



HAL
open science

Simulation de fluorure et d'hydroxyde dans des agrégats d'eau : Vers la dynamique sur l'état excité en solution

Clement Dubosq

► To cite this version:

Clement Dubosq. Simulation de fluorure et d'hydroxyde dans des agrégats d'eau : Vers la dynamique sur l'état excité en solution. Physique [physics]. Normandie Université, 2017. Français. NNT : 2017NORMC218 . tel-01689891

HAL Id: tel-01689891

<https://theses.hal.science/tel-01689891>

Submitted on 22 Jan 2018

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

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



Normandie Université

THESE

Pour obtenir le diplôme de doctorat

Spécialité Physique

Préparée au sein de l'Université de Caen Normandie

Simulation de fluorure et d'hydroxyde dans des agrégats d'eau: Vers la dynamique sur état excité en solution.

**Présentée et soutenue par
Clément DUBOSQ**

Thèse soutenue publiquement le 20 octobre 2017
devant le jury composé de

Mr Daniel BORGIS	Directeur de recherche / CNRS, ENS, Paris	Rapporteur
Mme Valérie VALLET	Directrice de recherche / CNRS, Université Lille 1	Rapporteuse
Mme Marie-Bernadette LEPETIT	Directrice de recherche / CNRS Institut NEEL, Grenoble	Examinatrice
Mme Céline TOUBIN	Maitre de conférence / HDR, Université Lille 1	Examinatrice
Mr Basile CURCHOD	PhD / Centre for Computational Chemistry, Bristol	Examinateur
Mr Benoit GERVAIS	Ingénieur CEA / HDR, Université de Caen	Directeur de thèse

Thèse dirigée par Benoit GERVAIS, laboratoire CIMAP



Table des matières

1	Introduction	5
1.1	Contexte scientifique	5
1.2	Revue bibliographique : aspects expérimentaux	8
1.2.1	Expériences sur des systèmes en solution	8
1.2.2	Expériences sur des agrégats	9
1.3	Revue bibliographique : aspects théoriques	11
1.3.1	Simulation de l'environnement liquide	11
1.3.2	Simulation sur des agrégats	13
1.4	Motivations	15
2	Étude comparative de $(\text{H}_2\text{O})_n^-$, $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_n$, $\text{F}^-(\text{H}_2\text{O})_n$ et autres halogénures.	19
2.1	Introduction	19
2.1.1	Propriétés des halogénures (F^- , I^-) et de l'ion hydroxyde (OH^-)	19
2.1.2	Méthode de calcul	22
2.1.2.a	Description des méthodes de calcul	22
2.1.2.b	Relaxation de géométrie	24
2.1.2.c	Calcul des propriétés	26
2.2	Propriété statiques de l'état singulet.	27
2.2.1	Propriété géométrique du fondamental	29
2.2.2	Propriétés électroniques et énergie de transition	30
2.2.2.a	Énergie de détachement vertical et de transition	30
2.2.2.b	Levée de dégénérescence	32
2.2.2.c	Influence de la base - Rôle des fonctions diffuses	34
2.3	Propriété statiques des états triplets.	35
2.3.1	Propriété géométrique du triplet	37
2.3.2	Propriété électronique et énergie de transition.	39
2.3.2.a	Énergie de détachement vertical et de transition.	39
2.3.2.b	Discussion sur l'analogie avec l'électron solvaté.	40
2.3.2.c	Influence de la base - Rôle des fonctions diffuses.	41
2.3.2.d	Stabilité du triplet et recombinaison géminée.	43
3	Modèle d'interaction soluté-eau	47
3.1	Position du problème	47
3.1.1	Motivations	47
3.1.2	Hypothèses	49
3.2	Pseudopotentiel pour l'eau	49
3.2.1	Forme fonctionnelle	49
3.2.1.a	Interaction d'une charge avec l'eau	49
3.2.1.b	Ajustement de la densité électronique	52
3.2.1.c	Extraction de la matrice d'échange et de densité : Terme non-local	55

3.2.1.d	Potentiel de polarisation	56
3.2.1.e	Rotation du potentiel	57
3.2.2	Potentils de référence	59
3.3	Structure électronique du soluté	61
3.3.1	Calcul RHF	62
3.3.2	Calcul CASSCF	62
3.3.3	Interaction de configuration	63
3.4	Champs de force polarisable pour l'eau	64
4	Validation du modèle	67
4.1	Agrégat d'eau anionique : $(\text{H}_2\text{O})_n^-$	67
4.1.1	Démarche des test sur $(\text{H}_2\text{O})_n^-$	67
4.1.2	Concordance géométrique du modèle.	68
4.1.3	Concordance énergétique.	70
4.2	Effet de la polarisabilité dans la description de $(\text{H}_2\text{O})_n^-$	72
4.3	Transférabilité	75
4.3.1	Démarche des tests	75
4.3.2	Aspects géométriques.	76
4.3.3	Aspects énergétiques	82
4.4	Limite du modèle : test sur OH^-/OH et F^-/F	83
4.4.1	Effet de la description sur les géométries	83
4.4.2	Effet de description sur l'énergie	90
5	Dynamique moléculaire sur état excité et simulation Monte-Carlo.	95
5.1	Hypothèse : extrapolation sur la dynamique de F^- et OH^- dans le premier état excité.	95
5.1.1	Dynamique sur l'état excité de $\text{I}^-(\text{H}_2\text{O})_n$	95
5.1.2	Analyse préliminaire de la dynamique de $\text{F}^-(\text{H}_2\text{O})_n$ et $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_n$	96
5.2	Dynamique de $\text{F}^-(\text{H}_2\text{O})_{n=3,5}$ et $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_{n=3,5}$	97
5.2.1	Méthodologie.	97
5.2.2	Dynamique de $\text{F}^-(\text{H}_2\text{O})_{n=3,5}$	99
5.2.2.a	$\text{F}^-(\text{H}_2\text{O})_3$	99
5.2.2.b	$\text{F}^-(\text{D}_2\text{O})_5$	103
5.2.3	Dynamique de $\text{OD}^-(\text{D}_2\text{O})_{n=3,5}$	107
5.2.3.a	$\text{OD}^-(\text{D}_2\text{O})_3$	107
5.2.3.b	$[\text{OD}^-(\text{D}_2\text{O})_5]^*$	111
5.2.4	Synthèse et discussion	115
5.3	Simulation Monte-Carlo et spectre pour $(\text{H}_2\text{O})_n^-$	115
5.3.1	Méthodologie.	116
5.3.2	Interprétation et comparaison.	116
6	Conclusions et perspectives	123
6.1	Conclusions	123
6.1.1	Modèle de solvation et pseudopotentiel	123
6.1.2	Étude <i>ab-initio</i>	124
6.1.3	Dynamique et simulation Monte-Carlo	125
6.2	Perspectives	126
6.2.1	Amélioration du pseudopotentiel	126
6.2.2	Systèmes et calcul envisageables	127

A	Étude préliminaire : Modèle radicalaire	133
A.1	Description du modèle	133
A.1.1	Hypothèses	133
A.1.2	Modèle à boules diffuses polarisables pour OH^-	134
A.1.2.a	Terme électrostatique	135
A.1.2.b	Terme de répulsion :	137
A.1.2.c	Terme de polarisation :	138
A.1.3	Test de la paramétrisation du modèle	139
A.2	Résultats et limitations	141
A.2.1	Méthodologie	141
A.2.2	Résultats et conclusion	143
B	Calcul des termes de potentiel	147
B.1	Potentiel ionique	147
B.2	Potentiel Coulombien	149
B.3	Potentiel non-local	153
B.4	Potentiel de polarisation	154
	Bibliography	165

Chapitre 1

Introduction

Dans ce chapitre introductif, nous allons aborder l'état de l'art concernant les petites molécules solvatées, et plus particulièrement les anions. Nous allons aussi motiver s'intéresser à la solvation dans des agrégats et non dans le liquide. Nous présenterons enfin les processus dynamiques liés à la solvation et le phénomène de recombinaison géminée, qui constitue l'objectif ultime de notre travail.

1.1 Contexte scientifique

La chimie en solution [1] représente une part importante de la chimie de synthèse. De nombreux composés sont produits en faisant réagir différentes espèces chimiques en solution aqueuse. Parmi les espèces les plus présentes en solution, nous retrouvons les halogénures (F^- , Cl^- , Br^- et I^-) et les pseudo-halogénures (OH^- , etc). Ces solutés sont à la base de nombreux sels et jouent un rôle important dans le domaine de l'électrochimie et tout ce qui touche aux électrolytes. D'un point de vue plus fondamental, il est intéressant de comprendre les processus de diffusion et de solvation de ces espèces. En plus d'être présent dans de nombreux composés chimiques en solution, la molécule d'hydroxyde OH^- est un produit important de la radiolyse de l'eau. L'irradiation de l'eau mène en effet à la création de radical hydroxyles OH et d'électrons, deux éléments très réactifs dont la recombinaison forme OH^- de manière efficace. La compréhension du comportement en solution de ces radicaux est fondamentale dans des domaines tels que le stockage des déchets nucléaires, ou bien en radiobiologie.

D'un point de vue microscopique, placer un système en milieu liquide modifie les propriétés de ce dernier comparé à celle de la phase isolée. Inversement, le fait de considérer une impureté dans un liquide va à son tour modifier les propriétés du solvant. Nous nous intéressons plus particulièrement au cas de l'eau en tant que solvant. L'eau est un solvant polaire protique, c'est à dire que les molécules d'eau possèdent un dipôle de l'ordre de 1,9 D et qu'elles contiennent deux hydrogènes avec lesquels elle peut former des liaisons hydrogène. Ces caractéristiques font que l'eau perturbe fortement tout soluté. Les modifications induites par l'eau sur le soluté sont de différentes natures. L'interaction de l'eau sur le soluté induit une perturbation du nuage électronique du soluté, et ceci modifie l'allure du spectre de transition électronique. Par exemple, nous pouvons citer les calculs effectués par Defusco *et al.* [2] sur l'uracile en solution aqueuse pour lequel on observe un décalage vers le bleu dans les énergies de transition entre états excités par rapport à la phase gaz. L'eau ne modifie pas seulement le spectre de transition électronique, mais altère aussi le mouvement vibrationnel des molécules de solvant. Le couplage que l'on peut avoir entre les molécules d'eau et le soluté est suffisamment important pour modifier également le spectre

vibrationnel de l'eau et du soluté si ce dernier est une molécule. Il est possible ainsi d'avoir des informations sur le type de liaison qui existe entre l'eau et le soluté, et l'intensité de la liaison. De plus, en déterminant les modifications induites sur le spectre vibrationnel, il est possible de remonter à des informations telle que la forme de la cavité dans laquelle le soluté se situe. Nous pouvons nous référer à l'étude théorique de Hermansson *et al.* [3] sur la modification du spectre vibrationnel de OH^- en solution par rapport à la phase gaz pour illustrer nos propos. Cette étude montre que le décalage vers le bleu observé dans le spectre vibrationnel de OH^- en solution est dû à la façon dont l'eau s'organise autour de la molécule d'hydroxyde. Il y a selon cette observation, quatre molécules d'eau se liant à l'oxygène de OH^- qui jouent de façon importante dans le décalage en fréquence, et une molécule au dessus de l'hydrogène de OH^- perturbant peu la façon de vibrer de OH^- . En plus de modifier le comportement vibrationnel et la forme de la densité électronique, le fait de passer en phase aqueuse entraine dans certains cas, des modifications géométriques importantes comme dans le cas des protéines [4, 5]. Le couplage de l'eau sur le soluté est par ailleurs suffisamment importante pour que certains systèmes moléculaires se dissocient complètement, comme par exemple la molécule NaCl qui se dissocie en Na^+ et Cl^- en phase aqueuse. Enfin, le fait d'être en solution amène aussi des modifications dans les propriétés réactionnelles de certains composés. Certaines réactions chimiques peuvent être favorisées, des voies de réactions peuvent apparaître, et d'autre se fermer. Dans le cas de l'eau, nous pouvons citer les réactions acido-basiques mettant en jeu des transferts de proton. Du fait de sa nature, l'eau favorise le transfert de proton et contribue à l'efficacité de ces réactions. L'eau joue aussi un rôle prépondérant dans le domaine des réactions d'oxydo-réduction, en facilitant le transfert de l'électron du réducteur vers l'oxydant.

Pour illustrer nos propos, prenons l'exemple de l'hydroxyde. En phase gaz, l'absorption d'un photon par cet anion va directement mener un de ses électrons les plus externes dans le continuum en énergie. En effet, le niveau d'énergie du fondamental du radical neutre OH , à l'équilibre de OH^- , est plus bas que le premier état excité de OH^- (cf. table 1.1). Cet effet est encore plus marqué pour le fluorure.

Système	Energie de transition vertical (VTE) (eV)	Ionisation (eV)
OH^-	$^1\Sigma \rightarrow ^1\Pi$ 2.372	$^1\Sigma \rightarrow ^2\Pi$ 1.557
F^-	$^1S \rightarrow ^1P$ 8.374	$^1S \rightarrow ^2P$ 3.041

TABLE 1.1 – Énergie de transition du fondamental vers le premier état excité et énergie d'ionisation de OH^- et F^- isolé. Les calculs ont été effectués à l'équilibre avec un calcul CASPT2, et une base aug-cc-pVDZ.

