHENG, L., KORCHAGINA, K., AND CUNY, J. Contribution of the density-functional-based tight-binding scheme to the description of water clusters : methods, applications and extension to bulk systems. *Molecular Simulation* *45*, 4-5 (2019), 249–268. [48](#)
- [249] SIT, P. H.-L., AND MARZARI, N. Static and dynamical properties of heavy water at ambient conditions from first-principles molecular dynamics. *J Chem Phys* *122*, 20 (2005), 204510. [70](#)

- [250] SLATER, J. C. *Quantum Theory of Matter*. McGraw-Hill, 1968. [14](#)
- [251] SLOAN, D. E. J., AND KOH, C. A. *Clathrate Hydrates of Natural Gases*, 3 ed. CRC Press, Boca Raton, 2007. [xiii](#), [2](#), [3](#), [4](#), [78](#), [80](#), [93](#), [96](#)
- [252] SLOAN, E. D. Fundamental principles and applications of natural gas hydrates. *Nature* *426*, 6964 (2003), 353–359. [xiv](#), [1](#), [78](#), [88](#)
- [253] SLOAN JR, E. D., AND FLEYFEL, F. A molecular mechanism for gas hydrate nucleation from ice. *AIChE Journal* *37*, 9 (1991), 1281–1292. [4](#)
- [254] SOPER, A. K. The Radial Distribution Functions of Water as Derived from Radiation Total Scattering Experiments : Is There Anything We Can Say for Sure? *ISRN Physical Chemistry 2013* (2013), 1–67. [iv](#), [vii](#), [viii](#), [46](#), [62](#), [63](#), [69](#), [72](#), [165](#), [166](#), [167](#), [168](#), [169](#)
- [255] SOPER, A. K., AND BENMORE, C. J. Quantum Differences between Heavy and Light Water. *Phys. Rev. Lett.* *101*, 6 (2008), 065502. [iv](#), [viii](#), [70](#), [71](#), [170](#), [171](#)
- [256] SPURA, T., JOHN, C., HABERSHON, S., AND KÜHNE, T. D. Nuclear quantum effects in liquid water from path-integral simulations using an ab initio force-matching approach. *Mol. Phys.* *113*, 8 (2015), 808–822. [42](#)
- [257] SRIVASTAVA, H. K., AND SASTRY, G. N. Viability of Clathrate Hydrates as CO₂ Capturing Agents : A Theoretical Study. *J. Phys. Chem. A* *115*, 26 (2011), 7633–7637. [xiv](#), [83](#), [89](#)
- [258] STEPHENS, P. J., DEVLIN, F. J., CHABALOWSKI, C. F., AND FRISCH, M. J. Ab Initio Calculation of Vibrational Absorption and Circular Dichroism Spectra Using Density Functional Force Fields. *J. Phys. Chem.* *98*, 45 (1994), 11623–11627. [19](#)
- [259] STILLINGER, F. H., AND WEBER, T. A. Computer simulation of local order in condensed phases of silicon. *Phys. Rev. B* *31*, 8 (1985), 5262–5271. [30](#)
- [260] STORR, M. T., TAYLOR, P. C., MONFORT, J.-P., AND RODGER, P. M. Kinetic Inhibitor of Hydrate Crystallization. *J. Am. Chem. Soc.* *126*, 5 (2004), 1569–1576. [79](#)
- [261] SUM, A. K., BURRUSS, R., AND SLOAN JR., E. Measurement of clathrate hydrates via Raman spectroscopy. *J. Phys. Chem. B* *101*, 38 (1997), 7. [78](#)
- [262] SWOPE, W. C., ANDERSEN, H. C., BERENS, P. H., AND WILSON, K. R. A computer simulation method for the calculation of equilibrium constants for the formation of physical clusters of molecules : Application to small water clusters. *J. Chem. Phys.* *76*, 1 (1982), 637–649. [33](#)

- [263] SZABO, A., AND OSTLUND, N. S. *Modern Quantum Chemistry : Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. Courier Corporation, 2012. [15](#)
- [264] THOLE, B. T. Molecular polarizabilities calculated with a modified dipole interaction. *Chem. Phys.* *59* (1981), 341–350. [13](#)
- [265] THOMAS, C., MOUSIS, O., PICAUD, S., AND BALLENEGGER, V. Variability of the methane trapping in Martian surface clathrates. *Planet. Space Sci.* *57* (2009), 42. [1](#), [78](#)
- [266] THOMAS, C., PICAUD, S., MOUSIS, O., AND BALLENEGGER, V. A theoretical investigation into the trapping of noble gases by clathrates on Titan. *Planet. Space Sci.* *56*, 12 (2008), 1607–1617. [1](#), [78](#)
- [267] THOMAS, S., AND DAWE, R. A. Review of ways to transport natural gas energy from countries which do not need the gas for domestic use. *Energy* *28*, 14 (2003), 1461–1477. [1](#), [79](#)
- [268] TOBIE, G., LUNINE, J. I., AND SOTIN, C. Episodic outgassing as the origin of atmospheric methane on Titan. *Nature* *440*, 7080 (2006), 61–64. [1](#), [78](#)
- [269] TODOROVA, T., SEITSONEN, A. P., HUTTER, J., KUO, I.-F. W., AND MUNDY, C. J. Molecular Dynamics Simulation of Liquid Water : Hybrid Density Functionals. *J. Phys. Chem. B* *110*, 8 (2006), 3685–3691. [7](#), [42](#)
- [270] TUCKERMAN, M. E., AND MARTYNA, G. J. Understanding Modern Molecular Dynamics : Techniques and Applications. *J. Phys. Chem. B* *104*, 2 (2000), 159–178. [32](#)
- [271] TUNG, Y.-T., CHEN, L.-J., CHEN, Y.-P., AND LIN, S.-T. Growth of Structure I Carbon Dioxide Hydrate from Molecular Dynamics Simulations. *J. Phys. Chem. C* *115*, 15 (2011), 7504–7515. [5](#), [6](#), [79](#)
- [272] UDACHIN, K. A., RATCLIFFE, C. I., AND RIPMEESTER, J. A. Structure, Composition, and Thermal Expansion of CO₂ Hydrate from Single Crystal X-ray Diffraction Measurements. *J. Phys. Chem. B* *105*, 19 (2001), 4200–4204. [78](#)
- [273] VAN GUNSTEREN, W. F., BAKOWIES, D., BARON, R., CHANDRASEKHAR, I., CHRISTEN, M., DAURA, X., GEE, P., GEERKE, D. P., GLÄTTLI, A., HÜNENBERGER, P. H., KASTENHOLZ, M. A., OOSTENBRINK, C., SCHENK, M., TRZESNIAK, D., VAN DER VEGT, N. F. A., AND YU, H. B. Biomolecular modeling : Goals, problems, perspectives. *Angew Chem Int Ed Engl* *45*, 25 (2006), 4064–4092. [32](#)

- [274] VAN VOORHIS, T., AND HEAD-GORDON, M. Two-body coupled cluster expansions. *J. Chem. Phys.* *115*, 11 (2001), 5033–5040. [15](#)
- [275] VEGA, C., AND ABASCAL, J. L. F. Simulating water with rigid non-polarizable models : a general perspective. *Phys. Chem. Chem. Phys.* *13*, 44 (2011), 19663. [7](#), [42](#)
- [276] VEGA, C., CONDE, M. M., MCBRIDE, C., ABASCAL, J. L. F., NOYA, E. G., RAMIREZ, R., AND SESÉ, L. M. Heat capacity of water : A signature of nuclear quantum effects. *J. Chem. Phys.* *132*, 4 (2010), 046101. [37](#)
- [277] VELUSWAMY, H. P., KUMAR, R., AND LINGA, P. Hydrogen storage in clathrate hydrates : Current state of the art and future directions. *Applied Energy* *122*, C (2014), 112–132. [1](#), [79](#)
- [278] VERLET, L. Computer "Experiments" on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules. *Phys. Rev.* *159*, 1 (1967), 98–103. [33](#)
- [279] VUILLEUMIER, R., AND BORGIS, D. Transport and spectroscopy of the hydrated proton : A molecular dynamics study. *J. Chem. Phys.* *111*, 9 (1999), 4251–4266. [32](#)
- [280] WAAGE, M. H., VLUGT, T. J. H., AND KJELSTRUP, S. Phase Diagram of Methane and Carbon Dioxide Hydrates Computed by Monte Carlo Simulations. *J. Phys. Chem. B* *121*, 30 (2017), 7336–7350. [5](#), [79](#)
- [281] WALSH, M. R., KOH, C. A., SLOAN, E. D., SUM, A. K., AND WU, D. T. Microsecond simulations of spontaneous methane hydrate nucleation and growth. *Science* *326*, 5956 (2009), 1095–1098. [5](#), [6](#), [79](#)
- [282] WILLIAMS, H., HERRMANN, T., JORDAN, M., AND MCCALLUM, C. The Impact of Thermodynamic Hydrate Inhibitors (MEG and Methanol) on Scale Dissolver Performance. [4](#), [5](#)
- [283] WU, Q., AND YANG, W. Empirical correction to density functional theory for van der Waals interactions. *J. Chem. Phys.* *116*, 2 (2002), 515–524. [26](#), [48](#)
- [284] YANG, L., LIU, Y., ZHANG, H., XIAO, B., GUO, X., WEI, R., XU, L., SUN, L., YU, B., LENG, S., AND LI, Y. The status of exploitation techniques of natural gas hydrate. *Chin. J. Chem. Eng.* *27*, 9 (2019), 2133–2147. [1](#), [78](#)
- [285] YEH, I.-C., AND HUMMER, G. System-Size Dependence of Diffusion Coefficients and Viscosities from Molecular Dynamics Simulations with Periodic Boundary Conditions. *J. Phys. Chem. B* *108*, 40 (2004), 15873–15879. [32](#)

- [286] YIN, Z., KHURANA, M., TAN, H. K., AND LINGA, P. A review of gas hydrate growth kinetic models. *Chem. Eng. J.* *342* (2018), 9–29. [4](#)
- [287] YOON, J.-H., KAWAMURA, T., YAMAMOTO, Y., AND KOMAI, T. Transformation of Methane Hydrate to Carbon Dioxide Hydrate : In Situ Raman Spectroscopic Observations. *J. Phys. Chem. A* *108*, 23 (2004), 5057–5059. [1](#), [2](#), [79](#)
- [288] ZHANG, C., WU, J., GALLI, G., AND GYGI, F. Structural and Vibrational Properties of Liquid Water from van der Waals Density Functionals. *J Chem Theory Comput* *7*, 10 (2011), 3054–3061. [5](#), [7](#), [42](#), [79](#)
- [289] ZHANG, J. S., AND LEE, J. W. Equilibrium of Hydrogen + Cyclopentane and Carbon Dioxide + Cyclopentane Binary Hydrates. *J. Chem. & Eng. Data* *54*, 2 (2009), 659–661. [4](#)
- [290] ZHANG, L., WANG, H., CAR, R., AND E, W. Phase Diagram of a Deep Potential Water Model. *Phys. Rev. Lett.* *126*, 23 (2021), 236001. [43](#)
- [291] ZHANG, Y., OTANI, A., AND MAGINN, E. J. Reliable Viscosity Calculation from Equilibrium Molecular Dynamics Simulations : A Time Decomposition Method. *J. Chem. Theory Comput.* *11*, 8 (2015), 3537–3546. [32](#)
- [292] ZHAO, Y., AND TRUHLAR, D. G. The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements : two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals. *Theor Chem Account* *120*, 1-3 (2008), 215–241. [19](#)
- [293] ZHENG, L., CHEN, M., SUN, Z., KO, H.-Y., SANTRA, B., DHUVAD, P., AND WU, X. Structural, electronic, and dynamical properties of liquid water by *ab initio* molecular dynamics based on SCAN functional within the canonical ensemble. *J. Chem. Phys.* *148*, 16 (2018), 164505. [43](#)
- [294] ZIMMERLI, U., PARRINELLO, M., AND KOUMOUTSAKOS, P. Dispersion corrections to density functionals for water aromatic interactions. *J. Chem. Phys.* *120*, 6 (2004), 2693–2699. [26](#)
- [295] ČÍŽEK, J. On the Correlation Problem in Atomic and Molecular Systems. Calculation of Wavefunction Components in Ursell-Type Expansion Using Quantum-Field Theoretical Methods. *J. Chem. Phys.* *45* (1966), 4256–4266. [15](#)

Annexe A

Annexes Eau liquide

A.1 Figures

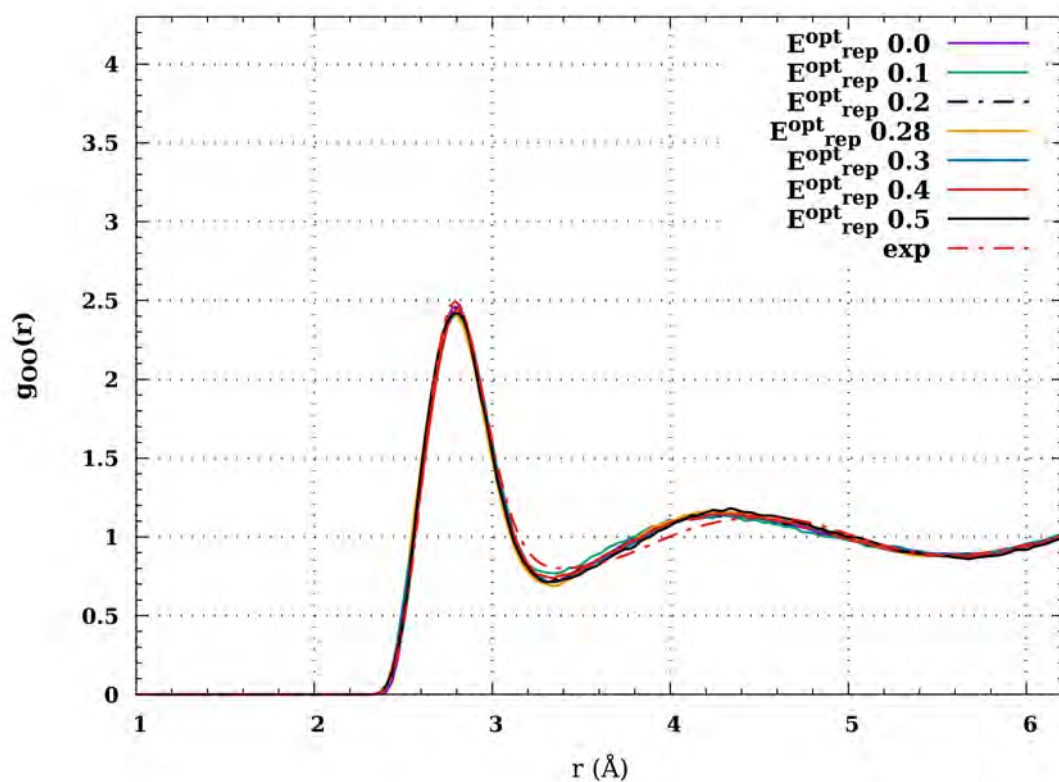


FIGURE A.1 – $g_{OO}(r)$ obtenue à 300 K pour l'eau liquide avec WMull pour $t_{OH}=0.0, 0.1, 0.2, 0.28, 0.3, 0.4$ et 0.5 et le potentiel répulsif E_{rep}^{opt} OH optimisés par IBI et comparé à la courbe expérimentale de Soper [254]

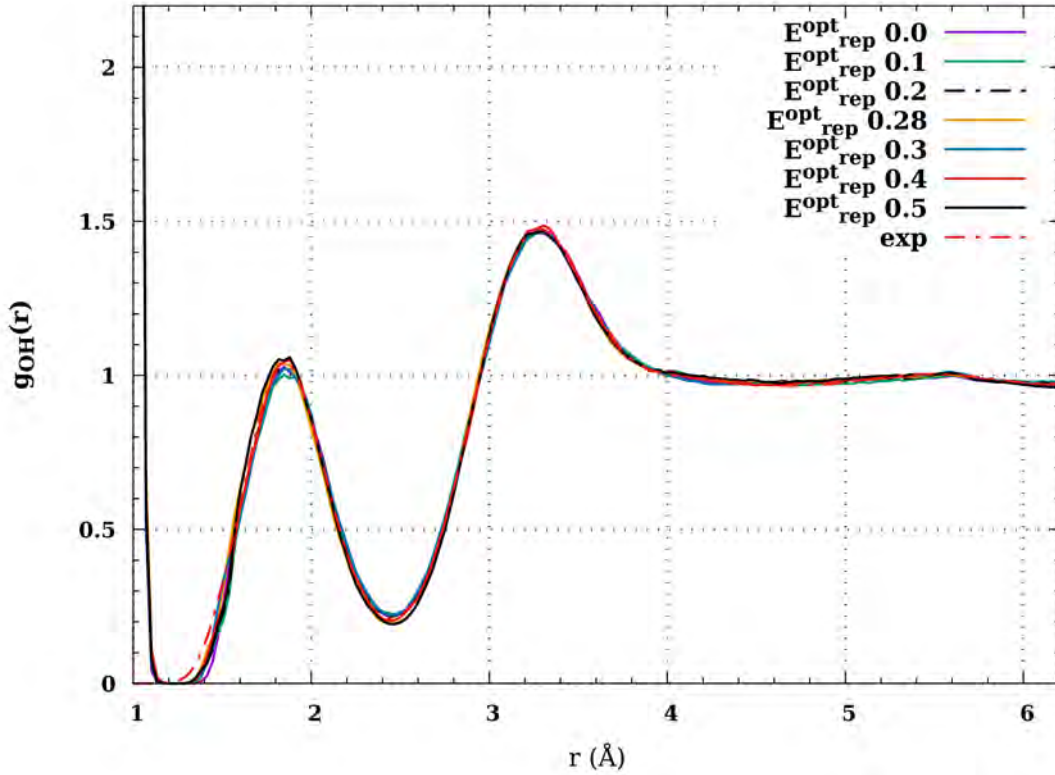


FIGURE A.2 – $g_{OH}(r)$ obtenue à 300 K pour l'eau liquide avec WMull pour $t_{OH}=0.0, 0.1, 0.2, 0.28, 0.3, 0.4$ et 0.5 et le potentiel répulsif E_{rep}^{opt} OH optimisés par IBI et comparé à la courbe expérimentale de Soper [254]

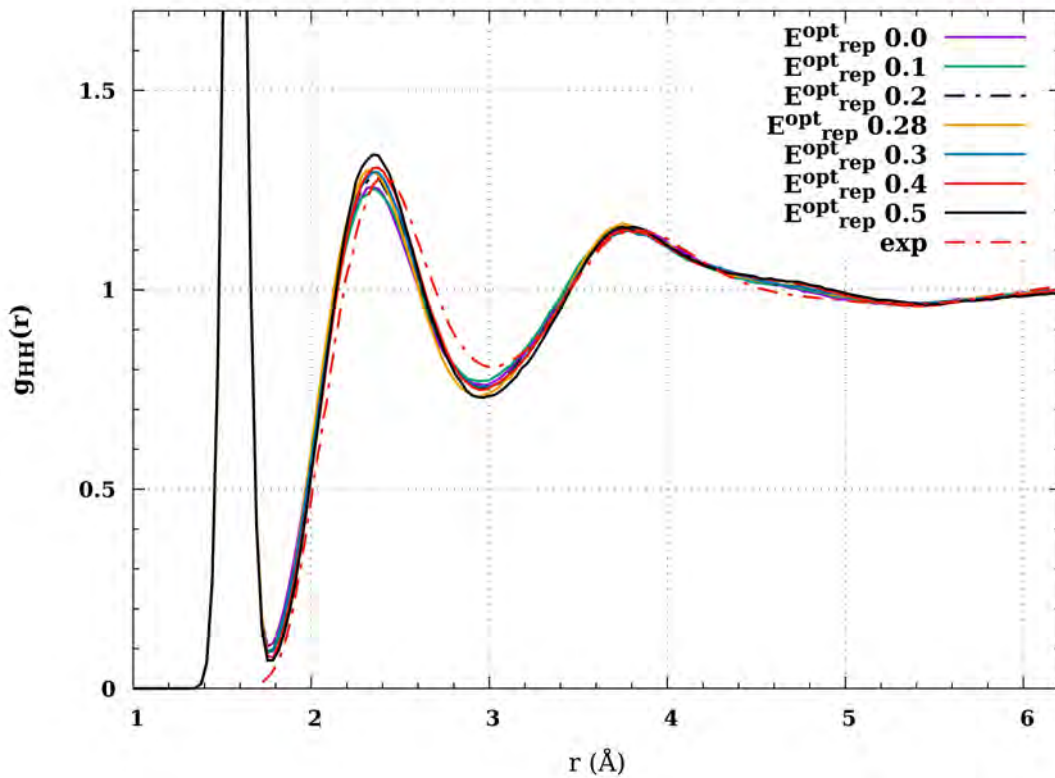


FIGURE A.3 – $g_{HH}(r)$ obtenue à 300 K pour l'eau liquide avec WMull pour $t_{OH}=0.0, 0.1, 0.2, 0.28, 0.3, 0.4$ et 0.5 et le potentiel répulsif E_{rep}^{opt} OH optimisés par IBI et comparé à la courbe expérimentale de Soper [254]

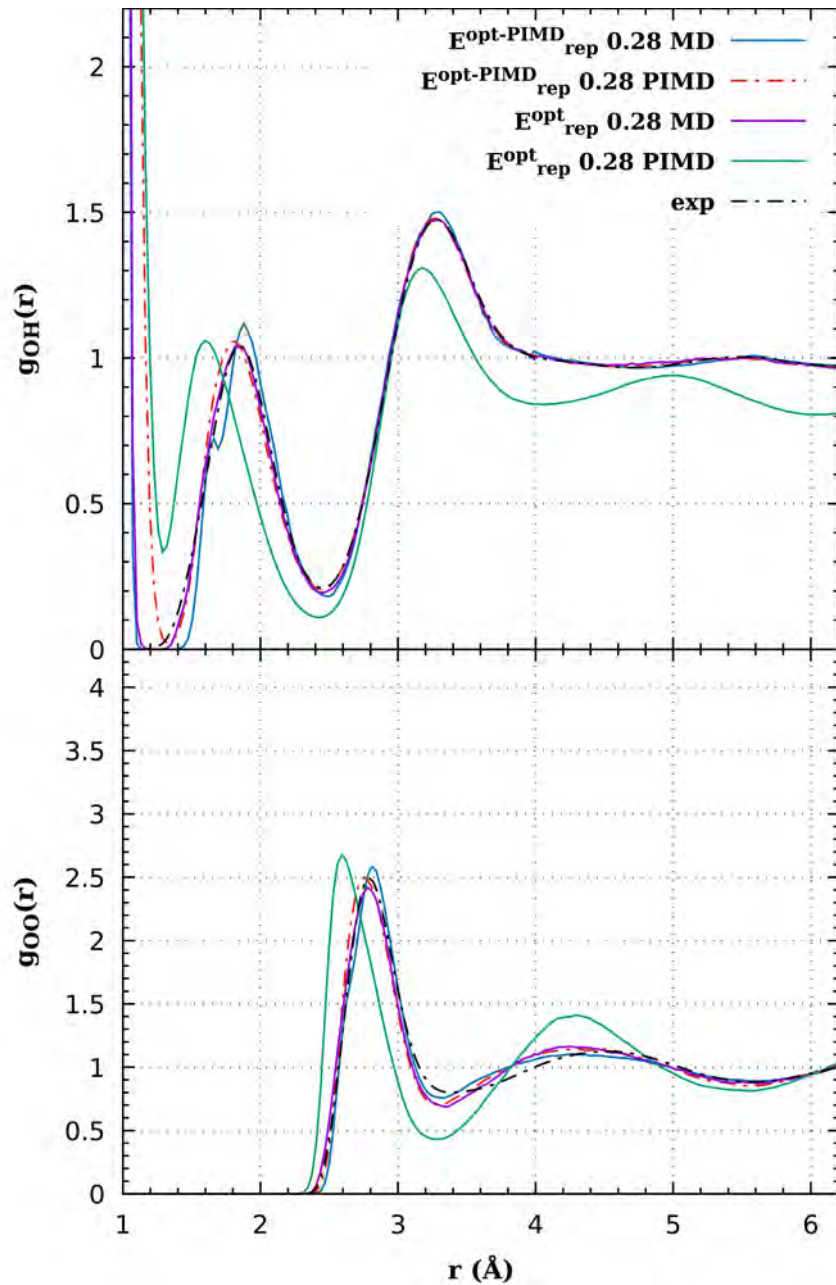


FIGURE A.4 – (En haut) $g_{OH}(r)$ obtenue à 300K pour l'eau liquide avec WMull ($t_{OH}=0.28$) et combiné à E_{rep}^{opt} , en MD classique (courbe violette) et simulation PIMD (courbe verte), ou $E_{rep}^{opt-PIMD}$, en MD classique (courbe bleue) et simulation PIMD (courbe rouge pointillée). Les résultats sont comparés à la courbe expérimentale de Soper. [254] (En bas) Même données pour $g_{OO}(r)$.

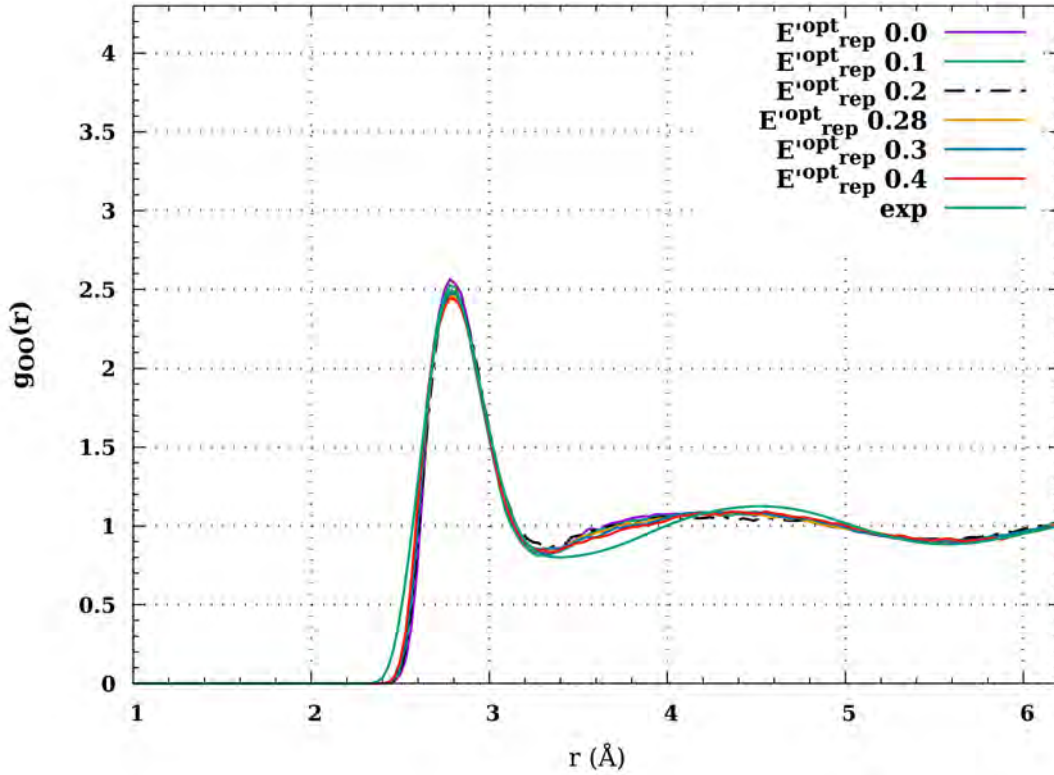


FIGURE A.5 – $g_{OO}(r)$ obtenue à 300 K pour l'eau liquide avec WMull pour $t_{OH}=0.0, 0.1, 0.2, 0.28, 0.3, 0.4$ et 0.5 et le potentiel répulsif E_{rep}^{opt} OH optimisés par IBI et comparé à la courbe expérimentale de Soper [254]

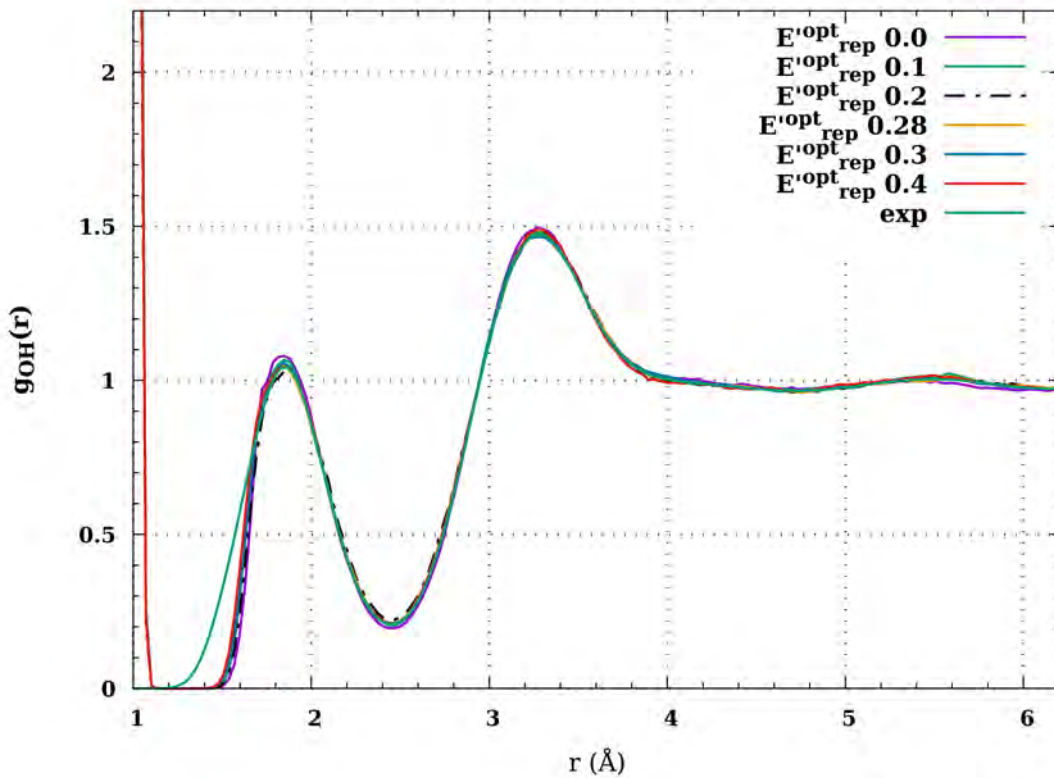


FIGURE A.6 – $g_{OH}(r)$ obtenue à 300 K pour l'eau liquide avec WMull pour $t_{OH}=0.0, 0.1, 0.2, 0.28, 0.3, 0.4$ et 0.5 et le potentiel répulsif E_{rep}^{opt} OH optimisés par IBI et comparé à la courbe expérimentale de Soper [254]

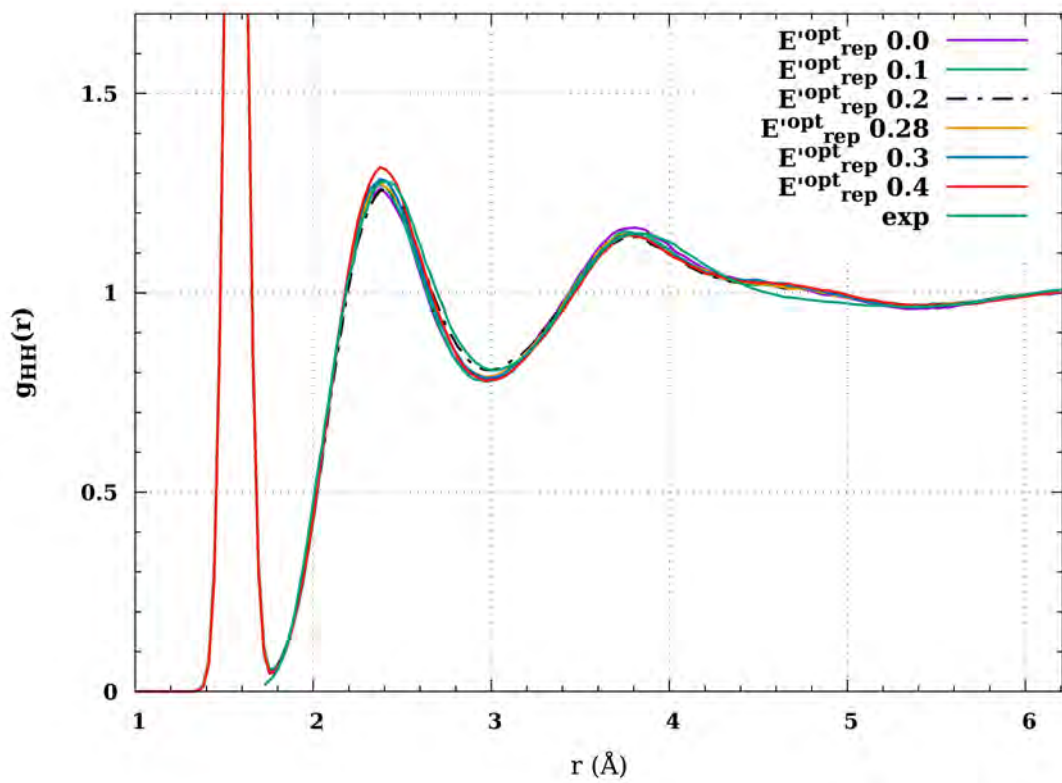


FIGURE A.7 – $g_{HH}(r)$ obtenue à 300 K pour l'eau liquide avec WMull pour $t_{OH}=0.0, 0.1, 0.2, 0.28, 0.3, 0.4$ et 0.5 et le potentiel répulsif E_{rep}^{opt} OH optimisés par IBI et comparé à la courbe expérimentale de Soper [254]