En milieux aqueux, l'effet du solvant stabilise un état excité. Dans ce cas, on parle d'état dit à "transfert de charge vers le solvant". Nous nous référerons par la suite à cet état via l'emploi de l'acronyme anglais CTTS (pour "charge transfer to solvent"). Les premières observations et interprétations faites du spectre d'absorption d'un anion en solution ont été données par Smith et Symons [6] en 1957 sur l'iodure. La présence de l'eau perturbe la densité électronique et abaisse fortement l'énergie du niveau fondamental, ce qui permet l'apparition d'un état excité lié. De manière qualitative, juste après absorption du photon, il y a création d'une paire de contact radical neutre et électron $(\text{X}\cdot\text{e}^-)_{(\text{aq})}$, où l'électron excédentaire est délocalisé sur une orbitale supportée par les molécules d'eau de la première sphère de solvation du radical neutre, d'où le nom d'état CTTS. À partir d'ici, deux processus dynamiques ont lieu et entrent en compétition. La figure 1.1 schématise ces deux processus. Soit l'électron se détache complètement du radical pour ensuite diffuser dans l'eau. L'interaction de l'électron avec l'eau finit par créer une cavité dans laquelle l'électron se retrouve pris au piège. Nous parlons dans ce cas de solvation de l'électron.

Soit l'électron présolvate mais à cause de l'agitation thermique des molécules environnantes, il est amené à se recombiner avec le radical parent dont il est issu. Nous nous référerons à ce processus comme étant de la recombinaison géminée. Deux voies de réaction pour la recombinaison géminée ont été observées expérimentalement. La première est un processus rapide (inférieur à 1 ps), efficace et indépendant de la température. Il a été observé pour OH^- [7]. L'autre voie de recombinaison se produit sur des temps plus long, de l'ordre de la dizaine de picoseconde. Cette voie est observée pour tous les halogénures et OH^- . L'efficacité de recombinaison de cette voie réactionnelle est dépendante de la température [8] et de la nature de l'anion mis en jeu.

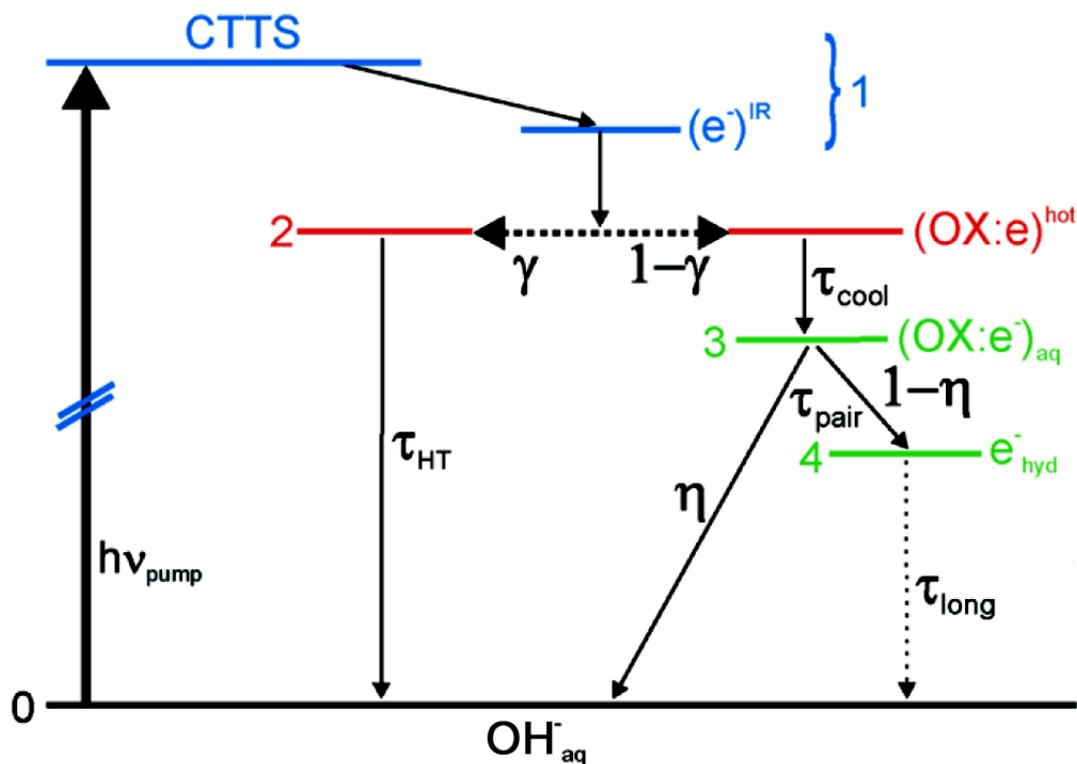


FIGURE 1.1 – Schéma simplifié de relaxation de $\text{OH}^-_{(\text{aq})}$ issue de l'article de Iglev *et al.* [9].

D'un point de vue purement numérique, modéliser un environnement liquide d'un point de vue microscopique est impossible car cela nécessiterait de décrire le mouvement d'un très grand nombre de molécules. Notre cadre d'étude sera donc celui des agrégats. En cela, les agrégats sont intéressants car ils correspondent à des systèmes composés d'un nombre de molécules ou atomes dénombrable, intermédiaires entre propriétés microscopiques pour les plus petits aux propriétés macroscopiques pour les plus gros. Les agrégats représentent un bon compromis pour déterminer et étudier numériquement des propriétés de solvation. Dans notre étude, il est donc important de tendre vers des agrégats de grande taille pour pouvoir extrapoler les résultats vers le liquide. Expérimentalement, la production des agrégats d'eau est relativement simple et de nombreux auteurs parlent de la façon de les produire [10–12]. D'un point de vue théorique, ce type d'étude s'effectue très bien via des calculs *ab-initio* (DFT, CASSCF) ou bien par l'emploi de potentiels modèles pour réduire les coûts en temps de calcul. Les détails concernant des différents calculs sont donnés dans le chapitre 3.

Dans le cadre de nos travaux, notre attention se porte sur le cas des anions en solution et plus particulièrement, les halogénures et la molécule OH^- car ce sont les plus petits et les plus simples des anions. Malgré cette apparente simplicité, la structure électronique de ces systèmes est complexe à décrire car ils sont diffus et leur stabilité provient en grande partie de la corrélation électronique. Du fait de la grande extension spatiale de leur nuage électronique, ces systèmes

sont très sensibles à leur environnement. Ainsi ils se polarisent fortement en présence de molécule d'eau. Il est donc intéressant d'un point de vue fondamental d'étudier ces systèmes en solution. En ce qui nous concerne, nous voyons la solvation d'anion en milieu aqueux comme un système modèle pour l'étude des propriétés dynamiques de leurs états excités. Aussi, nous souhaitons à travers l'étude de ce type de système, avoir une meilleure compréhension du transfert de charge et du processus dynamique qui en résulte. Par ailleurs, les calculs *ab-initio* pour ce type de système sont lourds et il est donc important de développer des outils capables d'alléger le coût numérique de leur modélisation. Cela nécessite d'être capable d'effectuer les bonnes hypothèses et approximations pour obtenir une description physique simplifiée du système. Ces outils développés devront être transférables à des systèmes autres que les halogénures, et fournir des résultats suffisamment précis pour pouvoir être extrapoler à d'autres systèmes plus complexes.

L'étape finale des processus dynamiques après photo-excitation d'un anion amène à la solvation de l'électron, nous nous intéresserons donc aux propriétés de celui-ci. L'électron solvate peut être considéré comme le plus simple des anions existant à l'état naturel. C'est un élément chimique très réactif qui revêt un intérêt fondamental important. Le spectre de l'électron solvate est bien établi et observé, tout comme l'estimation de l'énergie de liaison de l'électron en solution [13, 14]. Malgré cela, de nombreuses questions fondamentales n'ont toujours pas trouvé de réponses concluantes et sont toujours sujets à débat, comme la nature de la cavité dans laquelle l'électron se situe en solution [15, 16], la compétition entre structures de surface et structures en solution [17]. Les interactions mises en jeu étant fines dans ce genre de systèmes, une description précise des observables est nécessaire pour comprendre les phénomènes en jeu et apporter des réponses à ces questions.

1.2 Revue bibliographique : aspects expérimentaux

1.2.1 Expériences sur des systèmes en solution

Les problématiques expérimentales à l'étude des anions en solution concernent la compréhension de la nature des états à transfert de charge vers le solvant (CTTS) et des processus dynamiques qui en découlent. Les expériences de dynamique visent à déterminer les processus menant soit à la solvation de l'électron, soit à la recombinaison géminée. Grâce à ces expériences, on peut accéder à l'efficacité des processus, la dépendance à l'anion sur lequel est effectué l'expérience, et les temps caractéristiques de ces phénomènes peuvent être obtenus. Ces études en solution cherchent aussi à répondre à des questions quelle est comme la position de l'électron et sa stabilité dans le milieu aqueux.

Pour sonder le comportement des anions en solution, des expériences de spectroscopie sont menées sur des jets à haut débit. Un système de pompe amène une solution saline de concentration variant de 1 à 100 mmol à travers un jet dont la sortie est d'environ 100 μm et à pression ambiante [18–22]. Les solutions employées sont très généralement des solutions de sels d'iodure [21–23] mais des études sur d'autres anions ont été effectuées comme l'étude sur Br^- en solution de Fischer *et al.* [19], ou les études sur les propriétés de OH^- [18, 24]. La concentration de ces solutions n'influence pas le comportement dynamique de ces anions. La température de la solution varie dans ces expériences de 1 à 20°. D'après l'étude de Crowell [18], la température impacte le temps effectif de la recombinaison géminée et de la solvation de l'électron selon. À la sortie du jet est placé un dispositif de spectroscopie permettant l'analyse des propriétés du soluté. Les expériences menées sont des expériences de spectroscopie résolues en temps, *i.e.* de type pompe-sonde. Un premier pulse laser vient exciter les anions pour peupler les états excités désirés, et un deuxième pulse laser avec un délai Δt par rapport au premier pulse est effectué et mesure le

spectre d'absorption du système dans l'état peuplé [18,21,22,24]. Certaines expériences effectuent une deuxième pompe avant de sonder la dynamique [19,20]. Cette repompe a pour objectif de peupler des états excités accessibles durant les phénomènes transitoire à la dynamique du système ou de simplement favoriser certains processus tel que la solvatation de l'électron.

Les données générées par ces expériences de spectroscopie résolue en temps fournissent des spectres d'absorption évoluant en fonction du temps entre la pompe et la sonde, pour une longueur d'onde d'excitation donnée. L'interprétation de ces spectres repose essentiellement sur l'intuition, une base de calcul théorique et la connaissance du spectre caractéristique de l'électron solvaté. En décomposant l'évolution du spectre par différentes étapes en créant des modèles de réaction empiriques simplifiées, et en ajustant l'évolution dans le temps de ces étapes, les auteurs parviennent à définir des durées caractéristiques et l'efficacité des différents processus transitoires observés [18,24]. D'autres grandeurs sont déterminées à partir de ces observations comme l'énergie libre et des coefficients de diffusion pour l'électron [19–22].

Concernant l'étude des électrons solvatés, le principe expérimental est identique à celui des anions en solution. La première observation de l'électron solvaté a été effectuée en 1808 par sir Humphry Davy [25], qui remarqua une coloration bleue caractéristique de grains de potassium au contact d'ammoniac gazeux. L'expérience fut répétée par Wilhelm Weyl avec de l'ammoniac liquide [26] en 1864. Ce n'est qu'à partir de 1907 qu'un début de réponse à la coloration bleue de l'ammoniac en présence d'un métal alcalin fut présentée par Kraus [27]. En 1918, Gibson et Argo furent les premiers à introduire le concept d'électron solvaté [28] pour expliquer la coloration caractéristique observée. La solvatation de l'électron en milieux aqueux est observée en 1960 par Hart et Amber [29,30]. Depuis cette observation jusqu'à nos jours, l'étude de la solvatation de l'électron est restée un sujet de recherche très actif. Ne pouvant pas avoir une solution d'électrons, ces derniers doivent être produits à la sortie du jet. Il existe deux manières de les produire. Les électrons peuvent être produits par ionisation à deux photons UV du jet d'eau. Cette méthode va essentiellement produire des électrons localisés à la surface du liquide [31]. Ou bien les électrons peuvent être générés par solvatation d'électrons après photo-excitation d'une solution ionique [12–14,31]. Cette solution peut être composée d'iodure [12–14] ou de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ [31]. De cette manière, les électrons produits se situent essentiellement dans le volume du jet. De la même manière que pour les anions en solution, un dispositif de spectroscopie pompe-sonde est placé en sortie du jet. À la différence des expériences sur les anions, le pulse sonde va venir détacher l'électron du jet. Cet électron est récupéré dans un écorceur et par mesure de temps de vol, les auteurs sont capables de remonter à l'énergie de détachement vertical de l'électron (EDV). En jouant sur le délai entre la pompe et la sonde, il est aussi possible de déterminer la vitesse de recombinaison de l'électron solvaté avec les autres produits en solution en regardant l'évolution du signal propre à l'électron solvaté.

Comme pour les anions, l'interprétation des spectres d'EDV dépend beaucoup de l'intuition des auteurs. De plus, les différents phénomènes se recouvrant, il est difficile de déconvoluer les contributions de chaque processus au spectre mesuré. L'évolution des spectres d'EDV donne des indications quant-à la manière dont l'électron diffuse dans le solvant. Cependant, ce type d'expérience ne donne pas d'indication sur la nature de l'interaction entre l'eau et l'électron, et plus particulièrement sur la forme de la cavité dans laquelle l'électron est sensé se trouver.