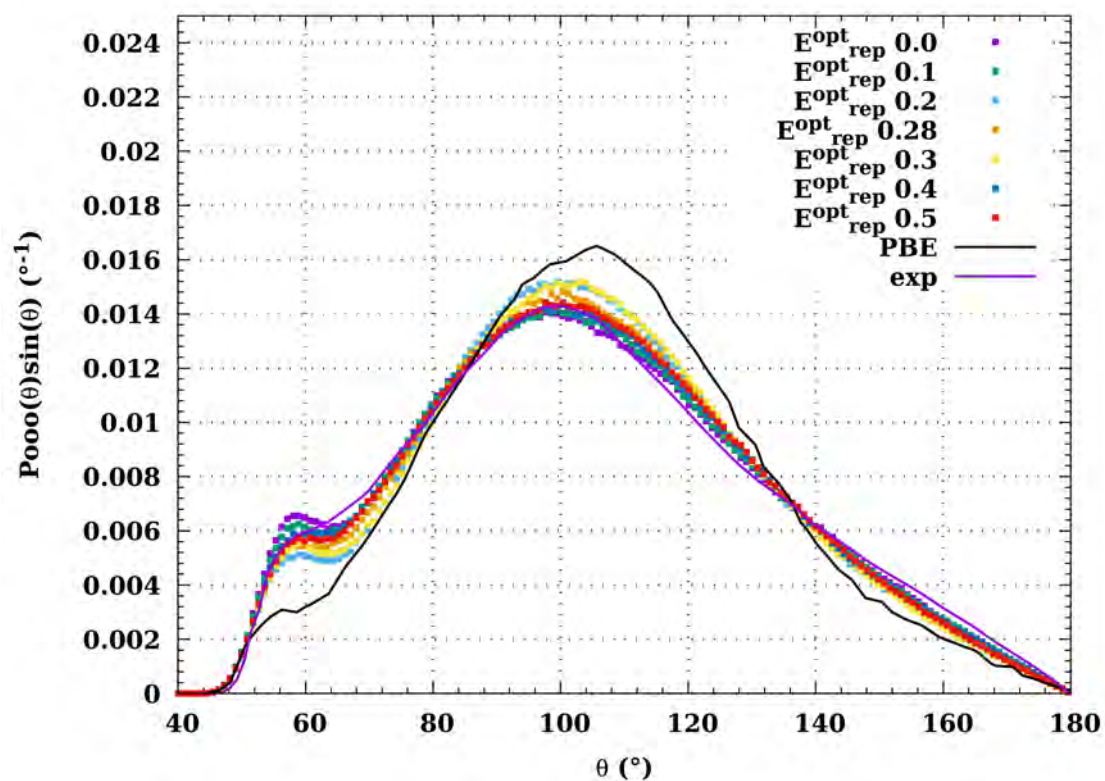


FIGURE A.8 – Fonction de distribution angulaire du triplet oxygène-oxygène-oxygène $P_{OOO}(\theta)$ de l'eau liquide obtenue en SCC-DFTB à 300 K avec les charges WMull pour $t_{OH}=0.0, 0.1, 0.2, 0.28, 0.3, 0.4$ et 0.5 avec le potentiel E_{rep}^{opt} comparé aux résultats PBE[71] et expérimentaux[255].

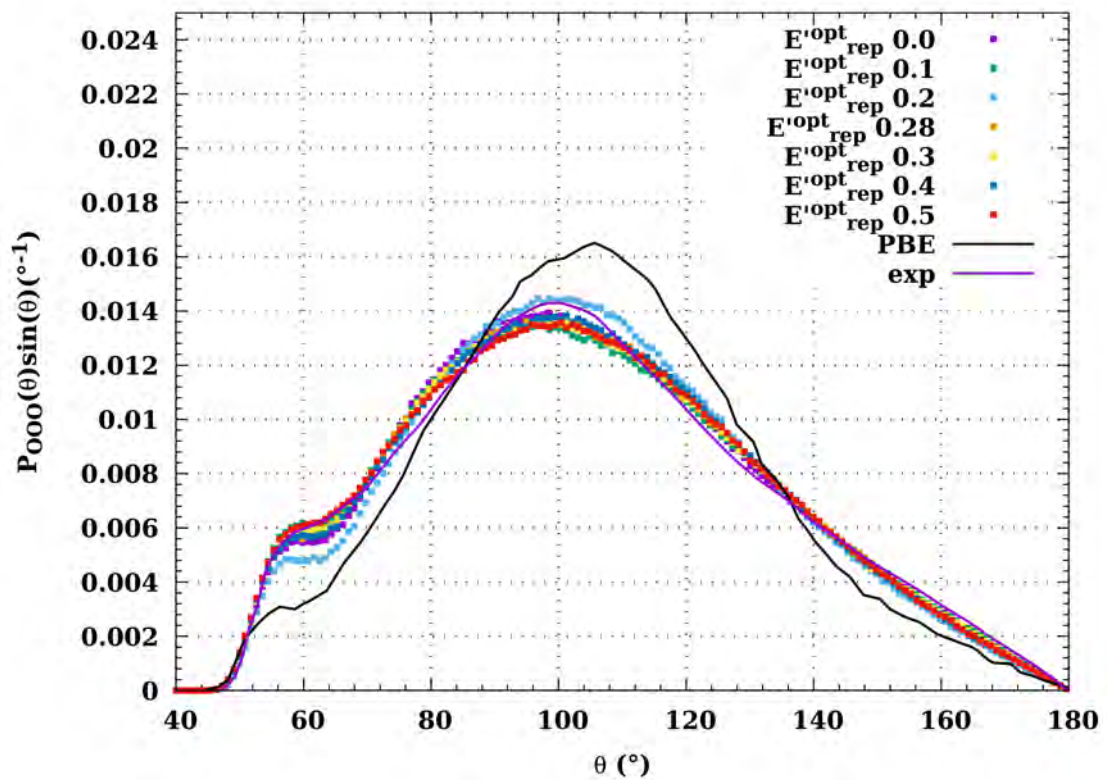


FIGURE A.9 – Fonction de distribution angulaire du triplet oxygène-oxygène-oxygène $P_{OOO}(\theta)$ de l'eau liquide obtenue en SCC-DFTB à 300 K avec les charges WMull pour $t_{OH}=0.0, 0.1, 0.2, 0.28, 0.3, 0.4$ et 0.5 avec le potentiel E_{rep}^{opt} comparé aux résultats PBE[71] et expérimentaux[255].

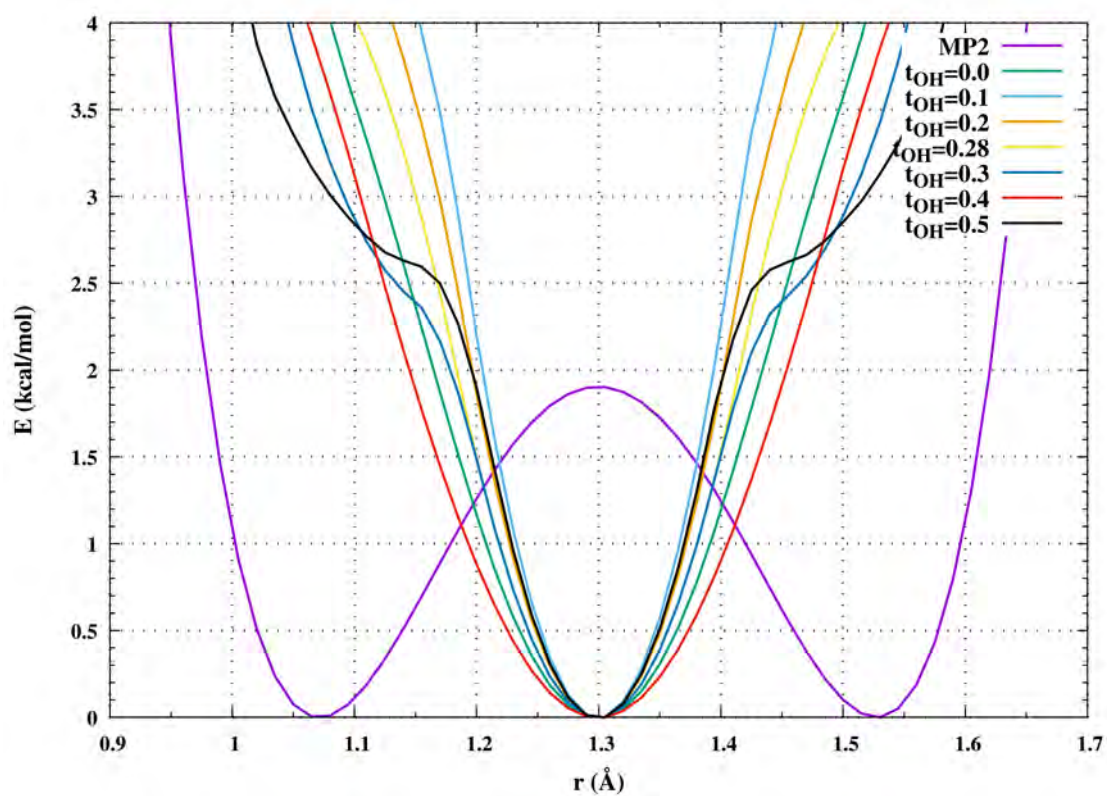


FIGURE A.10 – Barrière d'énergie pour le transfert de proton obtenues avec les charges WMull pour $t_{OH}=0.0, 0.1, 0.2, 0.28, 0.3, 0.4$ et 0.5 avec les potentiels optimisés par IBI E_{rep}^{opt} comparés aux résultats MP2.

A.2 Tableaux

Méthode	$D_{0.5}$	$\sigma_{0.5}$	$D_{0.2}$	$\sigma_{0.2}$
0.0	0.40 / <i>0.51</i>	0.13 / <i>0.15</i>	0.42 / <i>0.52</i>	0.04 / <i>0.12</i>
0.1	0.58 / <i>0.56</i>	0.11 / <i>0.10</i>	0.40 / <i>0.49</i>	0.14 / <i>0.16</i>
0.2	0.42 / <i>0.42</i>	0.11 / <i>0.08</i>	0.45 / <i>0.46</i>	0.05 / <i>0.20</i>
0.28	0.39 / <i>0.49</i>	0.11 / <i>0.07</i>	0.24 / <i>0.55</i>	0.08 / <i>0.12</i>
0.3	0.34 / <i>0.53</i>	0.09 / <i>0.14</i>	0.30 / <i>0.49</i>	0.04 / <i>0.06</i>
0.4	0.35 / <i>0.44</i>	0.07 / <i>0.06</i>	0.41 / <i>0.39</i>	0.15 / <i>0.05</i>
0.5	0.40 / <i>0.43</i>	0.09 / <i>0.08</i>	0.30 / <i>0.44</i>	0.04 / <i>0.06</i>
$E_{rep}^{opt-PIMD}$ ^a	0.39	0.06		
SCC-DFTB/0.28 ^b	0.50	0.07		
SCC-DFTB ^c	1.1			
Exp. ^d	0.23			

TABLEAU A.1 – Coefficients de diffusion en $\text{\AA}^2\text{ps}^{-1}$ déterminés pour l'eau liquide 300K : la valeur moyenne D et écart-type σ obtenus pour des valeurs de t_{OH} comprises entre 0.0 et 0.5 (première colonne) avec les potentiels répulsifs O-H optimisés avec le processus IBI, E_{rep}^{opti} (en gras)/ E_{rep}^{opti} (italique). Les valeurs ont été calculées pour un timestep de 0.5 fs ($D_{0.5}, \sigma_{0.5}$) et 0.2 fs ($D_{0.2}, \sigma_{0.2}$) dans l'ensemble NVE. Les valeurs obtenues avec $E_{rep}^{opt-PIMD}$ en combinaison avec les charges WMull ($t_{OH}=0.28$) avec des MD classiques sont reportées^a ainsi que pour les charges WMull seules^b. La valeur expérimentale^d [188] et la valeur par SCC-DFTB originale^c sont affichées par comparaison.

Méthode	$\Delta H_{0.5}$	$\sigma_{0.5}$	$\Delta H_{0.2}$	$\sigma_{0.2}$
0.0	5.07 / <i>-0.33</i>	0.12 / <i>0.12</i>	5.15 / <i>-0.30</i>	0.16 / <i>0.22</i>
0.1	4.99 / <i>-3.73</i>	0.12 / <i>0.08</i>	5.18 / <i>-3.68</i>	0.21 / <i>0.22</i>
0.2	6.09 / <i>0.39</i>	0.12 / <i>0.10</i>	6.08 / <i>0.45</i>	0.19 / <i>0.25</i>
0.28	6.12 / <i>0.18</i>	0.14 / <i>0.06</i>	7.28 / <i>0.15</i>	0.85 / <i>0.11</i>
0.3	7.09 / <i>1.98</i>	0.12 / <i>0.11</i>	7.16 / <i>1.90</i>	0.09 / <i>0.14</i>
0.4	7.24 / <i>3.30</i>	0.10 / <i>0.09</i>	7.23 / <i>3.28</i>	0.23 / <i>0.10</i>
0.5	7.81 / <i>4.34</i>	0.08 / <i>0.09</i>	7.86 / <i>4.41</i>	0.20 / <i>0.13</i>
$E_{rep}^{opt-PIMD}$ ^a	6.63	0.05		
SCC-DFTB/0.28 ^b	8.13	0.07		
SCC-DFTB ^c	4.09			
Exp. ^d	10.50			

TABLEAU A.2 – Énergie de vaporisation en kcal.mol^{-1} déterminés pour l'eau liquide à 300K : la valeur pour ΔH et écart-type σ obtenus pour des valeurs de t_{OH} comprises entre 0.0 et 0.5 (première colonne) avec des potentiels répulsifs O-H optimisés avec le processus IBI, E_{rep}^{opti} (en gras)/ E_{rep}^{opti} (italique). Les valeurs ont été calculées pour un timestep de 0.5 fs ($\Delta H_{0.5}, \sigma_{0.5}$) et 0.2 fs ($\Delta H_{0.2}, \sigma_{0.2}$) dans l'ensemble NVE. Les valeurs obtenues avec $E_{rep}^{opt-PIMD}$ en combinaison avec les charges WMull ($t_{OH}=0.28$) avec des MD classiques sont reportées^a ainsi que pour les charges WMull seules^b. La valeurs expérimentale^d [178] et la valeur obtenue par SCC-DFTB originale^c [182] sont également affichées pour comparaison.

t_{OH}	D_e	ΔZPE	D_0	μ
0.0	3.27 /1.68	2.1 /2.2	1.17 /-0.52	1.58 /1.58
0.1	3.33 /1.36	2.1 /1.6	1.23 /-0.24	1.70 /1.70
0.2	3.72 /2.32	3 /2.5	0.72 /-0.18	1.83 /1.83
0.28	3.77 /2.40	1.8 /2.4	1.97 /-0.004	1.93 /1.93
0.3	4.10 /2.74	2.2 /2.3	1.90 /0.44	1.95 /1.95
0.4	4.19 /3.27	2.2 /2.4	1.99 /0.87	2.08 /2.08
0.5	4.50 /3.78	2 /1.7	2.50 /2.08	2.21 /2.21
$t_{OH}=0.28$ / PIMD	3.92	3.1	0.82	1.93
$t_{OH}=0.28$	4.54	1.8	2.74	1.93

TABLEAU A.3 – Water dimer in the gas phase : intermolecular dissociation energies (in kcal/mol) with (D_0) and without (D_e) Zero-point energy corrections (ΔZPE) as a function of the parameters. The dipole moment of the water monomer μ (in Debye) is also specified.

Annexe B

Annexes Hydrates de gaz

B.1 Figures

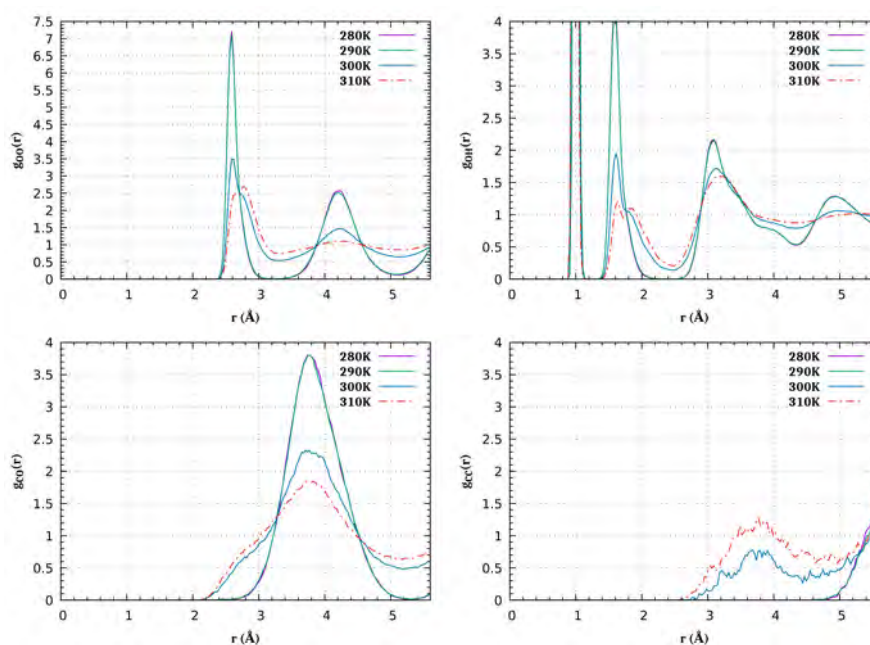


FIGURE B.1 – Fonctions de distribution radiale O-O (en haut à gauche), O-H (en haut à droite), C-O (en bas à gauche) et C-C(en bas à droite) de l'hydrate de CO_2 en structure sI avec un taux de remplissage de [0/1] à différentes températures (280 K, 290 K, 300 K et 310 K). Ici les atomes d'oxygène sont ceux des molécules d'eau.

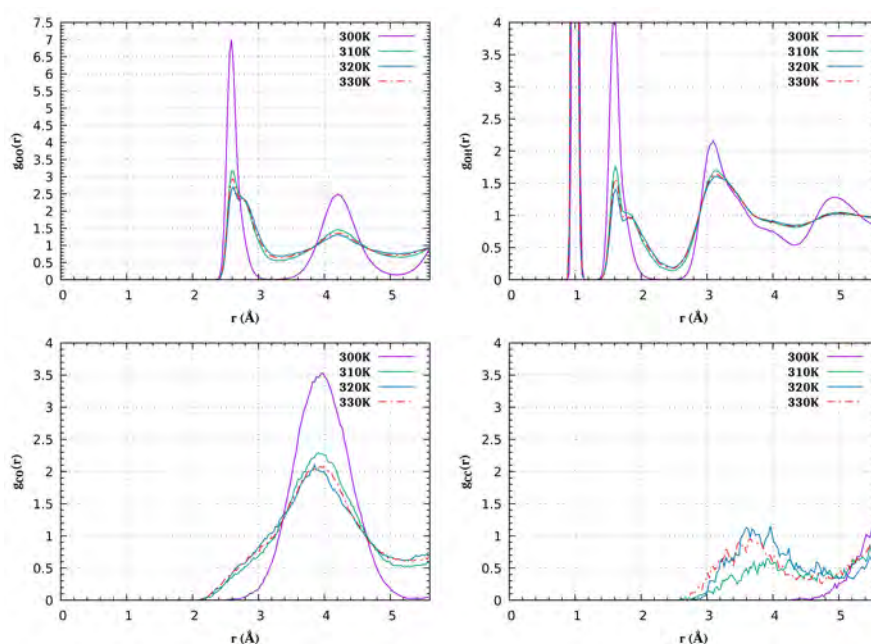


FIGURE B.2 – Fonctions de distribution radiale O-O (en haut à gauche), O-H (en haut à droite), C-O (en bas à gauche) et C-C(en bas à droite) de l'hydrate de CO_2 en structure sI avec un taux de remplissage de [0.5/0.5] à différentes températures (300 K, 310 K, 320 K et 330 K). Ici les atomes d'oxygène sont ceux des molécules d'eau.

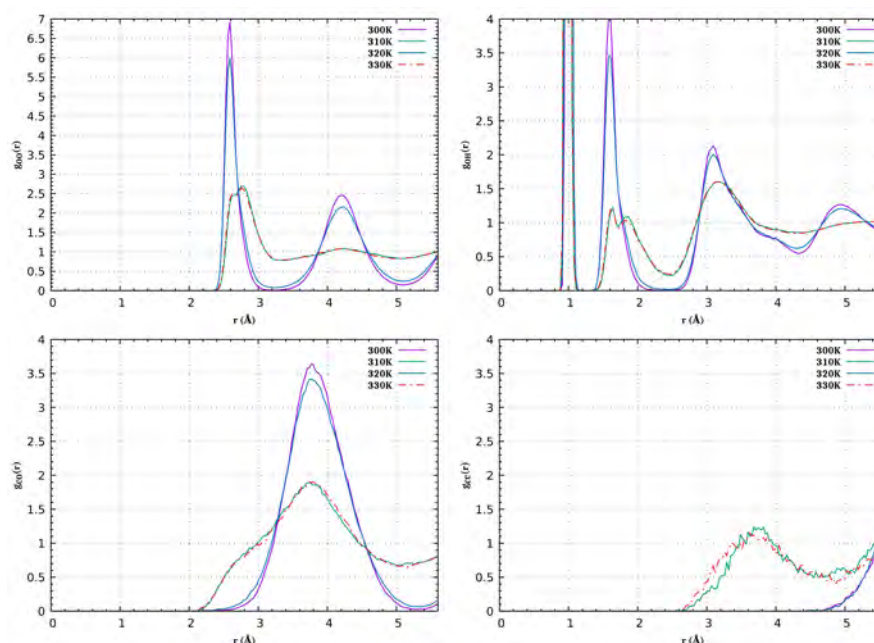


FIGURE B.3 – Fonctions de distribution radiale O-O (en haut à gauche), O-H (en haut à droite), C-O (en bas à gauche) et C-C(en bas à droite) de l'hydrate de CO_2 en structure sI avec un taux de remplissage de [0.5/1] à différentes températures (300 K, 310 K, 320 K et 330 K). Ici les atomes d'oxygène sont ceux des molécules d'eau.

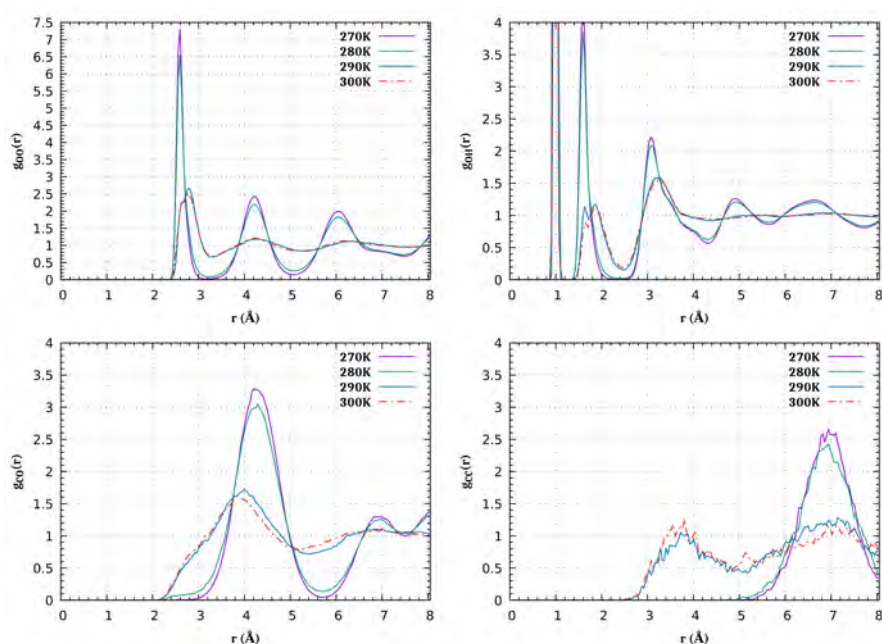


FIGURE B.4 – Fonctions de distribution radiale O-O (en haut à gauche), O-H (en haut à droite), C-O (en bas à gauche) et C-C(en bas à droite) de l'hydrate de CO_2 en structure sII avec un taux de remplissage de [0/1] à différentes températures (270 K, 280 K, 290 K et 330 K). Ici les atomes d'oxygène sont ceux des molécules d'eau.

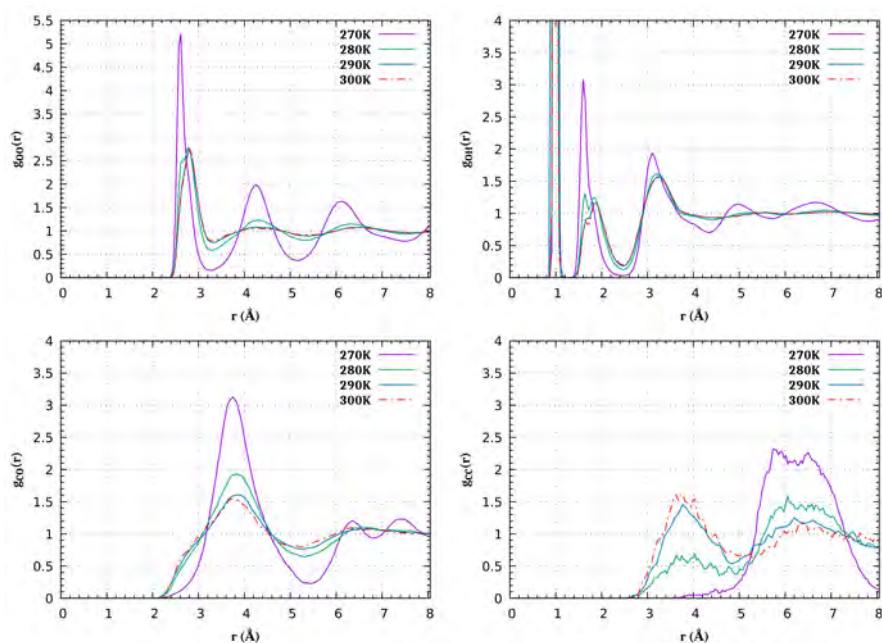


FIGURE B.5 – Fonctions de distribution radiale O-O (en haut à gauche), O-H (en haut à droite), C-O (en bas à gauche) et C-C(en bas à droite) de l'hydrate de CO_2 en structure sII avec un taux de remplissage de [0.5/0.5] à différentes températures (300 K, 310 K, 320 K et 330 K). Ici les atomes d'oxygène sont ceux des molécules d'eau.

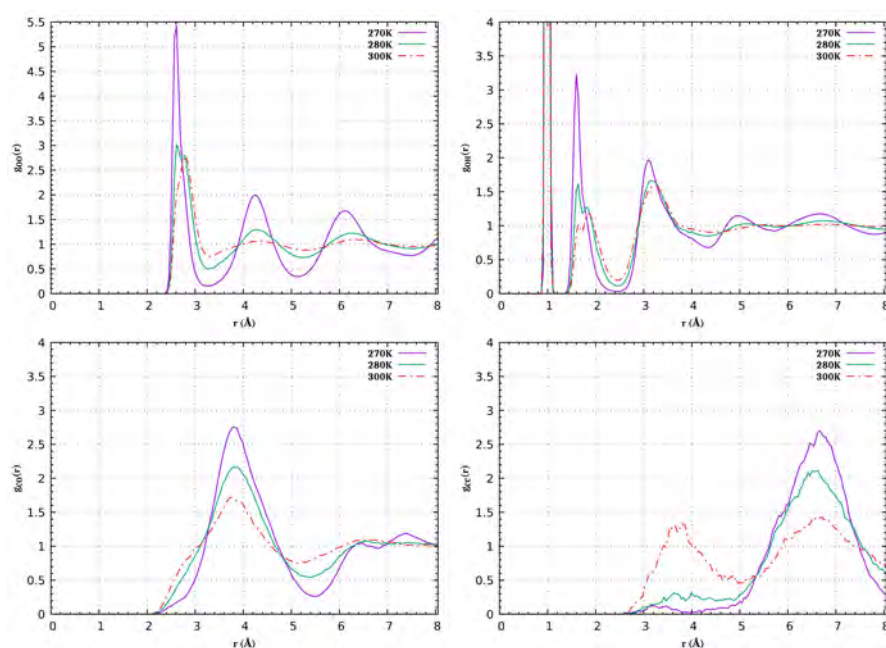


FIGURE B.6 – Fonctions de distribution radiale O-O (en haut à gauche), O-H (en haut à droite), C-O (en bas à gauche) et C-C(en bas à droite) de l'hydrate de CO_2 en structure sII avec un taux de remplissage de [0.5/1] à différentes températures (270 K, 280 K et 300 K). Ici les atomes d'oxygène sont ceux des molécules d'eau.

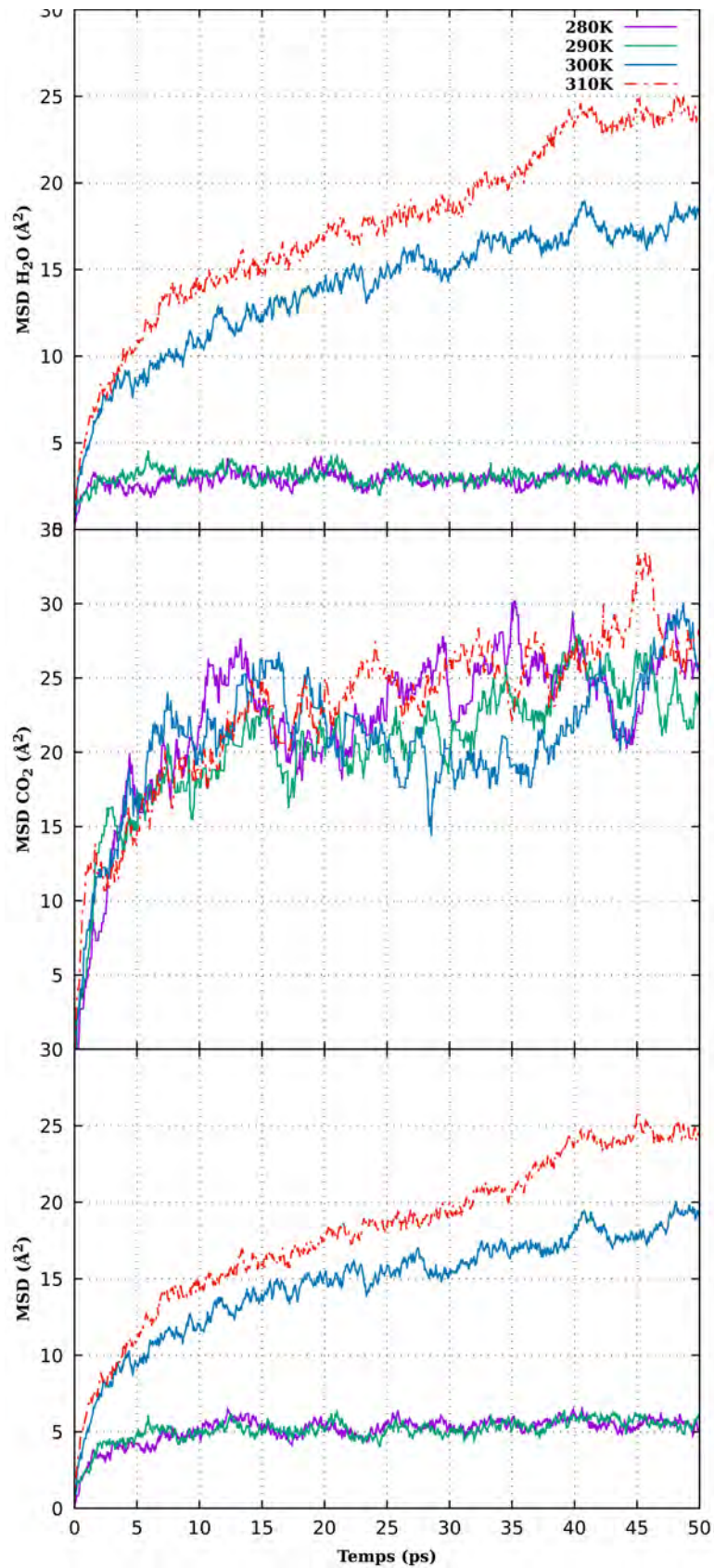


FIGURE B.7 – MSD H_2O (en haut), CO_2 (au milieu) et totale (en bas) de l'hydrate de CO_2 en structure sI avec un taux de remplissage [0/1] à différentes températures (280 K, 290 K, 300 K et 310 K) en \AA^2 .