1.2.2 Expériences sur des agrégats

Les études menées sur les agrégats sont complémentaires aux études menées en solution car elles permettent d'accéder à des informations difficilement accessibles autrement. En effet, les expériences sur agrégats visent à apporter des réponses sur la nature de l'état CTTS et de la dynamique de relaxation qui en découle [10,11,32,33]. Plus particulièrement, ces études visent à

déterminer les précurseurs à l'état CTTS observé en solution. Les expériences ont aussi pour objectif d'étudier l'organisation structurale de l'agrégat d'eau [34] et la stabilité de ces agrégats [35]. Tout comme pour les anions, l'étude d'agrégat d'eau négativement chargé vise à répondre à des problématiques similaires, c'est à dire la nature de la cavité dans laquelle l'électron se solvate et la stabilité des agrégats [36]. Il est à noter que les premières expériences de jet liquide pour l'électron solvate sont relativement récentes et seront détaillées en section 1.2.1. L'étude des agrégats représente un premier pas vers la compréhension des processus en solution. De façon plus globale, l'étude sur une grande gamme de taille d'agrégat permet d'extrapoler les propriétés observées aux propriétés en solution.

Tout comme pour l'étude en solution, des expériences de spectroscopie sont menées sur les agrégats. Les agrégats sont produits par expansion supersonique dans le vide d'un mélange d'eau et d'argon. Pour les agrégats comprenant un anion, un composé chimique est ajouté à l'eau pour produire l'anion souhaité. Pour former des iodures, une solution de CH_3I [10, 11] ou de I_2 [33] est ajoutée à l'eau. Pour la formation d'hydroxyde, un mélange de CH_4 et de NO_2 est utilisé [34]. Enfin, pour le fluorure, une solution de NF_3 est employée [34]. Ce jet supersonique croise immédiatement un faisceau d'électrons qui va faire réagir les espèces chimiques en solution pour générer les anions désirés. De cette manière, les agrégats de type $\text{X}^-(\text{H}_2\text{O})_n$ ($\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ et OH) sont créés. Ces agrégats sont ensuite sélectionnés en masse par temps de vol pour ne garder que les tailles d'isomères souhaitées [10, 11, 33, 34]. Une fois sélectionné, deux types d'études spectroscopique peuvent être menées. Par exemple, des expériences de spectroscopie infra-rouge de prédissociation peuvent être menées. Dans ce cas, des informations sur la structure de l'agrégat sont déterminées [10, 34]. Ou bien des études de spectroscopie résolue en temps peuvent être menées. Après avoir excité le système dans l'état désiré, un second pulse laser ionise le système. Cet électron est récupéré et au travers de son temps de vol, les auteurs sont capables de remonter à l'EDV de cet électron dans le système. Ces expériences servent donc à étudier les propriétés dynamique du système sur état excité [10, 11, 33, 34].

Les expériences de spectroscopie résolue en temps permettent de définir la stabilité de l'état excité des agrégats étudiés via la mesure de leur EDV. De plus, l'évolution temporelle de ces spectres indiquent si il y a une ionisation adiabatique. L'étude de Serxner *et al.* [32] montre l'apparition d'un état CTTS stable pour de petits agrégats. Celui-ci est diffus et stabilisé par les interactions électrostatiques à longue portée entre l'électron excédentaire et l'agrégat d'eau. L'étude de Lehr *et al.* menée sur $\text{I}^-(\text{H}_2\text{O})_n$ [10] a quant-à lui mis en évidence la réorganisation de l'agrégat après photo-excitation. Les observations et les interprétations effectuées se sont basées sur des calculs théoriques pré-existants à ce moment là. Cette étude a pu mettre en évidence la stabilité des agrégats et le comportement de l'électron excédentaire généré après photo-excitation. L'étude de Kamrath [11] compare les observations faites avec des agrégats à celles obtenues en phase condensée. Dans cette étude, les effets de taille et les effets isotopiques sont discutés. Leur analyse se base sur le calcul et la constitution de modèles simples pour appréhender et expliquer la dynamique qui est observée. En ce qui concerne les expériences de spectroscopie infra-rouge, la détermination des spectres vibrationnels aidé de calcul *ab-initio* permet de définir le couplage et le nombre de liaisons qui s'effectue en moyenne entre l'eau et l'anion dans l'état électronique fondamental. L'intensité du couplage entre l'eau et l'anion est aussi déterminée. De cette manière, il est possible de remonter à la forme de la première sphère de solvation [34].

La production d'agrégats d'eau négativement chargés diffère légèrement de la production d'agrégats d'eau avec un anion. Il existe deux manières de produire des agrégats d'eau négativement chargés. Soient à partir des agrégats $\text{Ar}(\text{H}_2\text{O})_n$ produits lors de la détente supersonique d'un jet gazeux d'eau et d'argon dans le vide. On vient ensuite lier des électrons par évaporation de l'atome d'argon. Ces électrons peuvent être produits par chauffage d'un filament, par irradia-

tion d'une cible via un faisceau primaire d'électron, etc. Ou bien ces agrégats d'eau négativement chargés peuvent être produits après avoir généré des agrégats $I^-(H_2O)_n$ qui seront photo-excités, permettant à l'atome neutre d'iode de se détacher de l'agrégat d'eau négativement chargé formé. Les agrégats ainsi produits sont ensuite sélectionnés en taille par spectrométrie de masse. Ces expériences de spectrométrie de masse sont très utiles car elles permettent de déterminer l'abondance et la stabilité des tailles d'agrégats ainsi produits. Une fois les agrégats sélectionnés, des expériences de spectroscopie de photo-électron, infra-rouge ou résolue en temps sont menées.

Les expériences de spectroscopie de photo-électron donnent des informations sur la stabilité et l'affinité électronique des agrégats. Ces expériences donnent aussi des renseignements sur l'isomère et la nature des états vibrationnels dans l'état électronique fondamental. Les études de spectroscopie infrarouge vont être utilisées lors d'étude de prédissociation. L'absorption d'un photon infrarouge couplée à une spectrométrie de masse donne des informations sur l'état vibrationnel de l'agrégat. Enfin, les études de spectroscopie résolue en temps vont plutôt être utilisées pour étudier les effets de taille, la décroissance, la durée de vie des états excités de ces agrégats et les processus de relaxation. Pour plus de détails concernant l'étude de $(H_2O)_n^-$ d'un point de vue expérimental, le résumé effectué par Young *et al.* [36] est un excellent résumé des méthodes existantes.

1.3 Revue bibliographique : aspects théoriques

1.3.1 Simulation de l'environnement liquide

Simuler l'environnement liquide dans toute sa complexité étant impossible, il est nécessaire de recourir à des approximations permettant de le représenter au mieux. L'approche employée dans la littérature est celle des conditions de bords périodiques. C'est à dire que la solution est modélisée au travers d'une boîte de quelques dizaines d'ångströms, avec un nombre de molécules allant d'une trentaine à plus d'une centaine de molécules d'eau [37–41]. Du fait de la périodicité, les molécules d'eau situées aux bords de la boîte ressentent les molécules d'eau situées au bord opposé. De cette manière, on est capable de modéliser numériquement les propriétés macroscopiques du liquide comme la pression et la température du liquide. Mais cette périodicité implique qu'une molécule est amenée à interagir avec elle-même. Pour éviter ce genre de problème, le calcul des forces sur une des molécules du système s'effectue au travers de la sommation d'Ewald [42] incluant des rayons de coupure variant selon la taille de la boîte. Cette approche est utilisée dans le cadre d'étude de dynamique ou de propriétés statiques. Pour les études statiques, les auteurs emploient généralement le modèle de continuum polarisable [40, 43–45] (PCM en anglais).

Le modèle de continuum polarisable est employé dans des calculs statiques visant à déterminer des propriétés de cavité et l'impact du solvant sur les propriétés électroniques du soluté. Cette méthode est aussi employée pour déterminer des propriétés macroscopiques du soluté telle que l'énergie libre de solvation [40, 44, 45]. C'est une méthode de calcul qui est également employée pour étudier les propriétés de l'électron solvate, à condition de supposer que l'électron se situe dans une cavité [36]. Pour déterminer les propriétés électroniques du soluté, le modèle PCM est généralement couplé à un calcul *ab-initio*. Cependant, ce modèle néglige les effets moléculaires du solvant et est faiblement prédictif. En déterminant les bons paramètres pour le modèle, l'étude de Cossi [44] a montré qu'il est possible de retrouver des résultats proches de ceux obtenus expérimentalement. Malgré tout, l'étude de Winter *et al.* [40] montre que l'usage de ce type de modèle est délicat et échoue à reproduire certaines propriétés telle que l'énergie de liaison de l'électron pour les anions.

Pour étudier les propriétés en solution, les auteurs recourent à des simulations Monte-Carlo. L'aspect temporel est complètement négligé dans ce type de calcul qui vise à déterminer l'arran-

gement moléculaire autour du soluté, l'intensité des couplages des molécules d'eau avec le soluté et les modifications de spectre en énergie induite par l'eau [41, 46–48]. Plusieurs approches sont employées dans la littérature pour effectuer ces simulations. L'approche classique consiste en l'emploi de potentiels modèles, paramétrés sur des calculs *ab-initio* [41, 47]. Ces derniers ont l'avantage d'être rapides à évaluer et de permettre de faire un grand nombre de trajectoires. Les résultats issus de ces simulations reproduisent qualitativement les propriétés voulues, mais quantitativement, un écart sur les énergies est généralement observé avec ce qui est attendu expérimentalement. L'autre approche employée est une approche de type QM/MM (pour quantum mechanics/molecular mechanics) [46]. Cette approche a été proposée la première fois par Warshel et Levitt en 1976 [49]. Dans ce cas, l'anion est traité de façon *ab-initio* et le solvant est décrit de façon classique. L'interaction entre le solvant et l'anion s'effectue au travers d'un potentiel modèle qui entre dans l'évaluation de la structure électronique *ab-initio* de l'anion.

Les études Monte-Carlo déterminent des fonctions de distribution radiale (FDR) [41, 46, 47]. Ces FDR donnent accès à la façon dont l'eau se réarrange autour de l'anion et fournit une estimation de la taille de la cavité dans laquelle se situe l'anion. Il est aussi possible de déterminer de ces simulations le nombre de coordination, c'est à dire le nombre de molécule d'eau se liant à l'anion. Enfin, il est aussi possible de déterminer le couplage entre l'anion et l'eau [46].

Plusieurs approches pour l'étude de dynamique d'un anion en solution sont utilisées dans la littérature. La dynamique du système peut être effectuée via une description complètement classique, *i.e.* le système est décrit au moyen de potentiels classiques allégeant considérablement les calculs et permettant de traiter des cellules de grande taille contenant un grand nombre de molécules d'eau (200 à 800 molécules d'eau [37, 38, 40, 50]). Nous parlerons de dynamique moléculaire classique pour ces cas précis. La dynamique moléculaire classique n'a que vocation à effectuer des calculs de trajectoire. Une fois les trajectoires générées, les auteurs sélectionnent des points d'intérêts de leurs trajectoires et effectuent un calcul de type QM/MM pour déterminer les propriétés énergétiques et électroniques du soluté. En effectuant l'approximation sur la faible différence d'énergie entre la PES du premier état excité triplet et du premier état excité singulet pour les anions, Bradforth *et al.* [37] estiment l'énergie de transition vers le premier état CTTS et l'énergie de détachement vertical en solution grâce à des calcul MP2. Ils déterminent aussi la taille de la cavité, le nombre de coordination de l'anion et les effets de surface et de volume sur la nature de l'état CTTS. Ce type d'approche est basé sur un calcul de structure électronique par une méthode *ab-initio* pour laquelle la taille du système est vite limitante. De plus, il est nécessaire de sélectionner les points de la trajectoire qui revêtent un intérêt pour l'étude. Enfin, il est nécessaire de paramétrer les potentiels modèles pour effectuer correctement la dynamique souhaitée. Or si le système est amené à changer d'état au cours de la dynamique, la reparamétrisation des champs de forces peut être fastidieuse.

L'approche QM/MM est aussi employée notamment pour étudier la dynamique sur l'état CTTS par Staib et Borgis [51] sur le chlorure en solution. L'eau est traitée au travers d'un champ de force polarisable et le chlorure est modélisé au moyen d'un pseudopotentiel à un électron. L'interaction entre l'eau et le chlorure s'effectue quant-à lui via un pseudopotentiel. En procédant de cette façon, ils ont été capables d'étudier le comportement du système sur l'état CTTS et de déterminer l'évolution dynamique du spectre d'absorption de l'état CTTS. Le mouvement moyen de l'électron a été étudié et d'autres propriétés de l'état CTTS ont été estimées (taux de réaction, barrière d'énergie, stabilité paire de contact, pré-solvatation de l'électron, etc).