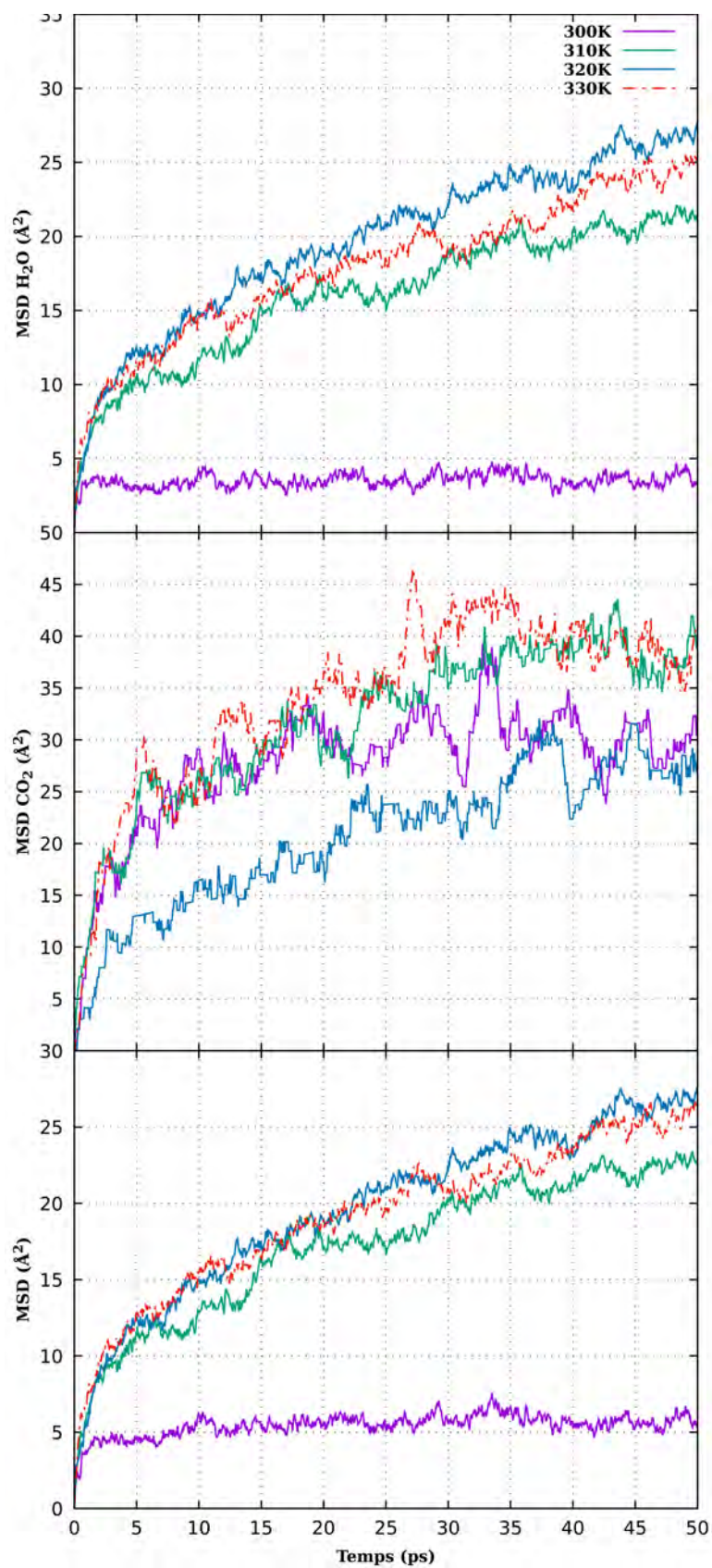


FIGURE B.8 – MSD H_2O (en haut), CO_2 (au milieu) et totale (en bas) de l'hydrate de CO_2 en structure SI avec un taux de remplissage [0.5/0.5] à différentes températures (300 K, 310 K, 320 K et 330 K) en \AA^2 .

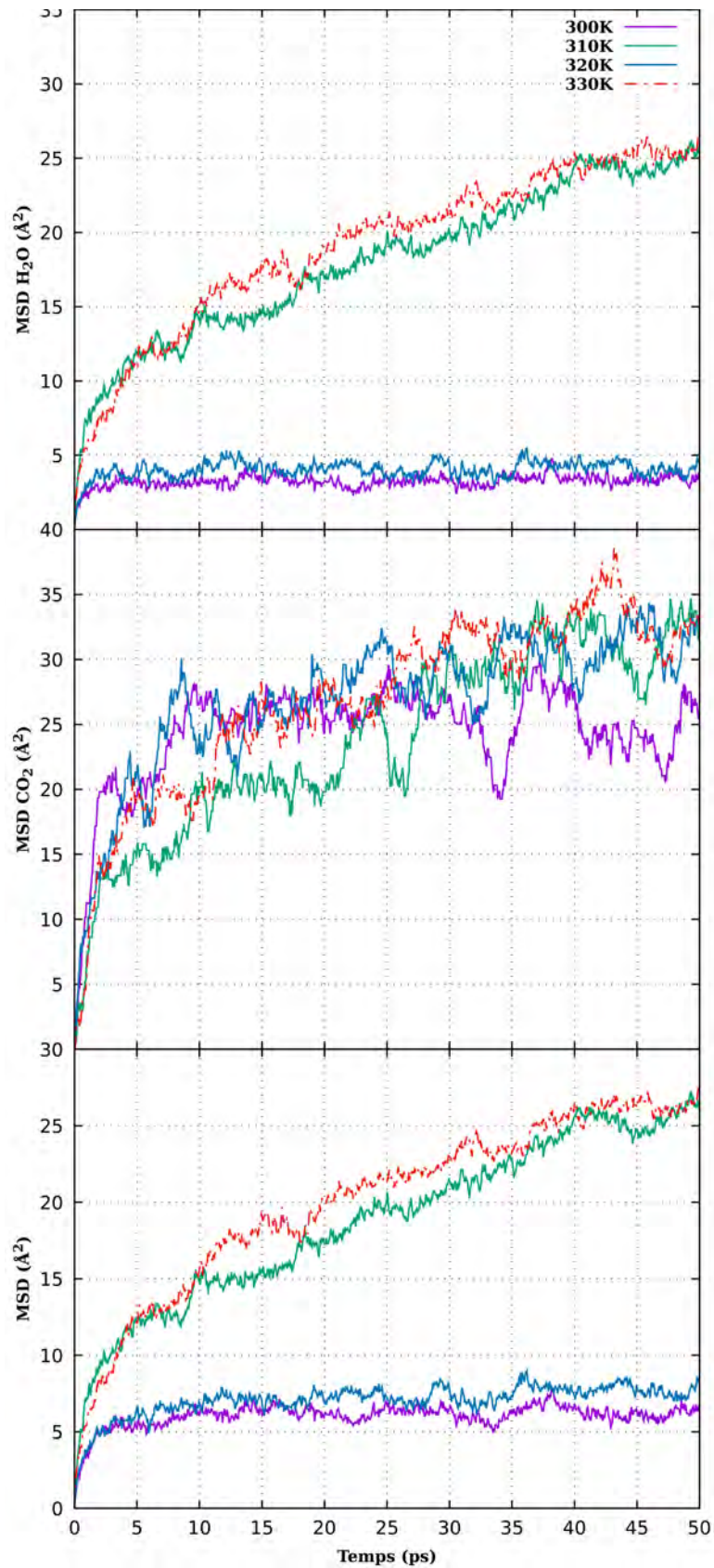


FIGURE B.9 – MSD H_2O (en haut), CO_2 (au milieu) et totale (en bas) de l'hydrate de CO_2 en structure sI avec un taux de remplissage [0.5/1] à différentes températures (300 K, 310 K, 320 K et 330 K) en \AA^2 .

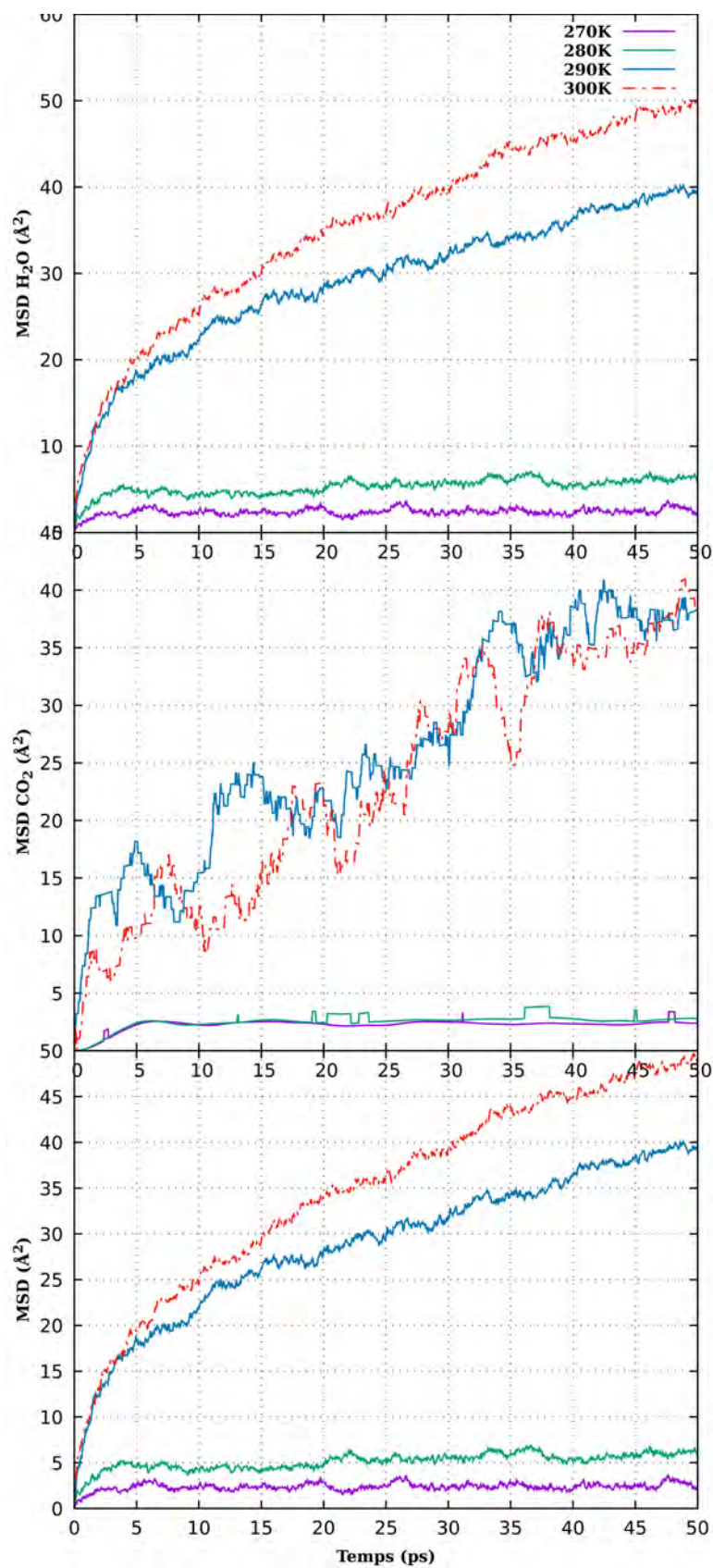


FIGURE B.10 – MSD H_2O (en haut), CO_2 (au milieu) et totale (en bas) de l'hydrate de CO_2 en structure sII avec un taux de remplissage [0/1] à différentes températures (270 K, 280 K, 290 K et 300 K) en \AA^2 .

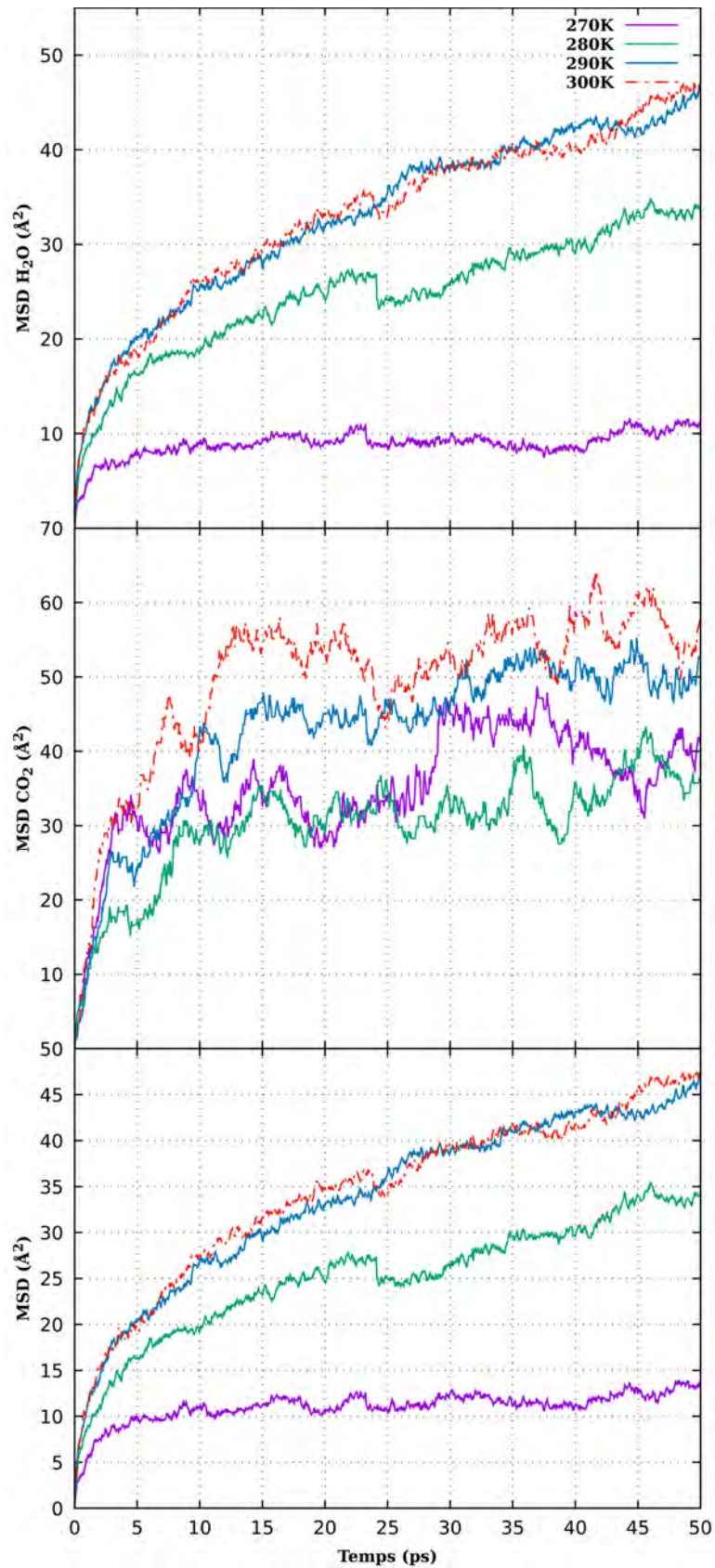


FIGURE B.11 – MSD H_2O (en haut), CO_2 (au milieu) et totale (en bas) de l'hydrate de CO_2 en structure sII avec un taux de remplissage [0.5/0.5] à différentes températures (270 K, 280 K, 290 K et 300 K) en \AA^2 .

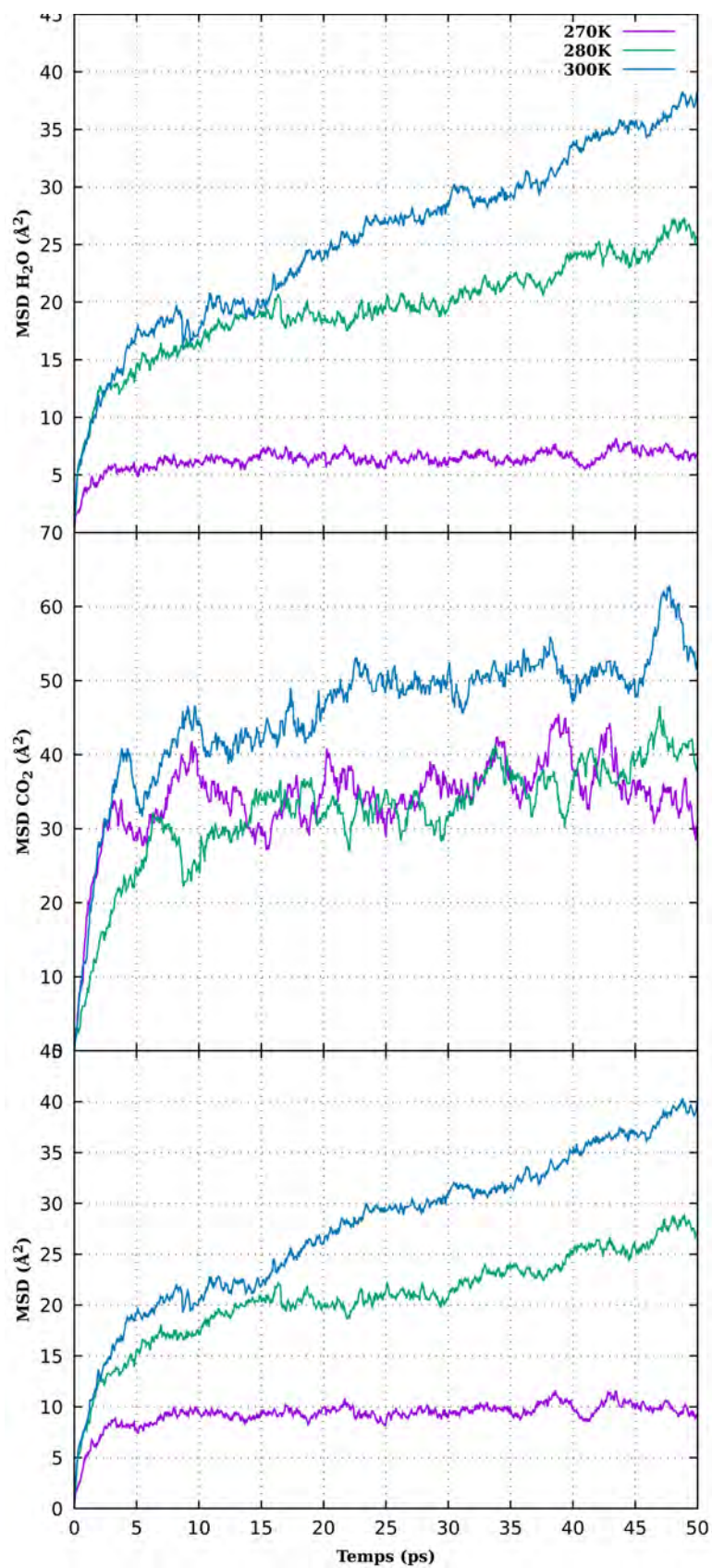


FIGURE B.12 – MSD H_2O (en haut), CO_2 (au milieu) et totale (en bas) de l'hydrate de CO_2 en structure sII avec un taux de remplissage [0.5/1] à différentes températures (270 K, 280 K et 300 K) en \AA^2 .

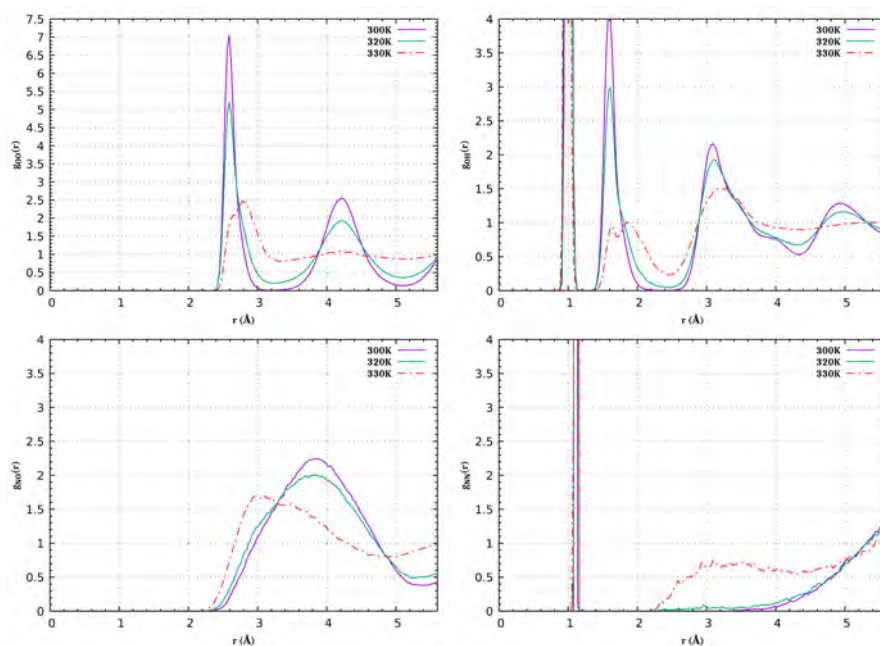


FIGURE B.13 – Fonctions de distribution radiale O-O (en haut à gauche), O-H (en haut à droite), N-O (en bas à gauche) et N-N (en bas à droite) de l'hydrate de N_2 en structure sI avec un taux de remplissage de [0/1] à différentes températures (300 K, 320 K et 330 K).

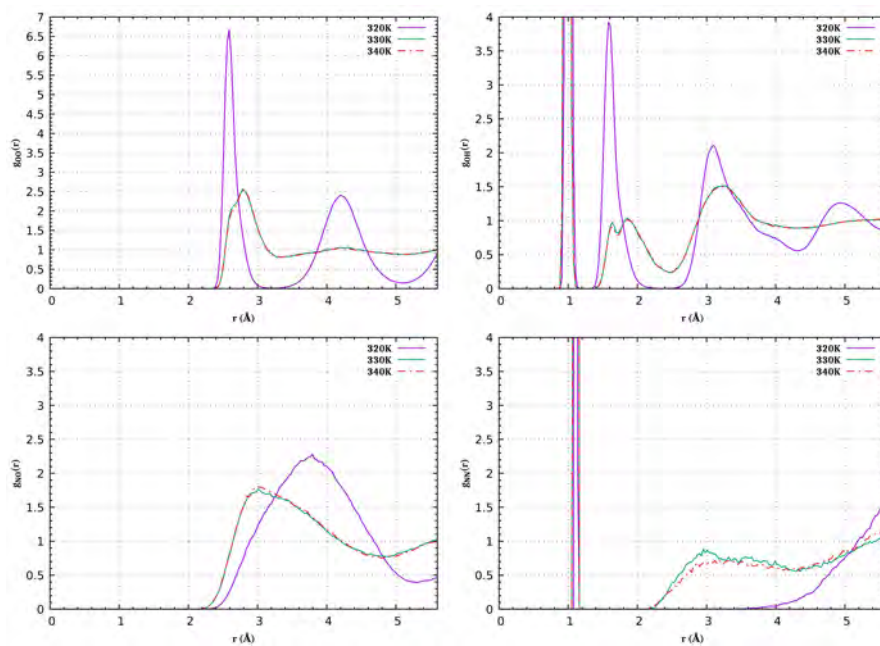


FIGURE B.14 – Fonctions de distribution radiale O-O (en haut à gauche), O-H (en haut à droite), N-O (en bas à gauche) et N-N (en bas à droite) de l'hydrate de N_2 en structure sI avec un taux de remplissage [0.5/1] à différentes températures (320 K, 330 K et 340 K).

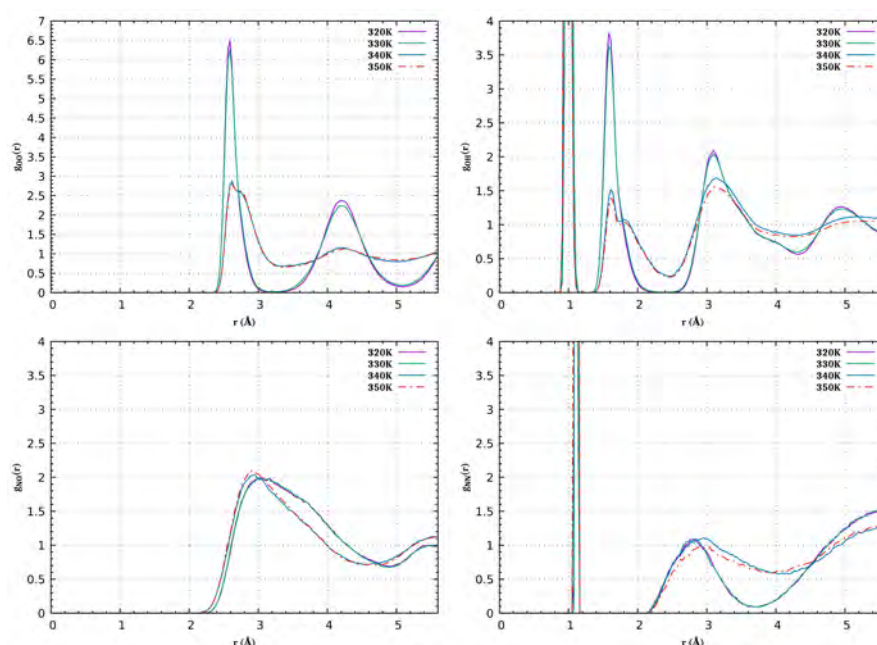


FIGURE B.15 – Fonctions de distribution radiale O-O (en haut à gauche), O-H (en haut à droite), N-O (en bas à gauche) et N-N (en bas à droite) de l'hydrate de N_2 en structure sI avec un taux de remplissage $[1/2]$ à différentes températures (320 K, 330 K, 340 K et 350 K).

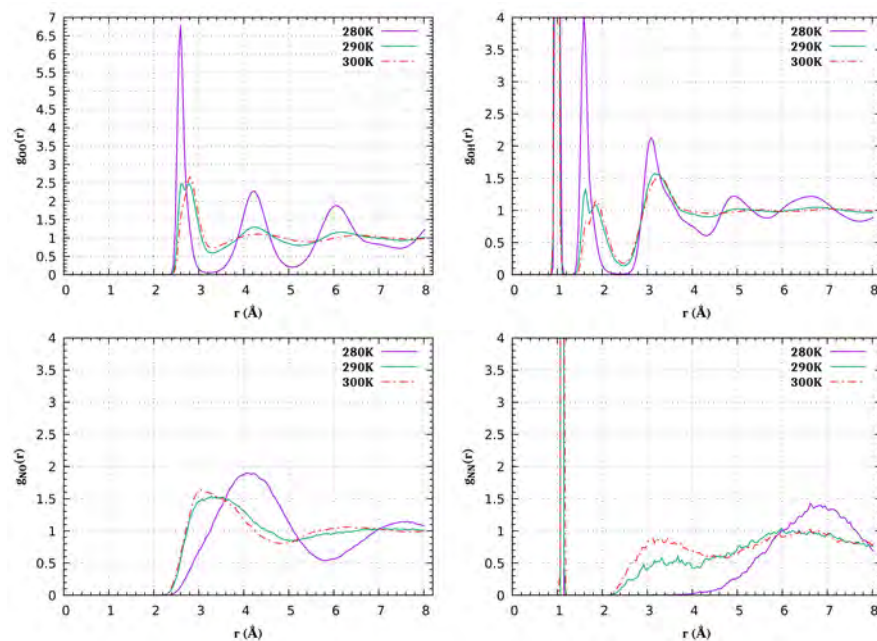


FIGURE B.16 – Fonctions de distribution radiale O-O (en haut à gauche), O-H (en haut à droite), N-O (en bas à gauche) et N-N (en bas à droite) de l'hydrate de N_2 en structure sII avec un taux de remplissage $[0/1]$ à différentes températures (280 K, 290 K et 300 K).

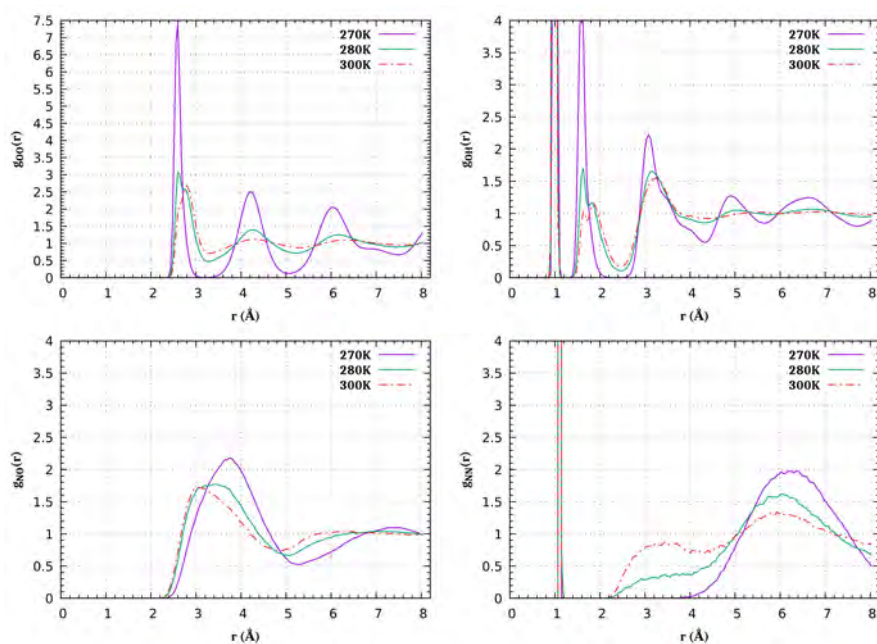


FIGURE B.17 – Fonctions de distribution radiale O-O (en haut à gauche), O-H (en haut à droite), N-O (en bas à gauche) et N-N (en bas à droite) de l'hydrate de N_2 en structure sII avec un taux de remplissage [0.5/1] à différentes températures (270 K, 280 K et 300 K).

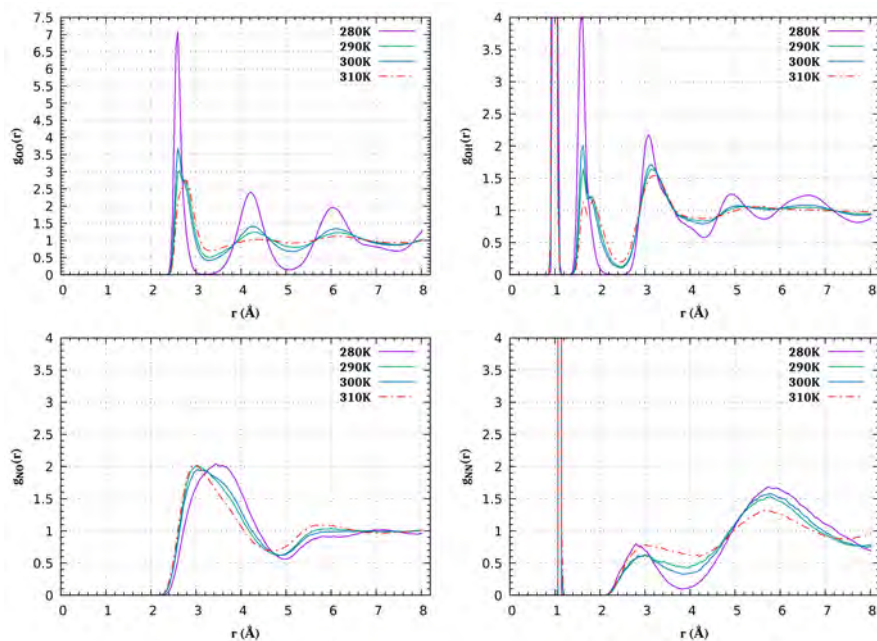


FIGURE B.18 – Fonctions de distribution radiale O-O (en haut à gauche), O-H (en haut à droite), N-O (en bas à gauche) et N-N (en bas à droite) de l'hydrate de N_2 en structure sII avec un taux de remplissage [1/2] à différentes températures (280 K, 290 K, 300 K et 310 K).