Une autre approche couramment employée [3, 52, 53] en dynamique moléculaire est l'approche de dynamique moléculaire Car-Parrinello [54] (CPMD). Dans cette approche, le système complet est traité de façon *ab-initio*, généralement en employant la théorie de la fonctionnelle de la densité (acronyme anglais : DFT). Dans ce type de dynamique, en plus de considérer le mouvement des noyaux, le mouvement fictif des électrons est ajouté à la dynamique. La structure électronique

étant déterminée au niveau DFT, les études se limitent donc à la dynamique de l'état fondamental. Cependant, l'usage de la DFT permet de traiter des systèmes de grande taille comportant de 30 à 60 molécules d'eau dans une boîte. Ces dynamiques sont employées pour déterminer le nombre moyen de liaison et la forme de la première sphère de solvatation. Ces dynamiques ont aussi pour objectif de définir l'effet de l'anion sur le spectre vibrationnel des molécules d'eau de la première sphère de solvatation [3, 52, 53] et ainsi servir de référence pour des mesures expérimentales. Lorsque la dynamique est couplée à un calcul de TD-DFT comme dans l'étude de Opalka *et al.*, il est possible de déterminer le spectre d'excitation vers le premier état CTTS de l'anion considéré. Bien que cette méthode soit efficace, l'usage de la DFT limite l'étude à la dynamique sur l'état fondamental. Mais l'emploi de méthodes *ab-initio* plus poussées pour décrire les états excités limiterait le nombre de molécules d'eau composant la boîte. On peut néanmoins faire des dynamique sur l'état triplet qui est le fondamental de sa symétrie comme l'a fait Takahashi *et al.* [55] pour des agrégats. On peut également préparer le système avec un nombre défini d'occupation des orbitales de Kohn-Sham. On définit ainsi un hamiltonien ad-hoc pour l'état excité. Les propriétés en sont mal connues, mais on peut obtenir des résultats pertinents.

1.3.2 Simulation sur des agrégats

Simuler l'environnement aqueux au travers d'une boîte aux limites périodiques semble représenter une approche intéressante. Cependant, la taille à partir de laquelle on a convergence n'est pas clairement établie, en particulier pour un système chargé. Comme nous en avons fait la remarque en section 1.2.2, l'étude des agrégats représente une approche intéressante pour tendre et extrapoler les propriétés en solution. Pour étudier les propriétés des anions dans des agrégats au travers de la simulations numérique, les auteurs procèdent à des études *ab-initio* statiques [56–61]. Les simulations Monte-Carlo sont aussi employées pour étudier les propriétés des anions dans des agrégats d'eau [47, 62, 63]. Enfin, des calculs de dynamique sur l'état fondamental et le premier état excité ont été effectués dans la littérature pour déterminer les propriétés dynamiques et en particulier les voies de réaction propres aux anions et à l'électron dans ces milieux.

Les propriétés statiques d'anions ou d'électron microsolvatés ont pour la plupart l'objectif de fournir des données et des géométries de références pour l'expérience, de constituer des modèles et de servir de base à de futur travaux [56–59, 61]. Ces calculs visent aussi à fournir une description plus précise des grandeurs d'intérêt (énergie de détachement vertical, énergie d'excitation, spectre infrarouge) [64]. Au delà de fournir des données de références, ces études sont aussi motivées par la compréhension des différences entre anions [57, 61], des effets de fonctionnelles pour la DFT et de base sur la description du système [59]. Dans le cas particulier des agrégats d'eau négativement chargés, les calculs cherchent aussi à mettre en évidence la façon dont l'électron se solvate dans l'agrégat ainsi que les propriétés de l'électron en surface et à l'intérieur de l'agrégat [60].

Les géométries servant à effectuer ces calculs sont soit relaxées, soit issues de la littérature. Dans le cas de relaxation de géométrie, elle sont calculées au travers de méthode Hartree-Fock [56], DFT [56, 59–61] et/ou MP2 [56, 57, 59]. Les calculs de structures électronique sont généralement effectués au niveau MP2 selon les époques et les besoins numériques [56, 59–61], voir MP4 [57]. Les calculs les plus poussés sont effectués au niveau CCSD(T) mais se limitent à des systèmes de taille inférieure à la dizaine de molécules d'eau [59]. Quant-aux énergies de transition du fondamental vers le premier état excité CTTS, elle sont généralement approchées [56, 57, 61].

Ces études statiques d'agrégat fournissent de nombreuses valeurs de référence telles que des propriétés thermodynamiques (énergie libre, enthalpie, effet de température) [56, 57], des énergies d'ionisation et de transition [56–59, 61] et des énergies de liaison soluté-solvant [56, 61]. Ces études fournissent aussi un catalogue de spectres de vibration [56, 57], de géométries [56, 57, 59, 61] et quantifient la stabilité des différents isomères. Les études sur les agrégats d'eau négativement chargés

ont aussi mis en évidence l'importance d'augmenter la taille des bases de fonctions gaussienne en incluant des fonctions diffuses pour décrire l'orbitale de l'électron excédentaire et la corrélation de ce type de système [58, 59]. Enfin, l'étude de Lee *et al.* sur plusieurs halogénures dans des agrégats d'eau a donné de nombreuses informations sur la dépendance des propriétés des anions en solution selon l'anion considéré. Ils ont observé que l'augmentation de l'énergie de transition CTTS est inversement proportionnelle à la taille de l'halogénure et de l'interaction de l'anion avec l'eau. Aussi, ils ont étudié l'effet de la température sur la stabilité des géométries et la similitude entre les isomères les plus stables pour l'ensemble des halogénures.

Les études Monte-Carlo sont employées quant-à elles pour caractériser des effets de température sur les agrégats d'eau négativement chargé [62, 64] et les propriétés de micro-solvatation [63]. C'est aussi une manière d'échantillonner et d'explorer une grande partie de l'espace des configurations géométriques. Comme pour la modélisation dans le liquide, les approches à potentiel classique [62] et QM/MM [63] sont utilisées dans les simulations Monte-Carlo d'agrégat. Les molécules d'eau peuvent être traitées comme étant rigides [62]. L'étude de Wang *et al.* sur $(\text{H}_2\text{O})_6^-$ permet d'expliquer la forme des isomères observés expérimentalement selon la température de ces derniers en plus de leur stabilité. De plus, elle permet de déterminer dans quelle proportion un isomère a plus de chance de se former à température donnée. L'étude de Kemp *et al.* [63] quant-à elle s'est intéressée aux cas de F^- et de Cl^- dans des agrégats d'eau. Les anions ont été traités au travers d'un calcul HF et les molécules d'eau via l'approche des potentiels effectifs de fragment [65]. La simulation a été employée dans ce cas à générer plusieurs géométries de départ en initialisant la simulation à 600K, puis en refroidissant progressivement les structures sélectionnées à 300K et ensuite en les relaxant à 0K. Une analyse de la matrice Hessienne est effectuée pour éliminer les points de selle, et les structures les plus stables obtenues sont ensuite recalculées aux niveaux HF et MP2, incluant la correction sur l'énergie de point zéro. Leur étude a ainsi permis de définir qu'il fallait au minimum 15 molécules d'eau obtenir des structures stables dans lesquelles le fluorure soit complètement solvato. Dans le cas du chlorure, il en faut 18. Néanmoins une erreur intrinsèque à la méthode a été mise en évidence pour le chlorure dans le calcul des énergies de liaisons.

L'étude théorique des agrégats n'échappe pas à la dynamique. Les méthodes de dynamique utilisées sont les mêmes que celles usitées pour la modélisation de système en solution présentées en section 1.3.1.

Nous trouvons d'une part les études de dynamique dans l'état fondamental [66–69]. Pour les anions, ces études visent à définir l'évolution de la structure de l'agrégat environnant l'anion et l'allure du spectre infrarouge. Dans l'étude de Tobias *et al.* [69], l'étude dynamique vise aussi à avoir une description quantitative et comparable à l'expérience. Pour la solvatation des électrons dans des agrégats d'eau, l'étude consiste à déterminer si l'électron se localise en surface ou à l'intérieur de l'agrégat, selon la taille de celui-ci [66–68]. Ces études ont aussi pour objectif de définir le spectre vibrationnel et l'énergie de détachement verticale de l'électron pouvant servir de référence à des études expérimentales. Ces grandeurs sont aussi étudiées pour déterminer des corrélations entre le comportement de l'électron et le comportement de l'agrégat. Enfin, les effets de température sur la dynamique sont observés [66, 67].

D'autre part, nous avons les dynamiques sur états excités [17, 55, 70–73]. Dans le cas des anions, l'étude sur état excité a pour objectif de comprendre les propriétés dynamiques de l'état CTTS et le mouvement de l'électron excédentaire [70]. Elle cherche aussi à déterminer l'impact du radical neutre généré dans la dynamique [71] et le rôle de l'agrégat dans la stabilisation de l'électron excédentaire [72]. L'étude de la dynamique sur état excité de l'électron solvato a pour but de définir la durée de vie de ces états et l'impact des couplages non-adiabatiques sur cette grandeur. Cette étude vise aussi à comprendre les phénomènes de transition non-radiative qui ont lieu durant

la dynamique et les géométries qui y sont associées [17]. Comme pour l'étude de dynamique sur l'état fondamental, l'approche diffère peu de celle effectuée en solution. Une approche similaire à celle employée par Staib et Borgis [51] a été employée dans l'étude de Elola *et al.* [70] sur $\text{I}^-(\text{H}_2\text{O})_{n=6,50 \text{ et } 100}$. En ce qui concerne les dynamiques *ab-initio*, les auteurs propagent soit la dynamique sur un MS-CASSCF avec une base augmentée [71,72], soit en approchant la dynamique sur l'état excité dans le premier état excité du triplet [55,73]. Les structures électroniques sont ensuite calculées au travers de méthode *ab-initio* décrivant mieux la corrélation sur des points d'intérêt de la dynamique.

Nous pouvons cependant ajouter un mot sur la méthode employée par Turi *et al.* concernant leur étude de dynamique de l'électron solvaté dans des agrégats d'eau. L'approche employée est une approche QM/MM où l'eau est modélisée au travers d'un champ de forces polarisables. L'interaction entre l'eau et l'électron excédentaire s'effectue par l'usage d'un pseudopotentiel. La caractéristique de cette étude vient de la façon de modéliser la fonction d'onde de l'électron. Celle-ci est en effet calculer à l'aide d'une grille en 3D de 32^3 points. Nous ajoutons aussi un mot sur les calculs effectués dans le cadre de dynamique moléculaire Car-Parrinello, où du fait de la périodicité des ondes planes employées dans ce genre de méthode, une correction est apportée à la description permettant de traiter des agrégats.

Les études de dynamique ont pu révéler que les anions ont tendance à se mettre sur la surface dans les gammes de taille d'agrégat d'eau étudié [69], et que les anions (ici Cl^-) se polarisent fortement en présence des molécules d'eau. Les électrons se localisent préférentiellement en surface et la transition entre états de surface et de volume n'a pas été observée pour les petites tailles d'agrégats étudiées [17,66,67]. L'étude de Frigato [66] indique qu'il est possible de déterminer l'état physique et la température des spectres mesurés sur les agrégats d'eau négativement chargés. Enfin, sur l'état excité, il a été déduit des calculs de dynamique que le comportement sur l'état excité est similaire quel que soit l'anion [71] et que le radical neutre joue un rôle non-négligeable dans la réorganisation du solvant précédant la photo-excitation du système [72]. La vitesse à laquelle le solvant se réorganise décroît avec la taille de l'agrégat [70] et de l'anion [71].

1.4 Motivations

Ce travail de thèse s'inscrit dans la continuité des travaux effectués au sein de l'équipe SIMUL, du CIMAP à Caen, sur les états excités et les processus liées à la solvation. L'une des thématiques de l'équipe est la modélisation de la dynamique et des propriétés spectroscopiques d'alcalins et de cations en solution dans des matrices de gaz rare [74–80]. L'argon étant un atome à couche fermée, ces systèmes modèles ont une structure électronique simple. Bien que la structure électronique soit simple, l'étude de ces systèmes a permis d'acquérir une grande expérience sur l'effet du solvant sur le soluté, la manière dont celui-ci affecte les propriétés électroniques et son comportement dynamique. Aussi, une étude préliminaire a été effectuée sur $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_{125}$ où la dynamique sur l'état excité de OH^- a été approchée comme étant similaire à la dynamique de OH. Les détails concernant cette pré-étude sont fournis en annexe au chapitre A. Il ressort de cette étude préliminaire qu'il est nécessaire de prendre en compte la présence de l'électron excédentaire et que la perturbation apporté par ce dernier conditionne la relaxation du solvant.

L'objet de la thèse a été motivé par une première étude menée sur les propriétés statiques de $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_{n=1-7}$ dans le fondamental et ses premiers états excités [81]. Les résultats de cette étude préliminaire ont permis de mettre en évidence un motif géométrique pouvant amener à de la recombinaison géminée. L'objectif principal de ce travail de thèse est la simulation de la dynamique sur état excité d'un anion solvaté dans un agrégat d'eau pour déterminer les conditions permettant la recombinaison géminée. Et plus particulièrement dans notre cas, nous voulons comprendre l'origine de la recombinaison géminée rapide observée sur les petits anions en solution tels que

F^- et OH^- et les différences qui existent entre OH^- et les halogénures. Ceci nécessite au préalable une bonne connaissance de la structure électronique de ces deux systèmes. Il n'existait pas dans la littérature d'étude complète des premiers états électroniques excités des agrégats $F^-(H_2O)_{n=1-7}$. C'est pourquoi nous avons entrepris une étude systématique de ces agrégats qui est présentée au chapitre 2. Ceci nous permet d'avoir des éléments de comparaison avec OH^- .