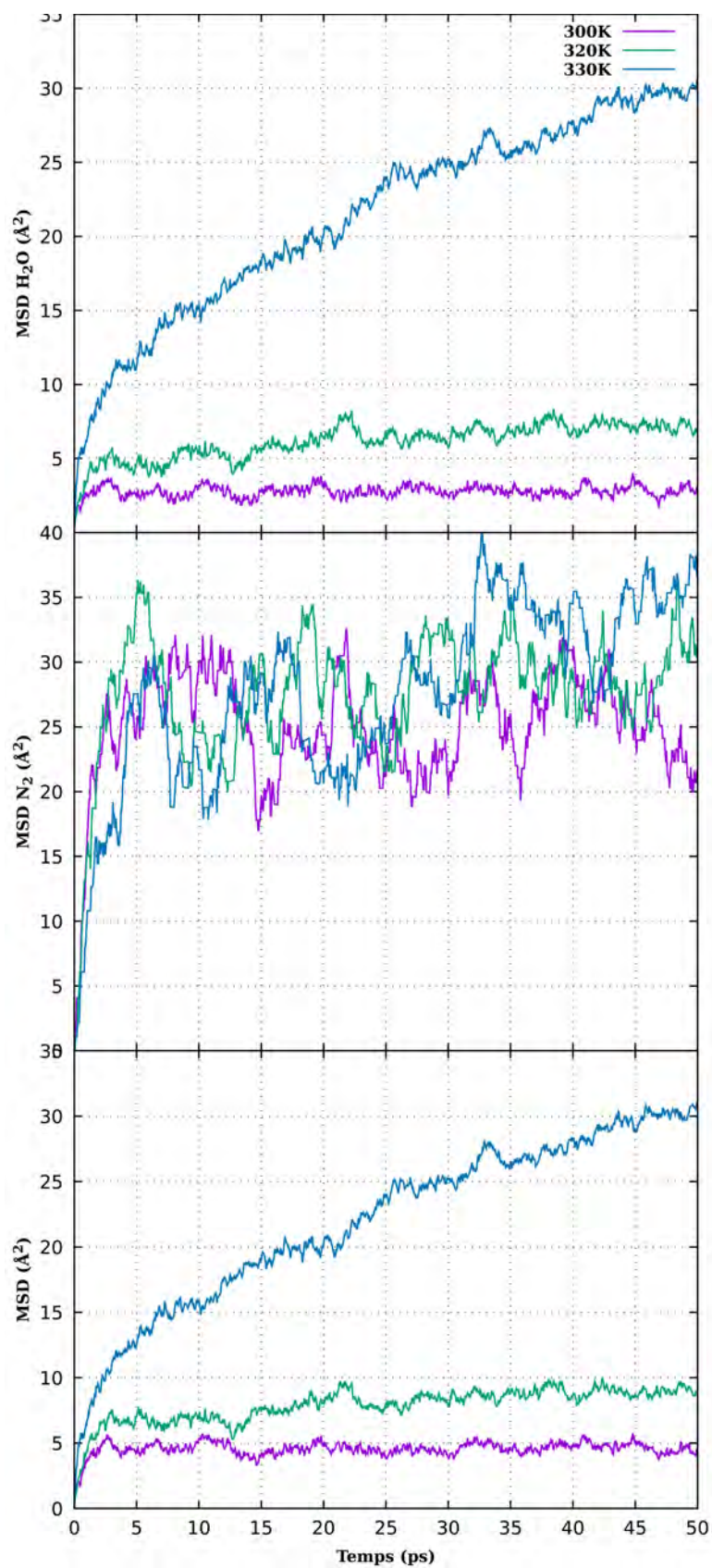


FIGURE B.19 – MSD H_2O (en haut), N_2 (au milieu) et totale (en bas) de l'hydrate de N_2 en structure sI avec un taux de remplissage [0/1] à différentes températures (300 K, 320 K et 330 K) en Å^2

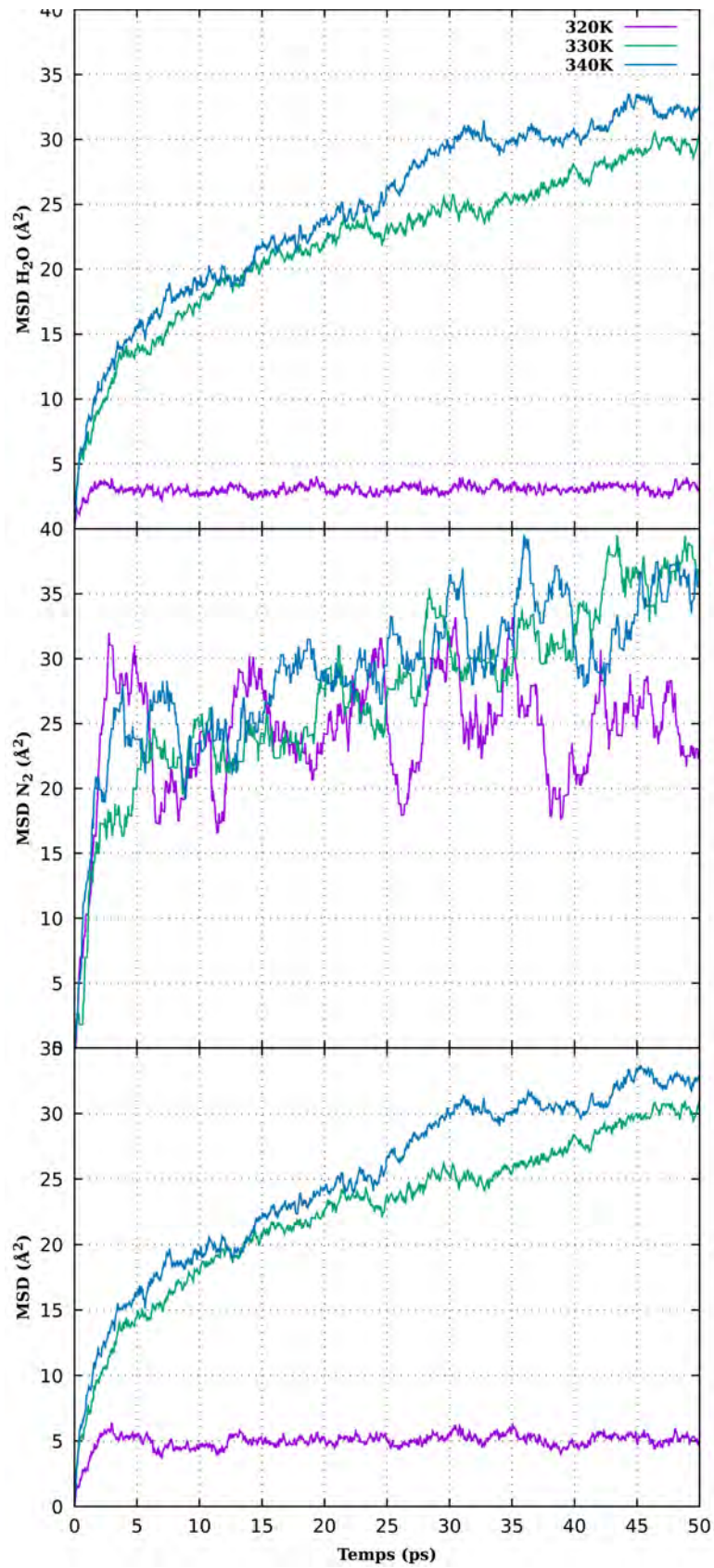


FIGURE B.20 – MSD H_2O (en haut), N_2 (au milieu) et totale (en bas) de l'hydrate de N_2 en structure sI avec un taux de remplissage [0.5/1] à différentes températures (320 K, 330 K et 340 K) en \AA^2

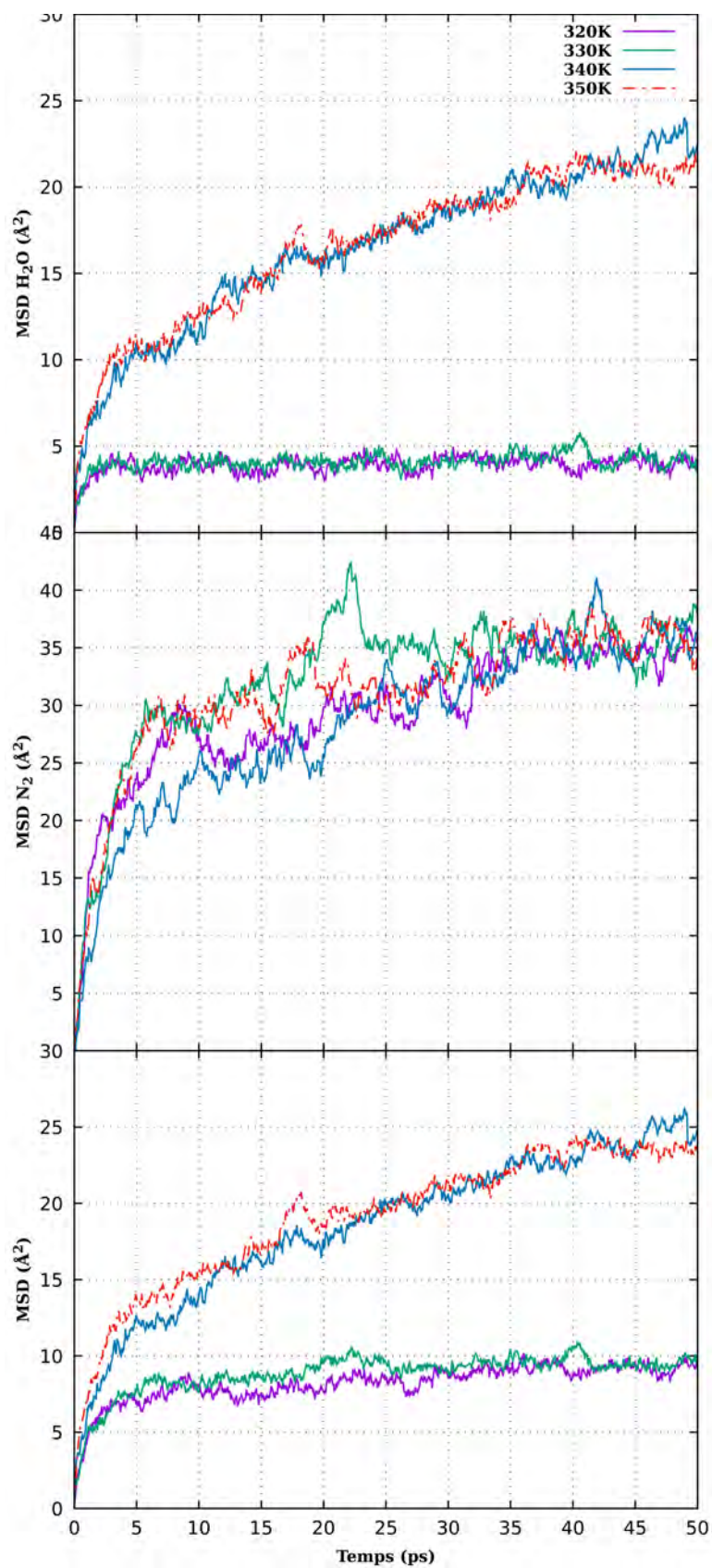


FIGURE B.21 – MSD H_2O (en haut), N_2 (au milieu) et totale (en bas) de l'hydrate de N_2 en structure sI avec un taux de remplissage [1/2] à différentes températures (320 K, 330 K, 340 K et 350 K) en \AA^2

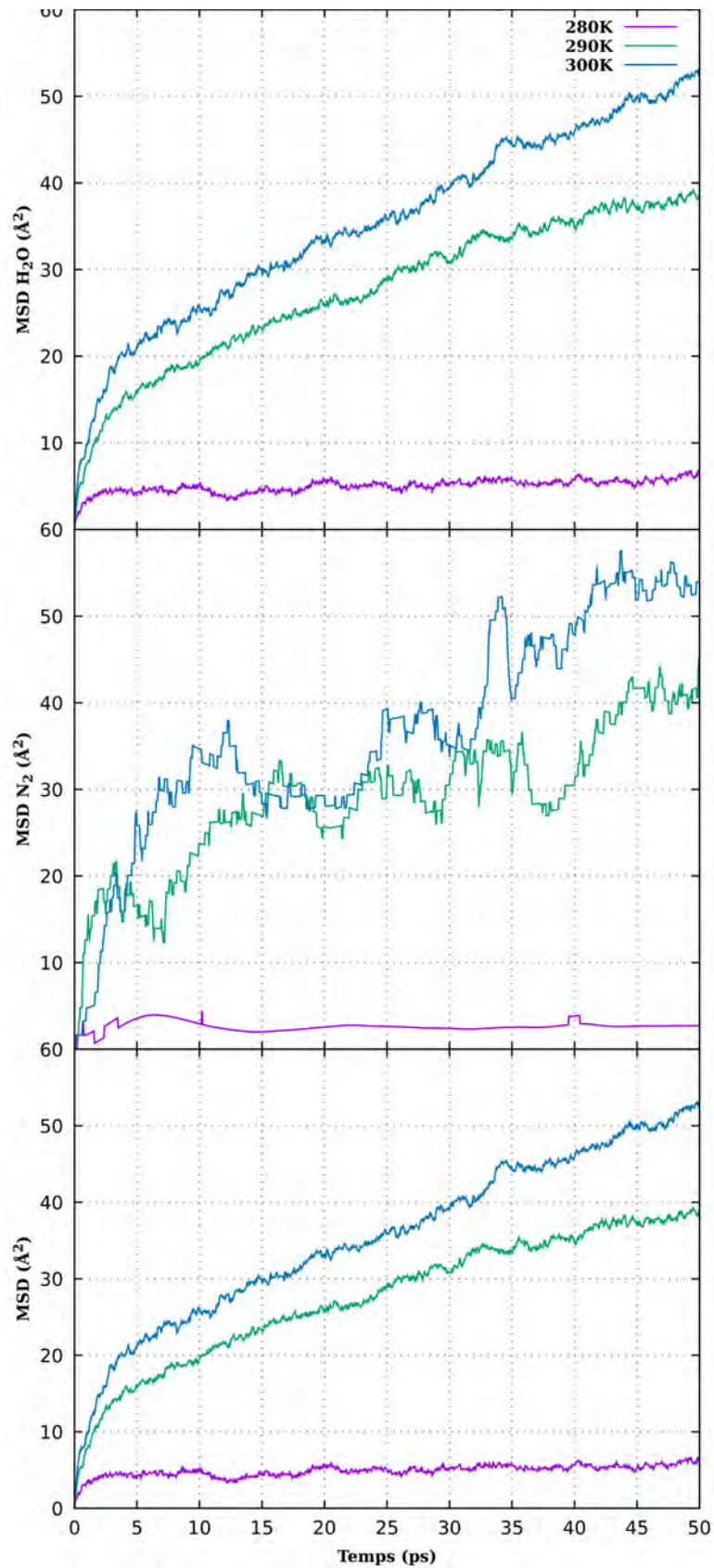


FIGURE B.22 – MSD H_2O (en haut), N_2 (au milieu) et totale (en bas) de l'hydrate de N_2 en structure sII avec un taux de remplissage [0/1] à différentes températures (280 K, 290 K et 300 K) en \AA^2

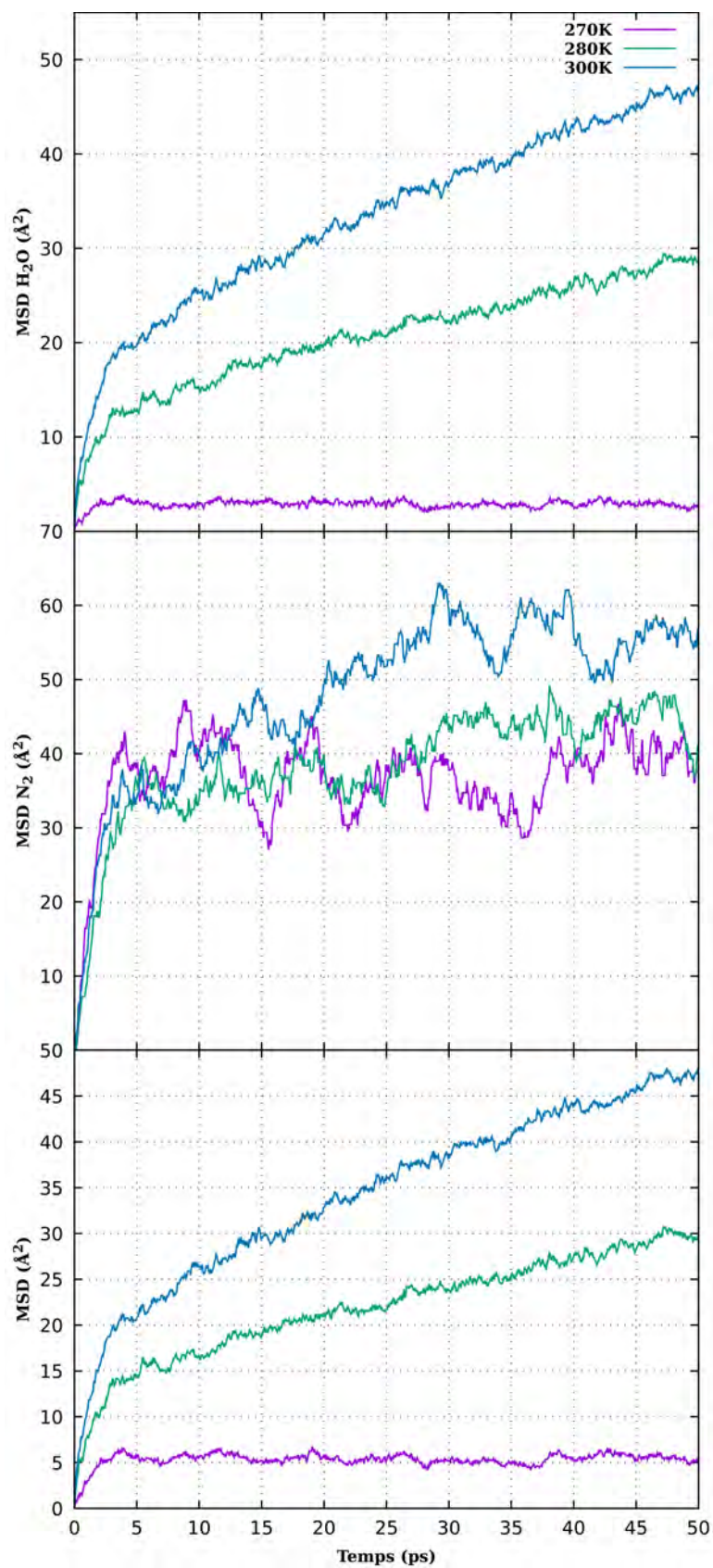


FIGURE B.23 – MSD H_2O (en haut), N_2 (au milieu) et totale (en bas) de l'hydrate de N_2 en structure sII avec un taux de remplissage [0.5/1] à différentes températures (270 K, 280 K et 300 K) en \AA^2