Nous souhaitons aussi comprendre et apporter des réponses quant-aux questions concernant l'électron solvaté. Pour y parvenir, nous devons aller au delà des contraintes actuelles en terme de temps de calcul et de limite de taille des systèmes possibles à étudier. Du point de vue des calculs *ab-initio*, l'étude de la dynamique sur états excités se limite à l'iodure avec d'environ 5-6 molécules [55, 72] d'eau or ceci n'est pas suffisant pour être capable de traiter des propriétés du liquide et de la solvation. Nous devons aussi être capable de surpasser les limites actuelles en termes de précision des potentiels modèles, qui souvent sont peu transférables comme nous le verrons au chapitre 3. Cela nécessite donc de développer les outils nécessaire à l'étude, pour un coût et une précision raisonnable. Ce travail de développement a représenté une grande partie du travail de thèse car il nous fallu développer le modèle d'interaction entre une molécule d'eau et un soluté quelconque présenté au chapitre 3, puis valider le modèle en le comparant à un grand nombre de calcul de référence qui sont détaillé au chapitre 4. Ces développements nous ont permis de construire des codes de dynamique mono- et multi-électronique adaptés aux besoins de notre étude. Le chapitre 5 de ce manuscrit donne quelques exemples de calculs réalisable dans l'état actuel de notre code de simulation : dynamique de $F^-(H_2O)_{n=3,5}$, dynamique de $OH^-(H_2O)_{n=3,5}$ et spectre d'EDV de $(H_2O)_{n=2-7}^-$.

Chapitre 2

Étude comparative de $(\text{H}_2\text{O})_n^-$, $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_n$, $\text{F}^-(\text{H}_2\text{O})_n$ et autres halogénures.

Dans ce chapitre, nous allons comparer les caractéristiques des systèmes $\text{F}^-(\text{H}_2\text{O})_n$, $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_n$ et $\text{I}^-(\text{H}_2\text{O})_n$ lorsque cela sera possible, et tenter de comprendre les différences de comportement dynamique observées pour ces espèces chimiques en solution aqueuse. Nous baserons notre discussion sur l'étude de $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_{n=1-7}$ menée par Zanuttini *et al.* [81] et sur les nombreuses études existant dans la littérature en ce qui concerne $\text{I}^-(\text{H}_2\text{O})_n$. Tout d'abord, nous allons présenter les propriétés communes et les différences de ces espèces chimiques isolées. Puis nous présenterons la méthode de calcul utilisée pour déterminer les propriétés géométriques et électroniques de $\text{F}^-(\text{H}_2\text{O})_n$. Nous présenterons ensuite les géométries de l'état fondamental de $\text{X}(\text{H}_2\text{O})_n$ (avec $\text{X}=\text{F}^-, \text{I}^-, \text{OH}^-$) ainsi que les géométries du premier état excité triplet de $\text{X}(\text{H}_2\text{O})_n$. Enfin, nous comparerons des résultats obtenus pour le premier état excité triplet avec ceux obtenus dans la littérature pour l'électron solvaté.

2.1 Introduction

2.1.1 Propriétés des halogénures (F^- , I^-) et de l'ion hydroxyde (OH^-)

D'un point de vue microscopique, les anions ont une densité électronique très diffuse. C'est la corrélation électronique qui est à l'origine de l'essentiel de l'énergie de liaison de l'électron supplémentaire. Ainsi, la description de ce type de système nécessite l'usage de base corrélée ayant des fonctions diffuses pour permettre à la densité électronique de s'étaler. Aussi, du fait de leur grande extension spatiale, ces anions sont d'autant plus sensibles à leur environnement et se polarisent fortement au contact de molécules polaires comme l'eau. D'un point de vue réactionnel, ce sont des bases. C'est à dire que ces espèces chimiques sont acceptrices de proton. Ainsi, en solution dans l'eau, ces derniers vont préférentiellement se lier avec les hydrogènes de l'eau au travers d'une forte liaison polaire. Les halogènes neutres (F et I) et le radical hydroxyle (OH) résultant de la perte de l'électron excédentaire sont des composés chimiques très réactifs. Ce sont de plus des composés fortement électronégatifs.

Lorsqu'il absorbe un photon, OH^- se dissocie spontanément en une paire radical OH et électron, deux produits majeurs de la radiolyse de l'eau, très réactifs. L'interaction de OH^- avec une molécule d'eau est très forte et amène le système à un quasi-transfert de proton. En solution, ce processus de

transfert de proton permet à la molécule d'hydroxyde de diffuser dans l'eau. La charge excédentaire de la molécule est portée par l'oxygène car ce dernier est plus électronégatif que l'hydrogène. En ce qui concerne le radical OH, la molécule forme un dipôle d'environ $1,7 D$. L'interaction entre le radical OH et une molécule d'eau résulte de la compétition entre l'interaction dipôle-dipôle, avec un peu de liaison hydrogène. A grande distance, l'interaction dipôle-dipôle domine tandis qu'à courte distance, c'est la liaison hydrogène qui prend le dessus. Par ailleurs, la molécule peut être acceptrice ou donneuse de proton. Le système OH(H₂O) possède ainsi deux minima correspondant à ces deux conformations donneuse et acceptrice [82].

Le fluorure est très similaire à OH⁻ (cf. tableau 2.1) en terme de charge et de masse, et ils ont tous les deux une taille de nuage électronique similaire. La principale différence entre les deux anions réside dans leur symétrie : symétrie SO(3) pour F⁻ et symétrie C_∞ pour OH⁻. La liaison entre F⁻ et une molécule d'eau est légèrement plus forte qu'avec OH⁻ (cf figure 2.1). Du point de vue de la liaison, le proton partagé entre l'eau et l'anion ne voit pas la même chose selon que l'on considère OH⁻ ou F⁻. Dans le cas de OH⁻, on a un système symétrique HO-H-OH où il est équivalent de mettre le proton d'un côté ou de l'autre, et où la barrière de potentiel entre le proton de l'eau et OH⁻ est basse. Avec F⁻, nous n'avons plus cette équivalence et la configuration OH⁻ + HF est moins favorable énergétiquement que F⁻ + H₂O. Pour ce qui est du fluor neutre, cet atome en plus d'être petit est faiblement polarisable (cf. tableau 2.1). Il interagit faiblement avec l'eau et se lie préférentiellement avec l'oxygène de l'eau par hybridation partielle des orbitales *p* du fluor avec l'orbitale $1b_1$ de l'eau.

L'iodure est le plus gros et le plus lourd des halogénures (cf. tableau 2.1). Du fait de sa taille, les effets relativistes doivent être pris en compte pour le calcul de structure électronique. C'est un anion qui est souvent étudié théoriquement pour analyser la dynamique sur états excités d'un anion solvaté dans un agrégat d'eau à cause de sa masse [55, 71–73, 83]. Du fait de sa taille, la longueur de liaison entre I⁻ et une molécule d'eau est plus grande que pour OH⁻ ou F⁻. Ceci entraîne aussi une liaison plus faible entre l'iodure et l'eau. La figure 2.1 illustre l'évolution de l'énergie de liaison avec une molécule d'eau en fonction de l'anion considéré. Ces énergies ont été déterminées via un calcul CCSD(T) avec une base diffuse aug-cc-pVTZ, en prenant en compte les effets de BSSE (basis set superposition error) [84]. La base utilisée est une base aug-cc-pVDZ [85] pour l'ensemble des systèmes, à l'exception de l'iode où nous avons employé la base à potentiel de cœur effectif ECP.Hay-Wadt.4s4p2d.3s3p2d.7e-LANL2DZ de Hay et Wadt [86]. Les géométries qui ont servi de référence pour ces tests sont issues de relaxation CASPT2. Un calcul SCF suivi d'un calcul CASSCF est effectué. L'espace CAS employé est composé de 4 orbitales et de 6 électrons, pour chacun des systèmes traités dans ce calcul de référence. Les orbitales issues du CASSCF servent ensuite de références au calcul CASPT2.

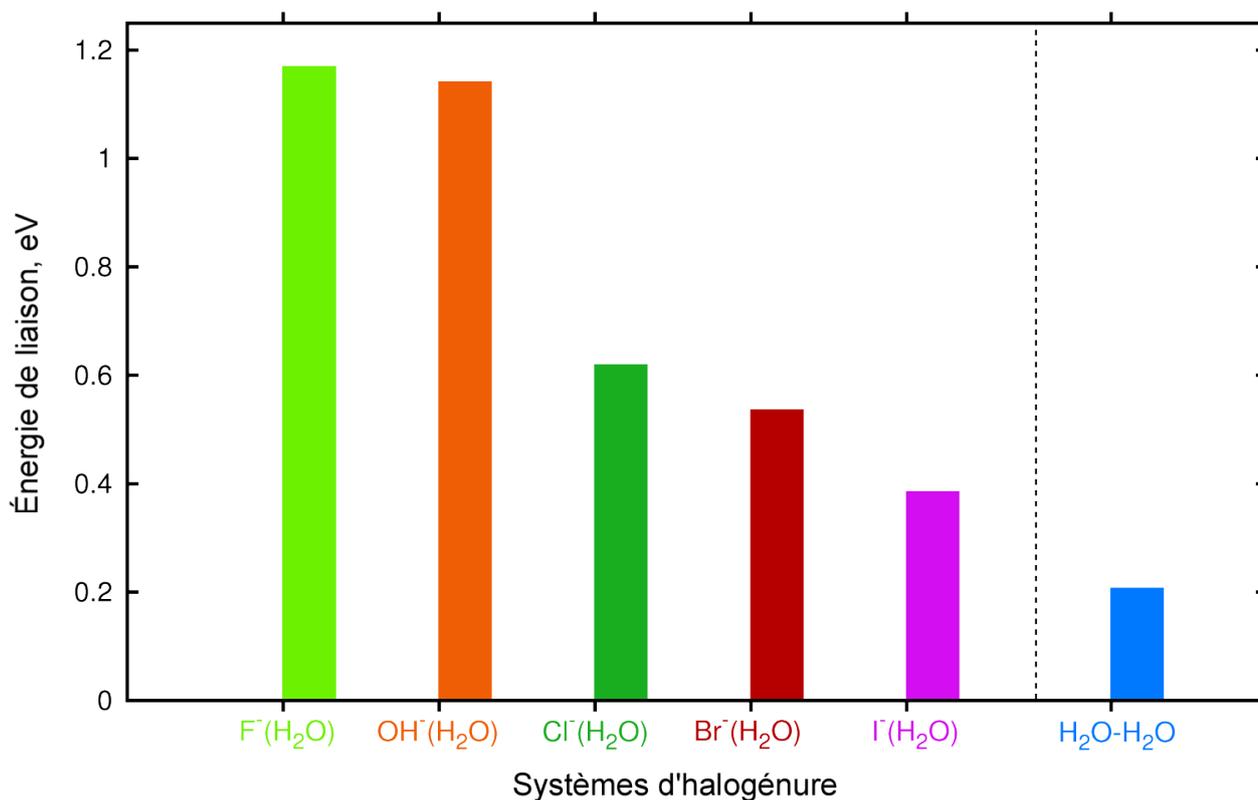


FIGURE 2.1 – Comparatif des énergies de liaison entre un anion et une molécule d'eau.

L'atome d'iode neutre étant le plus gros des halogènes, il est plus facilement polarisable que n'importe quel autre halogène. Ainsi, le dipôle induit sur l'iode par une molécule d'eau entraîne une interaction plus forte qu'avec le fluor. De plus, étant plus lourd, il subit beaucoup moins le mouvement des molécules d'eau.

En ce qui concerne l'énergie d'excitation dans le solvant, les énergies de transitions vers le premier état à transfert de charge (CTTS) mesurées ou calculées sont les suivantes :

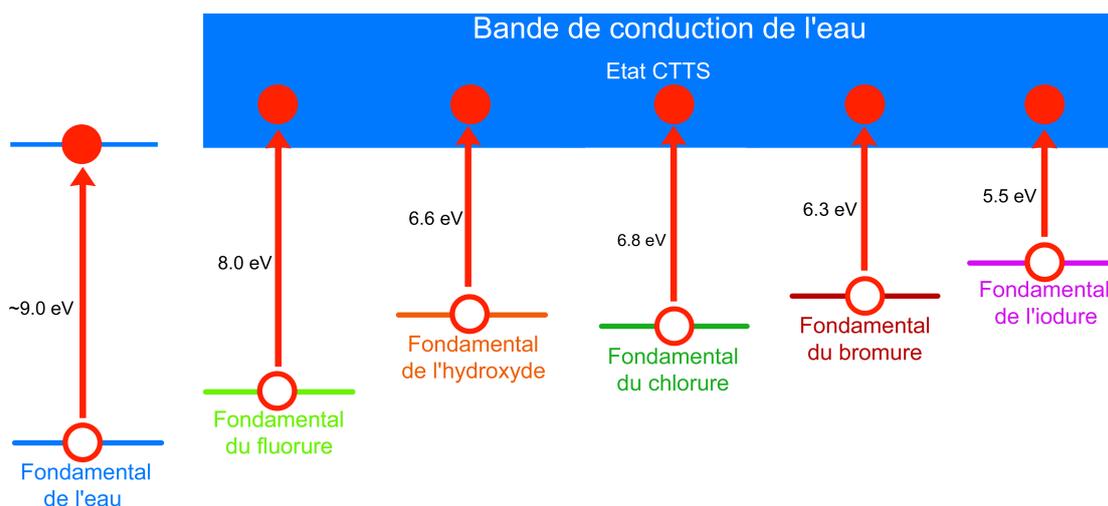


FIGURE 2.2 – Schéma d'excitation des halogénures vers le premiers état excité en solution (dit état à transfert de charge vers le solvant ou CTTS) (F⁻ [61], OH⁻ [87], Cl⁻ [88], Br⁻ [89] et I⁻ [37]).