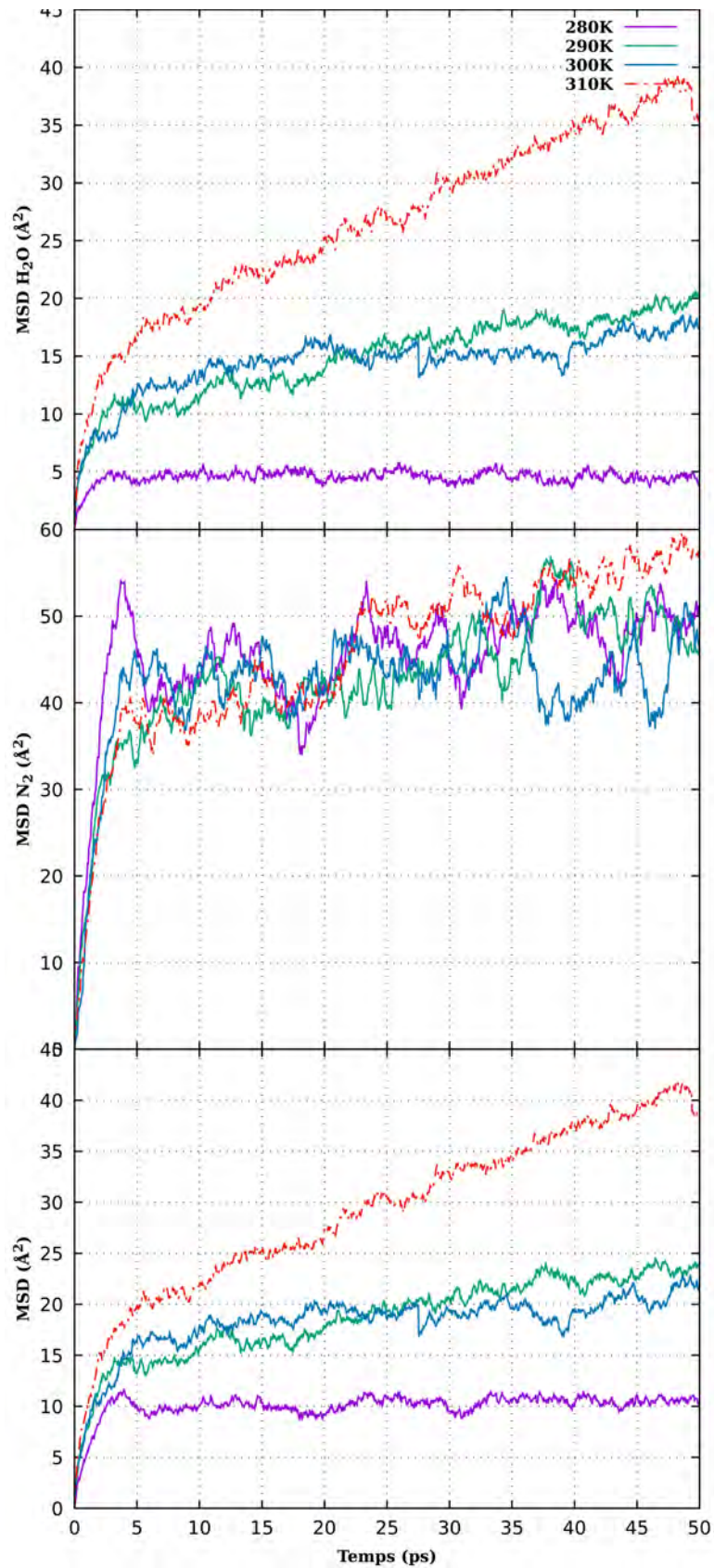


FIGURE B.24 – MSD H_2O (en haut), N_2 (au milieu) et totale (en bas) de l'hydrate de N_2 en structure sII avec un taux de remplissage [1/2] à différentes températures (280 K, 290 K, 300 K et 310 K) en \AA^2

B.2 Tableaux

$[\theta_{SC}/\theta_{LC}]$	sI				sII		
	E_{rep}^{opti}	$E_{rep}^{opti-PIMD}$	PBE	vdW-DF	$E_{rep}^{opti-PIMD}$	PBE	vdW-DF
[0/1]	-0.021	-0.019	-0.045	-0.396	-0.008	-0.055	-0.35
[1/0]	-0.007	-0.006	0.030	-0.371	-0.015	0.017	-0.38
[0.5/1]	-0.024	-0.022	-0.038	-0.385	-0.016	-0.024	-0.373
[1/0.5]	-0.017	-0.016	-0.003	-0.381	-0.018	-0.010	-0.379
[1/1]	-0.027	-0.024	-0.030	-0.399	-0.022	-0.010	-0.376
[1/1.125]					-0.022	-0.016	-0.372
[1/1.167]	-0.026	-0.025	-0.024	-0.359			
[1/1.25]					-0.023	-0.002	-0.368
[1/1.33]	-0.026	-0.026	0.018	-0.331			
[1/1.375]					-0.023	-0.003	-0.366
[1/1.5]	-0.024	-0.025	0.017	-0.321	-0.024	0.005	-0.359
[1/1.625]					-0.025	-0.004	-0.355
[1/1.67]	-0.025	-0.029	0.026	-0.304			
[1/1.75]					-0.025	0.003	-0.355
[1/1.83]	-0.023	-0.025	0.051	-0.293			
[1/1.875]					-0.026	0.011	-0.356
[1/2]	-0.025	-0.026	0.028	-0.286	-0.026	0.009	-0.352

TABLEAU B.1 – E^{GH} pour les structures sI et sII pour pour les potentiels E_{rep}^{opti} et $E_{rep}^{opti-PIMD}$ en fonction du taux de remplissage, comparée aux fonctionnelles PBE et vdW-DF [201] en ev/mol.

$[\theta_{SC}/\theta_{LC}]$	sI				sII		
	E_{rep}^{opti}	$E_{rep}^{opti-PIMD}$	PBE	vdW-DF	$E_{rep}^{opti-PIMD}$	PBE	vdW-DF
[0/1]	-0.456	-0.461	-0.549	-0.520	-0.472	-0.588	-0.531
[1/0]	-0.477	-0.486	-0.588	-0.538	-0.453	-0.546	-0.514
[0.5/1]	-0.450	-0.456	-0.538	-0.516	-0.456	-0.557	-0.520
[1/0.5]	-0.460	-0.467	-0.555	-0.529	-0.446	-0.528	-0.516
[1/1]	-0.445	-0.451	-0.528	-0.515	-0.438	-0.528	-0.515
[1/1.125]					-0.436	-0.508	-0.513
[1/1.167]	-0.436	-0.443	-0.494	-0.507			
[1/1.25]					-0.434	-0.509	-0.503
[1/1.33]	-0.429	-0.437	-0.482	-0.499			
[1/1.375]					-0.432	-0.506	-0.502
[1/1.5]	-0.416	-0.428	-0.464	-0.498	-0.430	-0.506	-0.503
[1/1.625]					-0.428	-0.488	-0.498
[1/1.67]	-0.411	-0.426	-0.459	-0.491			
[1/1.75]					-0.427	-0.496	-0.506
[1/1.83]	-0.402	-0.415	-0.443	-0.485			
[1/1.875]					-0.425	-0.492	-0.503
[1/2]	-0.395	-0.410	-0.430	-0.472	-0.423	-0.481	-0.508

TABLEAU B.2 – E^{NB} pour les structures sI et sII pour pour les potentiels E_{rep}^{opti} et $E_{rep}^{opti-PIMD}$ en fonction du taux de remplissage, comparée aux fonctionnelles PBE et vdW-DF [201] en ev/mol.

$[\theta_{SC}/\theta_{LC}]$	sI				sII		
	E_{rep}^{opti}	$E_{rep}^{opti-PIMD}$	PBE	vdW-DF	$E_{rep}^{opti-PIMD}$	PBE	vdW-DF
[0/1]	-0.491	-0.500	-0.615	-0.536	-0.491	-0.619	-0.542
[1/0]	-0.491	-0.500	-0.615	-0.546	-0.490	-0.612	-0.529
[0.5/1]	-0.491	-0.500	-0.614	-0.536	-0.491	-0.62	-0.537
[1/0.5]	-0.491	-0.500	-0.615	-0.545	-0.490	-0.605	-0.537
[1/1]	-0.491	-0.500	-0.614	-0.535	-0.490	-0.619	-0.539
[1/1.125]					-0.490	-0.599	-0.539
[1/1.167]	-0.490	-0.501	-0.586	-0.536			
[1/1.25]					-0.490	-0.606	-0.529
[1/1.33]	-0.490	-0.501	-0.591	-0.535			
[1/1.375]					-0.490	-0.606	-0.528
[1/1.5]	-0.486	-0.500	-0.579	-0.540	-0.490	-0.611	-0.533
[1/1.625]					-0.490	-0.591	-0.528
[1/1.67]	-0.488	-0.501	-0.585	-0.540			
[1/1.75]					-0.490	-0.606	-0.539
[1/1.83]	-0.486	-0.500	-0.582	-0.539			
[1/1.875]					-0.490	-0.606	-0.537
[1/2]	-0.482	-0.500	-0.569	-0.529	-0.490	-0.597	-0.545

TABLEAU B.3 – E^{HH} pour les structures sI et sII pour pour les potentiels E_{rep}^{opti} et $E_{rep}^{opti-PIMD}$ en fonction du taux de remplissage, comparée aux fonctionnelles PBE et vdW-DF [201] en ev/mol.

Annexe C

Résumé

Le travail réalisé au cours de cette thèse consitue une étape cruciale vers la modélisation de l'interface eau- hydrate de gaz en présence d'impuretés moléculaires par des simulations de dynamique moléculaire *ab initio* où la structure électronique est décrite avec la méthode self-consistent charge density functional based tight-binding (SCC-DFTB). Pour cela, les systèmes eau liquide et hydrate de gaz ont été étudiés séparément. La première partie de mon travail a consisté à modifier l'hamiltonien SCC-DFTB afin d'améliorer la description de l'eau liquide. Les propriétés structurales, dynamiques et thermodynamiques de l'eau liquide obtenues avec cet hamiltonien modifié ont été caractérisées. La seconde partie de ma thèse a consisté à décrire les hydrates de gaz avec cet hamiltonien modifié et d'en déterminer les propriétés structurales, énergétiques et dynamiques. La comparaison avec des résultats expérimentaux théoriques obtenus en DFT et champ de force nous a permis de valider l'approche et d'en mesurer les limitations.

L'hamiltonien SCC-DFTB original ne permet pas de décrire l'eau liquide de façon précise. Deux axes ont été proposés pour améliorer cette description : -(i)- l'amélioration des charges de Mulliken (W_{mull}) et -(ii)- l'optimisation du potentiel répulsif O-H par Inversion de Boltzmann Itérative (IBI). Dans ce travail la combinaison des deux a été réalisée en implémentant la méthode IBI dans le code deMonNano pour des simulations de dynamique moléculaires classiques (MD) et quantiques (PIMD). Cette méthode permet de faire coïncider la fonction de distribution radiale (RDF) O-H avec une référence en optimisant le potentiel répulsif correspondant. Ceci donne des couples (W_{mull} , E_{rep}) qui ont été utilisés pour calculer les RDFs O-O, O-H, H-H, ainsi que l'énergie de vaporisation, le coefficient de diffusion et la barrière d'énergie pour le transfert de proton. Cette combinaison des charges modifiées et du potentiel répulsif optimisé a permis d'améliorer la description de l'eau liquide de façon significative sans

toutefois qu'un unique couple ($W_{\text{mull}}, E_{\text{rep}}$) permette de décrire l'ensemble des propriétés de façon satisfaisante.

Les hydrates de gaz sont des solides composés de molécules d'eau qui forment des cages piégeant des molécules variées. On distingue différentes structures (sI et sII) en fonction des molécules dites invitées (piégées) et des conditions extérieures (T et P). Au sein des structures on distingue également différents types de cages. Des calculs statiques d'optimisation de systèmes finis {cages+molécule invitée} ont été effectués pour plusieurs couples ($W_{\text{mull}}, E_{\text{rep}}$). Les géométries des cages vides et en présence d'une molécule invitée ont été caractérisées, ainsi que les énergies d'interaction cage-molécule invitée. Ces résultats ont été comparés à des résultats DFT, permettant de conclure à une stabilisation sous-estimée du système {cages+molécule invitée} par la molécule.

Pour les hydrates de dioxyde de carbone et de diazote, des études structurales et énergétiques en fonction du taux de remplissage ont été menées pour les deux types de structures sI et sII. Une optimisation du paramètre de maille a été réalisée et trois valeurs d'énergies ont été calculées pour caractériser les systèmes : énergies de cohésion totale et du réseau de molécules d'eau uniquement, énergie d'interaction hôte-invitée. Il ressort de cette analyse une sous-estimation de l'énergie hôte-invitée mais une estimation de la stabilité relative des structure sI et sII satisfaisante.

Enfin, des simulations de MD ont été réalisées avec le couple ($W_{\text{mull}}, E_{\text{rep}}$) donnant les meilleurs résultats sur la partie statique. Des propriétés structurales (fonctions de distribution radiale RDFs) et dynamiques (déplacement quadratique moyen MSD) ont été déterminées pour différents taux de remplissages et différentes températures, permettant de mettre en évidence la déstructuration des hydrates avec l'augmentation de température, la diffusion des molécules invitées dans la structure et le mécanisme de déstructuration.

Annexe D

Abstract

The work carried out during this thesis is a crucial step towards the modeling of the water-gas hydrate interface in the presence of molecular impurities by molecular dynamics simulations *ab initio* where the electronic structure is described with the self-consistent charge density functional based tight-binding (SCC-DFTB) method. For this purpose, liquid water and gas hydrate systems have been studied separately. The first part of my work consisted in modifying the SCC-DFTB Hamiltonian to improve the description of liquid water. The structural, dynamical and thermodynamical properties of liquid water obtained with this modified Hamiltonian have been characterized. The second part of my thesis consisted in describing gas hydrates with this modified Hamiltonian and determining their structural, energetic and dynamical properties. The comparison with theoretical experimental results obtained in DFT and force field allowed us to validate the approach and to measure its limitations.

The original SCC-DFTB Hamiltonian does not allow to describe liquid water accurately. Two axes have been proposed to improve this description : -(i)- the improvement of Mulliken charges (W_{mull}) and -(ii)- the optimization of the O-H repulsive potential by Iterative Boltzmann Inversion (IBI). In this work the combination of the two has been achieved by implementing the IBI method in the MonNano code for classical (MD) and quantum (PIMD) molecular dynamics simulations. This method matches the O-H radial distribution function (RDF) with a reference by optimizing the corresponding repulsive potential. This yields (W_{mull} , E_{rep}) pairs that were used to calculate the O-O, O-H, H-H RDFs, as well as the vaporization energy, diffusion coefficient and energy barrier for proton transfer. This combination of the modified charges and the optimized repulsive potential has significantly improved the description of liquid water without, however, a single pair ($W_{\text{mull}}, E_{\text{rep}}$) being able to describe all properties satisfactorily.

Gas hydrates are solids composed of water molecules that form cages trapping various molecules. We distinguish different structures (sI and sII) depending on the molecules invited (trapped) and the external conditions (T and P). Within the structures we also distinguish different types of cages. Static optimization calculations of finite systems {cages+invited molecule} have been performed for several couples (Wmull,Erep). The geometries of the empty cages and in the presence of a guest molecule have been characterized, as well as the cage-guest molecule interaction energies. These results have been compared to DFT results, allowing to conclude to an underestimated stabilization of the {cages+guest molecule} system by the molecule.

For carbon dioxide and dinitrogen hydrates, structural and energetic studies as a function of the filling rate have been carried out for both sI and sII structures. A mesh parameter optimization was performed and three energy values were calculated to characterize the systems : total cohesion and water molecule lattice energies only, host-guest interaction energy. This analysis shows an underestimation of the host-invited energy but a satisfactory estimate of the relative stability of the sI and sII structures.

Finally, MD simulations have been performed with the (Wmull,Erep) couple giving the best results on the static part. Structural properties (radial distribution functions RDFs) and dynamic properties (root mean square displacement MSD) have been determined for different filling rates and different temperatures, allowing to highlight the destructuration of hydrates with the increase of temperature, the diffusion of guest molecules in the structure and the mechanism of destructuration.