Nous constatons que l'énergie requise pour exciter le système diminue lorsque la taille de l'halogénure augmente. De plus, l'énergie nécessaire pour effectuer cette transition est inférieure à l'énergie nécessaire pour promouvoir un électron de valence vers la bande de conduction de l'eau pour l'ensemble des halogénures et OH⁻. Ainsi, il est possible expérimentalement d'effectuer

l'excitation de l'halogénure seul sans exciter une molécule d'eau. Le fluorure semble en revanche plus délicat à photo-exciter car son énergie d'excitation est proche de l'énergie nécessaire pour photo-exciter l'eau liquide.

Halogène	Masse	Charge	Polarisabilité
F	34632,0	9	3,70 ¹
OH	31007,3	9	7,22 ²
Cl	64626,9	17	14,57 ¹
Br	145656,1	35	21,9 ¹
I	231332,7	53	35,1 ¹
H ₂ O	32839,8	10	9.744 ³

TABLE 2.1 – Masse, charge et polarisabilités des halogènes. Les caractéristiques de l'eau sont données à titre de comparaison. Les valeurs sont données en u.a. ¹Les valeurs de polarisabilité pour l'ensemble des halogènes sont issue de la référence [90]. ²La polarisabilité de OH est issue de la référence [91]. ³Et la polarisabilité moyenne de l'eau est issue de la référence [92].

2.1.2 Méthode de calcul

Nous allons dans cette section, présenter la méthode de calcul nécessaire à l'optimisation des géométries de $F^-(H_2O)_n$ et des énergies associées. L'objectif est de déterminer les structures minimisant l'énergie pour une taille d'agrégat donnée dans l'état fondamental et le premier état excité, et les énergies de transitions en fonction de la taille de l'agrégat. Les calculs sont effectués avec la suite logicielle MOLCAS [93, 94].

2.1.2.a Description des méthodes de calcul

Pour le calcul de structures électroniques et géométrique, nous avons employé principalement deux méthodes de calcul : la méthode Restricted Active Space Self-Consistent Field (RASSCF) et la méthode Restricted Active Space Perturbation Theory order 2 (RASPT2). Nous négligeons le couplage spin-orbite dans nos calcul (la levée de dégénérescence pour le fluor est de ~ 50.1 meV contre ~ 943 meV pour l'iode).

Calcul RASSCF [95, 96] : La méthode de calcul RASSCF est une méthode de calcul de structure électronique auto-cohérente basée sur la recherche de la fonction d'onde comme l'est un calcul Hartree-Fock (HF). La différence entre les deux méthodes de calcul réside dans l'écriture de la fonction d'onde du système. Dans le cas d'un calcul RASSCF, la fonction d'onde du système est décrite comme une combinaison linéaire de configurations. C'est donc un calcul multi-configurationnel. Cette méthode de calcul dérive de la méthode Multi-Configuration Self-Consistent Field (MC-SCF), où au lieu de sélectionner certaines configurations pour décrire un système donné, les configurations utiles au calcul sont définies au travers d'un espace actif lui-même découpé en sous-espaces. Ce type de calcul est une combinaison dans l'esprit d'un calcul d'interaction de configuration (IC) pour l'aspect multi-configurationnel du calcul, et un calcul HF pour l'aspect optimisation des orbitales. Ce calcul requiert un premier jeu d'orbitales. Généralement celles issues d'un calcul HF représentent un bon point de départ. Au niveau de la composition de l'espace actif, ce dernier se découpe en cinq sous-espaces dont les caractéristiques peuvent influencer le calcul (cf. tableau 2.2). Le sous-espace des orbitales gelées comprend des orbitales doublement occupées que le calcul RASSCF n'optimisera pas. En général, les orbitales les plus internes et les plus profondes en énergie telles que les orbitales 1s sont gelées. L'espace des inactives comprend des orbitales doublements occupées uniquement. A la différence des orbitales

gelées, le calcul RASSCF optimisera ces orbitales. Effectuer un calcul en ne mettant que des orbitales inactives revient à effectuer un calcul HF. L'espace actif restreint (RAS) correspond à l'espace des orbitales actives, c'est à dire, les orbitales dont le nombre d'occupation peut potentiellement différer de deux. La manière dont le RAS est occupé va influencer la façon dont les orbitales sont optimisées et le gain en corrélation. Cet espace se subdivise en trois sous-espaces. Le RAS2 correspond à l'espace des orbitales où pour un nombre d'orbitales P_2 et un nombre N d'électrons donné, toutes les combinaisons d'occupations sont permises dans les limites de la définition de l'espace. Le RAS1 correspond à l'espace des orbitales doublement occupées dans lesquelles on autorise la création d'un nombre maximal de trous. Enfin, le RAS3 correspond aux orbitales non-occupées dans lesquelles on autorise un nombre maximal d'électrons pouvant venir les occuper. Il est possible d'effectuer une minimisation de l'énergie sur plusieurs états électroniques (racines) et donc, ainsi, d'accéder à l'énergie des états excités du système. Dans ce cas, il faut garder en mémoire que l'optimisation des orbitales se fera de façon moyennée, de sorte à avoir un unique jeu d'orbitales permettant aussi bien de décrire le fondamental que les n états excités recherchés. Il est malgré tout possible de favoriser un état plus qu'un autre en changeant le poids des états dans l'optimisation. Pour illustrer nos propos, voici un exemple de calcul possible pour l'atome de chlore ($Z=17$) :

Gelée	1 (1s)
Inactive	1 (2s)
RAS1	4 (2p 3s)
RAS2	3 (3p)
RAS3	5 (3d)
Électrons	13 2 2
Racines	3
Poids	1 1 1

TABLE 2.2 – Exemple d'entrée pour un calcul RASSCF, avec un atome de chlore. Dans la ligne "Électron", on a 13 électrons actifs, 2 trous au maximum dans le RAS1 et 2 électrons au maximum dans le RAS3. On a un poids identique pour chaque état à optimiser car les trois états sont dégénérés.

Pour aider à la convergence d'un calcul RASSCF, il est en général nécessaire de commencer avec un espace actif réduit, et de repartir des orbitales ainsi définies pour initialiser le calcul avec un espace actif plus grand. Ce calcul permet en première approximation de récupérer de la corrélation statique. Cette corrélation joue de façon importante sur les limites de dissociations et elle est essentielle pour les systèmes dégénérés et quasi-dégénérés. Ce type calcul sert en général de référence à d'autres méthodes post-Hartree Fock plus sophistiquées comme la méthode Multi-Reference Configuration Interaction (MRCI) ou la méthode Complete/Restricted Active Space Perturbation Theory (CASPT2/RASPT2).

Calcul RASPT2 [97,98] : La méthode de calcul RASPT2 est une méthode de calcul basée sur la théorie des perturbation et en ce sens, une généralisation de la méthode Møller–Plesset (MP2) utilisée pour des calculs avec une seule configuration de référence. La fonction d'onde de référence du système est décrite comme étant l'état $|\Psi_0\rangle = |0\rangle$ issu du calcul RASSCF, avec un terme correctif du premier ordre $|\Psi_1\rangle$. Ce terme correctif s'exprime comme une combinaison linéaire des simples et des doubles excitations issues de l'état de référence du RASSCF vers les orbitales secondaires.

$$|\Psi_1\rangle = \sum_{j=1}^M C_j |j\rangle$$

Ces états $|j\rangle$ ne sont pas nécessairement orthogonaux entre eux. Les termes C_j sont à calculer et pour déterminer la contribution à l'énergie totale de ce terme perturbatif, il suffit de résoudre

l'équation suivante :

$$-\langle i|\hat{H}|0\rangle = \sum_{j=1}^M C_j \langle i|\hat{H}_0 - E_0|j\rangle$$

où \hat{H}_0 est l'opérateur hamiltonien à l'ordre zéro, $E_0 = \langle 0|\hat{H}|0\rangle$ est l'énergie à l'ordre zéro. Le terme en énergie issu de la perturbation se calcule simplement comme :

$$E_2 = \langle 0|\hat{H}|\Psi_1\rangle$$

Ce type d'équation se résoud de façon itérative. Un calcul RASPT2 permet de restaurer de la corrélation dynamique par rapport à un calcul RASSCF seul, c'est à dire, la corrélation liée au mouvement des électrons. De cette manière, les propriétés électroniques du système telles que les multipôles et les forces de dispersions sont mieux décrites.

Calcul MS-RASPT2 Un calcul RASPT2 permet de calculer un seul état et ne permet pas à lui seul le calcul d'état excité. Pour parvenir à calculer des états excité, nous effectuons un calcul MS-RASPT2 (MS pour multistates), qui est une extension à plusieurs état du calcul RASPT2. Dans ce type de calcul, on définit l'espace de référence dans lequel le calcul s'effectue. Cet espace de référence se compose des états issus d'un calcul RASSCF sur lesquels nous voulons effectuer notre MS-RASPT2. Le calcul s'apparente en lui même à un calcul RASPT2 que l'on effectue sur chacun des états de références. Une fois que chaque état perturbé a été déterminé, l'hamiltonien du système est calculé dans l'espace formé par ces états. La diagonalisation de cet hamiltonien donne les énergies des différents états de l'espace considéré. La méthode est détaillée dans l'article de Finley *et al.* [99].

2.1.2.b Relaxation de géométrie

La relaxation de géométrie étant un calcul coûteux en temps, il est nécessaire de réduire la description du système à son plus strict minimum tout en gardant assez de paramètres pour obtenir des géométries qui soient physiquement pertinentes. Tous les calcul de relaxation sont effectués avec une base aug-cc-pVDZ [85, 100]. Le calcul des géométries du fondamental, qui correspond à l'état 1S du fluorure, est effectué de la façon suivante. Nous effectuons d'abord un calcul de type Restricted Hartree-Fock (RHF), car le système est à couche fermée. Dans tous les cas et pour la suite, ce calcul RHF nous sert juste à avoir un premier jeu d'orbitales. Nous procédons ensuite à un calcul de type RASSCF, avec un espace minimal. Les sous-espaces composant le calcul RASSCF se décomposent de la façon suivante en fonction du nombre n de molécules d'eau :

	$n = 1 - 3$	$n = 4 - 7$
Gelée	$2n + 2$	$2n + 2$
Inactive	0	$3n$
RAS2	$3n + 3$	3
Électrons	6 + 6n 0 0	6 0 0

TABLE 2.3 – Organisation des sous-espaces composant le RASSCF effectué pour la relaxation de géométrie dans l'état 1S du fluor. n correspond au nombre de molécules d'eau.

Nous considérons dans les orbitales gelées les orbitales 1s et 2s du fluor en plus des orbitales 1s et 2s de l'oxygène de l'eau. Ces orbitales étant en première approximation peu sensibles à leur environnement, elles ne changeraient pas beaucoup. En ce qui concerne les orbitales inactives et les orbitales du RAS2, nous considérons toutes les orbitales de valence de l'eau en plus des orbitales du fluor dans le RAS2 pour $n = 1 - 3$. Le fait de rendre inactives ou non les orbitales de l'eau n'impacte pas le calcul RASSCF lui-même dans le cas présent car les orbitales occupées de l'eau sont bien

séparées des orbitales anti-liantes mais ceci jouera un rôle par la suite. Nous ne considérons plus dans les orbitales de valences de l'eau comme étant actives au delà de 4 molécules d'eau car le calcul est trop coûteux. Le système dans son fondamental n'ayant pas d'état quasi-dégénéré, et vu le niveau de description, nous terminons la chaîne de calcul en effectuant un calcul de type RASPT2. Le fait de considérer au préalable les orbitales de l'eau comme étant actives ou inactives permet de récupérer un peu de corrélation sur l'eau, et donc, de mieux décrire les liaisons entre les molécules d'eau. Cependant, l'impact sur l'allure des géométries est négligeable. Pour relaxer nos systèmes, nous employons le module SlapAf dans MOLCAS [101]. La relaxation des géométries repose sur une méthode de recherche linéaire. Elle nécessite l'évaluation des forces pour déterminer la direction à prendre sur la surface d'énergie potentielle. L'évaluation des forces s'effectue de façon numérique par différence finie centrée. La relaxation s'achève lorsque le déplacement effectué et la valeur du gradient est inférieur à une certaine limite. Plus de détails sont données dans l'article de Lindh *et al.* [101].

Pour la détermination des géométries d'équilibre correspondant au premier état excité électronique, nous effectuerons la recherche sur l'état 3P plutôt que sur l'état 1P car l'allure de la surface d'énergie potentielle de l'état 3P est très parallèle à la surface d'énergie de l'état 1P . Ainsi, ces deux surfaces d'énergie partagent les mêmes minima. Par ailleurs, l'état 3P correspond à l'état fondamental de sa symétrie, facilitant le calcul de relaxation. Les états 1P comme les états 3P sont 3 fois dégénérés lorsque l'on traite le fluorure seul, car on vient mettre un électron de l'orbitale 2p du fluor sur la première orbitale excitée, c'est à dire l'orbitale 3s. Bien que l'action des molécules d'eau sur le fluorure excité est de lever cette dégénérescence, les trois états restent tout de même très proches énergétiquement et nécessitent d'être pris en compte dans le calcul d'énergie, et par conséquent, dans la détermination des géométries d'équilibre. Comme pour le calcul des géométries du fondamental, nous initialisons le processus en commençant par un calcul RHF avec un aufbau où l'on vient peupler avec un électron la première orbitale excitée. Nous rentrons ensuite dans la boucle de calcul, servant à déterminer la géométrie avec un calcul RASSCF minimal. Le calcul RASSCF se compose des sous-espaces organisés de la façon suivante :

	$n = 1 - 3$	$n = 4 - 7$
Gelée	$2n + 2$	$2n + 2$
Inactive	0	$3n$
RAS2	$3n + 3$	3
RAS3	1	1
Électron	6 + 6n 0 1	6 0 1

TABLE 2.4 – Organisation des sous-espaces composant le RASSCF effectué pour la relaxation de géométrie dans l'état 3P de $F^-(H_2O)_n$.

Pour les mêmes raisons que pour la relaxation des géométries du fondamental, nous gelons les orbitales 1s et 2s du fluor et de l'oxygène. Aussi, nous considérons dans l'espace actif uniquement les orbitales de valences de l'eau pour $n = 1 - 3$. Dans le cas présent, du fait de la présence d'un trou dans le RAS2, nous récupérons un peu de corrélation statique sur l'eau, bien que l'effet ne soit que du second ordre et que le poids pour les simples excitations de l'eau soient très en dessous du poids pour les simples excitations du fluorure. Au-delà de 3 molécules d'eau, nous ne considérons plus les orbitales de l'eau comme étant actives car en plus de compliquer la convergence en énergie, chaque itération devient plus coûteuse à effectuer. Nous n'effectuons pas de RASPT2 ensuite car du fait de l'absence des configurations doublement excitées du RAS2 vers le RAS3, les fonctions de références ne sont pas très bonnes pour effectuer un calcul RASPT2. Nous aurions pu aussi faire le calcul RASSCF précédent en considérant une double excitation mais dans ce cas-ci, nous aurions eu moins de contrainte quant à la convergence du calcul et la forme des orbitales. Au final, le calcul réalisé représente un bon compromis entre précision de la description géométrique

du système et rapidité du calcul.

2.1.2.c Calcul des propriétés

Une fois que nous avons relaxé les géométries pour une gamme d'agrégat allant de 1 à 7 molécules d'eau, nous effectuons le calcul de structure électronique pour déterminer les énergies de transition et d'ionisation. La démarche est identique pour les géométries issues du premier état du triplet et pour les géométries du fondamental. Le calcul de structure électronique est effectué avec une base aug-cc-pVTZ [85] pour chacune des structures. Dans notre démarche, nous calculons d'abord la structure électronique de $F(H_2O)_n$ neutre avec trois racines qui correspondent aux orbitales quasi-dégénérées 2p du fluor. Nous réutilisons les résultats de ce premier calcul comme base pour le calcul de $F^{-(H_2O)_n}$ dans l'état 3P , qui s'effectue lui aussi avec trois racines. Et enfin, nous clôturons la chaîne de calcul par la détermination de la structure électronique de $F^-(H_2O)_n$ dans son fondamental et sur ses trois premiers état excités 1P , soit quatre racines. Nous commençons avec un calcul RHF avec aufbau sur $F(H_2O)_n$, qui nous donne un premier jeu d'orbitales pour le premier calcul RASSCF que nous effectuons sur $F(H_2O)_n$. Pour l'ensemble des calculs de type RASSCF que nous effectuons, nous gelons les orbitales 1s de l'oxygène et du fluor, ces dernières étant plus profondes énergétiquement. Nous prenons comme inactives toutes les autres orbitales de l'eau et l'orbitale 2s du fluor. Le fait de considérer que ces orbitales sont toujours doublement occupées est assez représentatif de la réalité. De plus, le poids des doubles excitations pour ces orbitales est faible et joue peu en relatif dans l'énergie totale. Le premier calcul RASSCF s'effectue avec un espace minimal où nous ne considérons que les orbitales de valence. Lors de cette étape, nous devons être prudents quant à la nature des orbitales à considérer dans le RAS2. Il se peut que lors de la minimisation, il y ait un échange entre les orbitales 2p du fluor et les orbitales de l'eau dans le RAS2. Ainsi, le calcul converge vers un minimum qui est physiquement erroné. Dans ce cas nous effectuons tout d'abord une simple interaction de configuration où nous échangeons les orbitales incriminées de sorte que les orbitales 2p du fluor se trouvent dans le RAS2 par la suite. Ensuite, nous effectuons le calcul RASSCF dans un espace étendu à 4 orbitales supplémentaires et nous autorisons les doubles excitations vers ces 4 nouvelles orbitales. Le calcul est effectué 3 fois de suite pour s'assurer de sa convergence. Nous finissons la détermination de l'énergie du système neutre avec un calcul MS-RASPT2. Nous nous limitons à ce niveau de calcul car pour les plus gros systèmes, un calcul MRCI ou CCSD(T) est inaccessible. D'autre part, un calcul CCSD(T) étant mono-référence, ce type de calcul ne serait pas adapté pour le traitement du fluor neutre ou des états excités.

Nous réutilisons les orbitales issue du calcul du neutre et nous suivons la même démarche de calcul pour $F^{-(H_2O)_n}$ dans le triplet et $F^-(H_2O)_n$ dans le singulet. C'est à dire un calcul RASSCF minimal suivi de trois fois le même calcul RASSCF avec un espace étendu pour finir avec un calcul MS-RASPT2 (cf section 2.1.2.a). Les espaces pour ces calculs sont présentés ci dessous.

Spin	Minimal			Étendu		
	1/2	1	0	1/2	1	0
Gelée	$n + 1$					
Inactive	$4n + 1$					
RAS2	3	3	3	3	4	4
RAS3	0	1	0	4	3	3
Électron	5 0 0	6 0 1	6 0 0	5 0 2	6 0 2	6 0 2

TABLE 2.5 – Organisation des sous-espaces composant le RASSCF effectué pour le calcul des structures électroniques du doublet ($S=1/2$), du triplet ($S=1$) et du singulet ($S=0$).

Lorsque nous étendons l'espace pour les calculs présentés précédemment, nous étendons le RAS2 de 3 à 4 orbitales contrairement à ce que l'on fait pour le neutre. Il est nécessaire de considérer 4 orbitales dans le RAS2 pour $F^-(H_2O)_n$ aussi bien pour le triplet que pour le singulet. En effet, sans cela, nous perdons en nombre de configurations contenant des doubles excitations. Or ces doubles excitations sont cruciales pour obtenir de bonne référence pour le calcul RASPT2. Considérons par exemple le cas où on aurait 3 orbitales dans le RAS2 et 2 orbitales dans le RAS3 contre le cas où on aurait 4 orbitales dans le RAS2 contre 1 orbitale dans le RAS3, en traitant de l'état 3P . En termes d'orbitales actives, c'est équivalent mais en termes de simples et de doubles excitations, c'est très différent. Dans le premiers cas, nous aurions 18 simples excitations possibles mais aucune double excitation. Or la contributions des simples excitations ne relève que du second ordre dans la corrélation statique. Au contraire dans le deuxième cas, nous avons 20 possibilités de doubles excitations qui vont peser dans la contribution de la corrélation et permettre d'obtenir une bonne fonction de référence pour le calcul RASPT2. La différence est très sensible lorsque l'on fait les deux calculs. Dans un cas, soit le calcul RASPT2 ne converge pas, ou alors cela nécessite plus de 800 itérations. Dans l'autre cas, le calcul RASPT2 converge rapidement en une dizaine d'itérations.

2.2 Propriété statiques de l'état singulet.

Nous commençons l'étude comparative entre le fluorure, l'hydroxyde et l'iodure solvaté dans un agrégat d'eau par l'examen des géométries du fondamental. Dans cette étude, nous nous baserons essentiellement sur l'étude effectuée par Zanuttini *et al.* [81] sur le système $OH^-(H_2O)_{n=1-7}$. En ce qui concerne $I^-(H_2O)_{n=1-6}$, nous nous appuierons sur les études effectuées par Lee *et al.* [61, 102], en ce qui concerne les géométries dans le fondamental et les propriétés électroniques. Concernant $F^-(H_2O)_n$, bien que des études aient été menées sur l'aspect géométrique [47, 53, 63], peu d'auteurs se sont intéressés à l'aspect électronique comme l'énergie de détachement verticale (EDV) du fondamental ou l'énergie nécessaire pour effectuer la transition vers le premier état excité [56, 61, 103]. Cependant, ces calculs d'énergie diffèrent en terme de techniques de calcul et de bases utilisées, pour une précision moindre. Avant de commencer à traiter des propriétés géométriques, nous présentons sur la figure suivante les géométries relaxées dans le fondamental de $F^-(H_2O)_{n=1-7}$. Nous précisons que la détermination de ces géométries s'est effectuée sans analyse harmonique et sans prise en compte du mouvement vibration de point zéro (ZPE). Nous nous sommes servis des géométries déterminées par Lee *et al.* [56, 61] et des géométries de $OH^-(H_2O)_n$ calculées par Zanuttini *et al.* [81] comme point de départ pour nos relaxation de $F^-(H_2O)_n$.

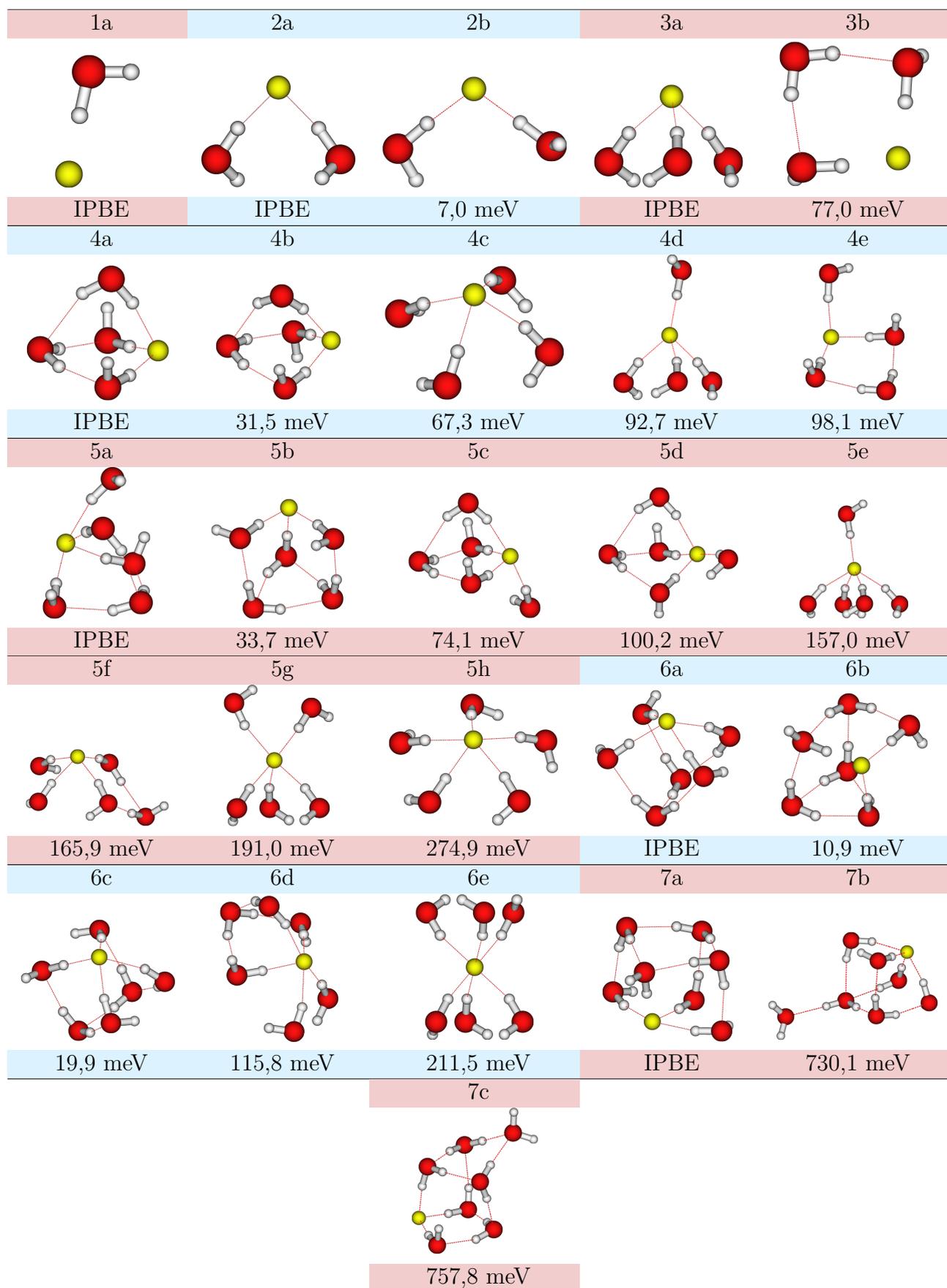


FIGURE 2.3 – Géométries minimisant l'énergie de $F^-(H_2O)_{n=1-7}$ dans l'état fondamental 1S . L'acronyme IPBE employé ici signifie "Isomère le Plus Bas en Énergie".

2.2.1 Propriété géométrique du fondamental

En comparant les géométries de l'état fondamental pour $F^-(H_2O)_{n=1-7}$, $OH^-(H_2O)_{n=1-7}$ et $I^-(H_2O)_{n=1-6}$, nous constatons que quelque soit l'anion, il se fixe toujours aux hydrogènes avec cependant une distance variant selon l'anion. D'un point de vue purement électrostatique, l'hydrogène de l'eau étant légèrement positif, il semble tout à fait logique que l'anion se lie préférentiellement à un hydrogène. Au contraire, du fait de la charge partielle négative portée par l'oxygène, l'interaction avec l'anion sera plutôt répulsive. Nous commençons par regarder comment et à combien de molécules d'eau se lie l'anion. De cette manière, nous pourrions avoir une idée de la taille de la première couche de solvatation et de la façon dont les molécules d'eau s'organisent en fonction de l'anion. Nous observons que la distance moyenne entre le soluté et l'hydrogène de l'eau où s'effectue la liaison augmente avec le nombre de coordination, et ce quel que soit l'anion.

n	Distance moyenne (ua)					
	1	2	3	4	5	6
$F^-(H_2O)_n$	2,67	2,87	3,01	3,20	3,32	3,32
$OH^-(H_2O)_n$	2,41	2,89	3,02	3,25	3,42	
$I^-(H_2O)_n$	4,99	5,10	5,00	5,26		

TABLE 2.6 – Tableau des distances moyenne entre le soluté et les hydrogène de l'eau se liant au soluté, en fonction du nombre n de molécules d'eau. Les valeurs concernant I^- ont été calculées à partir de l'article de Lee *et al.* [56,61].

D'après le tableau 2.6, nous pouvons voir qu'en plus d'être très proches, les distances d'équilibre moyennes entre l'hydroxyde et le fluorure suivent les mêmes tendances. Les distances moyennes pour ces deux anions sont courtes (de ~ 2.5 à ~ 3.40 ua) du fait de leur taille plus réduite. Au contraire, la distance entre l'iodure et l'hydrogène de l'eau effectuant la liaison semble à peu près constante pour toute taille d'agrégat. Ceci peut s'expliquer en partie par la taille déjà importante de l'iodure. L'espace entre les molécules d'eau étant lui aussi plus important, les molécules d'eau peuvent mieux se coordonner. Peu d'informations concernant ces distances sont données dans les deux études de Lee *et al.* [61,102]. D'autre part, nous remarquons que de façon générale, il semble plutôt favorable pour tous ces anions de se lier à 4 molécules d'eau au travers d'une liaison hydrogène. Il est ensuite plus favorable de se lier à trois molécules d'eau. Au delà de quatre liaisons, la liaison hydrogène que l'eau effectue avec l'anion commence à saturer et la répulsion entre molécule d'eau devient aussi plus importante pour le fluorure et l'hydroxyde, ce qui défavorise la formation de ces structures. Prenons par exemple le cas des isomères 5a, 5b et 5h du fluorure (cf. figure 2.3) qui ont chacun un nombre de coordination de 4, 3 et 5 respectivement. Nous constatons une différence d'énergie importante entre l'isomère 5h et 5a, par rapport à la différence d'énergie entre l'isomère 5a et 5b. Cette différence est aussi très marquée pour la série d'isomères à six molécules d'eau pour le fluorure. Cette tendance énergétique montre bien que l'on a une compétition entre attraction du soluté et répulsion entre molécules d'eau due à l'alignement défavorable des dipôles lorsqu'ils sont de part et d'autre du soluté. Nous pouvons donc supposer que dans le liquide, ces anions sont au moins liés à trois ou quatre molécules d'eau. De plus, notre étude indique que le rayon de la première sphère de solvatation doit être d'environ de 3.0 à 3.2 ua pour le fluorure, de 3.0 à 3.25 ua pour l'hydroxyde et de 5.0 à 5.3 ua pour l'iodure en solution. Nous verrons par la suite que la taille de la première sphère de solvatation a un impact sur la stabilité de la liaison de l'électron sur le premier état excité électroniquement accessible.

D'un point de vue purement géométrique, il apparaît selon l'étude de Lee *et al.* [61] que les structures minimisant l'énergie sont identiques pour le fluor et l'iode. Les différences notable résident dans la distance entre l'halogénure considéré et les premières molécules d'eau avec lesquels l'halogénure se lie, et la liberté qu'ont les molécules d'eau de resserrer leurs liaisons entre elles. Ceci impacte aussi le nombre de molécules d'eau à partir duquel nous pouvons considérer l'anion

comme complètement solvaté. Enfin, l'ordre des isomères peut lui aussi se retrouver changé selon l'halogénure considéré.

En ce qui concerne la façon dont les molécules d'eau se coordonnent en présence de F^- , OH^- et de I^- , nous notons que ces anions organisent les molécules d'eau autour d'eux dans la première sphère de solvation. Les molécules d'eau de la seconde sphère s'adaptent quant-à elles à la manière dont les molécules de la première sphère se fixent à l'anion et commencent à tisser un réseau de liaison hydrogène entre elles. Cet effet semble moins important dans le cas de l'iodure du fait de l'espace le séparant de la première sphère de solvation. Nous confirmons d'ailleurs dans le cas de l'iodure, l'observation effectuée par Lee *et al.* [102] concernant la ressemblance avec les structures de l'électron solvaté. Cette ressemblance avec l'électron solvaté s'explique par l'allure diffuse de la densité électronique de I^- , qui a une extension spatiale plus importante que pour OH^- ou F^- . Cependant, toutes les structures obtenues pour I^- ne ressemblent pas aux structures de l'électron solvaté car l'interaction des molécules d'eau avec l'iodure est plus forte que l'interaction entre molécule d'eau^{2.1}. Nous n'effectuons pas cette observation dans le cas de F^- et OH^- car l'interaction de ces derniers est encore plus forte avec l'eau que pour I^- (cf figure 2.1).

Nous constatons que sur l'échantillon de structures pour $F^-(H_2O)_{n=1-7}$, $OH^-(H_2O)_{n=1-7}$ et $I^-(H_2O)_{n=1-6}$, les géométries où l'anion est à la surface de l'agrégat d'eau dominant. Les quelques structures que nous avons déterminées pour F^- où ce dernier est entouré d'eau sont parmi les isomères les moins profondément énergétiques. Il semble donc nécessaire d'augmenter la taille de l'agrégat pour commencer à observer véritablement un anion solvaté. Selon l'étude effectuée sur la solvation d'anion F^- et Cl^- par Kemp et Gordon [63], 15 molécules d'eau sont nécessaires pour complètement solvater F^- et 18 molécules d'eau sont nécessaires pour solvater Cl^- . Nous pouvons donc supposer qu'il faut aussi à peu près 15 molécules d'eau pour complètement solvater OH^- et un peu plus de 18 molécules d'eau pour solvater I^- . Selon l'étude menée par Combariza *et al.* [104], la transition entre structure de surface et structure intérieure s'amorce à partir de 6 molécules d'eau pour I^- .

2.2.2 Propriétés électroniques et énergie de transition

2.2.2.a Énergie de détachement vertical et de transition

Nous allons maintenant traiter des propriétés de la structure électronique de $X^-(H_2O)_{n=1-7}$, pour les géométries dans le fondamental présentées précédemment. Nous commençons par regarder la stabilité des systèmes étudiés après photo-excitation de type Franck-Condon à partir du fondamental vers les premiers états excités du triplet et du singulet. Pour cela, nous déterminons l'énergie de détachement verticale (EDV) de l'électron pour un état donné. L'EDV correspond à l'énergie qu'il faut fournir pour détacher un électron du système à géométrie fixe.

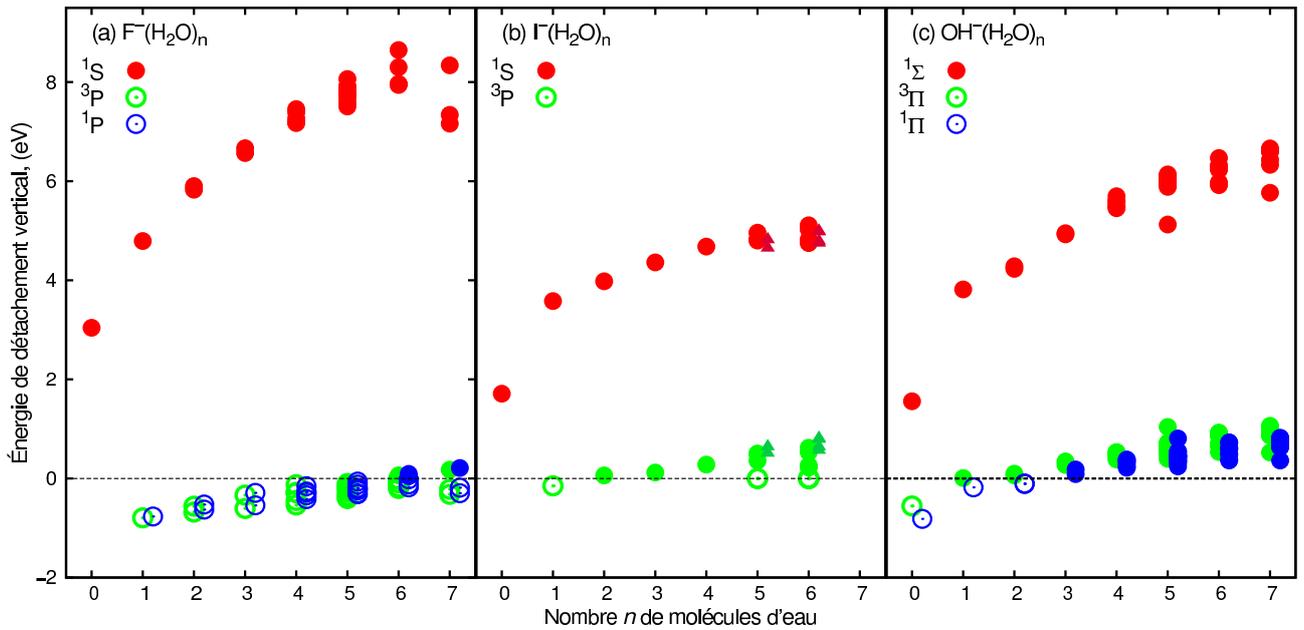


FIGURE 2.4 – EDV pour les états $^1S/{}^1\Sigma$, ${}^1P/{}^1\Pi$ et ${}^3P/{}^3\Pi$. Les symboles pleins correspondent aux isomères liés pour un état donné. Concernant le fluorure et l’hydroxyde, un seul état excité est représenté. Les autres états issues de la levée de dégénérescence par l’eau ne sont pas indiqués sur la figure par souci de clarté. Pour ce qui est de l’iodure, les cercles correspondent aux valeurs issues de l’article de Lee *et al.* [102] et les triangles, aux calculs rapportés dans l’article [61].

D’après la figure 2.4, l’excitation verticale dipolaire du fluorure ne mène à un état excité lié qu’à partir de 6 molécules d’eau pour F^- , les structures plus petites n’étant pas liées dans le cadre des calculs effectués ici avec la base aug-cc-pVTZ. Ceci marque une différence importante par rapport à OH^- et I^- , car ces derniers ont des états excités accessibles liés à partir de 3 et 2 molécules d’eau, respectivement. Pour les géométries susceptibles de lier l’électron, nous constatons que ce dernier est faiblement attaché à l’agrégat. L’énergie de liaison la plus forte est obtenue pour l’isomère 7a, avec une EDV de 177 meV pour l’état 1P . En comparaison, pour un calcul du même niveau, Zanuttini *et al.* [81] ont déterminé une EDV pouvant atteindre facilement 700 meV pour l’état ${}^1\Pi$ de OH^- . Lee *et al.* [61] ont quand à eux déterminé une énergie de liaison allant jusqu’à 800 meV pour I^- avec 6 molécules d’eau. De façon plus globale, d’après la figure 2.4, nous voyons que l’eau induit une stabilisation de l’état excité lorsque l’on augmente le nombre de molécules d’eau environnant le soluté.

En regardant la nature des structures du fondamental de $X^-(H_2O)_n$, et en connaissant les propriétés de l’électron solvaté, il est possible d’estimer si un système est lié ou non après photo-excitation. Nous observons que les géométries pour $F^-(H_2O)_{n=1-7}$ ont peu, voir pas du tout dans la plupart des cas, de bras OH libres. Lorsque l’on vient photo-exciter ces structures, elles ne pourront pas lier l’électron excédentaire. La seule possibilité pour l’électron excédentaire est de se lier sur le radical neutre polarisé. De plus, le fluor étant peu polarisable (cf. tableau 2.1), le dipôle induit sur le fluor ne va pas contribuer de façon importante à la stabilisation de cet électron. Il joue en plus un rôle d’encombrement stérique en empêchant l’électron de venir occuper l’espace déjà pris par le radical F. De plus, la distance entre le fluor et les molécules d’eau étant petite, le système se retrouve sur une partie fortement répulsive de la surface d’énergie potentielle. En ce qui concerne l’anion hydroxyde, on observe un comportement différent car de par sa forme, l’anion hydroxyde après photo-excitation comporte un site H potentiel que les halogénures n’ont pas. Le radical OH comportant un dipôle important, l’électron sera plus facilement lié, même si le reste de l’agrégat ne comporte pas de site H accepteur. Quant à $I^-(H_2O)_{n=1-6}$, la répulsion entre le neutre et l’électron excédentaire est moins forte. De plus, l’iode étant fortement polarisable à l’inverse du fluor, la contribution du dipôle induit va aider à lier l’électron à l’agrégat.

Nous constatons une légère diminution de l'énergie de transition aux alentours de sept molécules d'eau. L'hypothèse que nous avançons est la suivante. Dans le cas d'un agrégat à 7 molécules d'eau, la première sphère de solvation est complète, et on débute la deuxième sphère de solvation. Pour les isomères 7b et 7c, la molécule d'eau additionnelle présente un motif double accepteur d'électron, c'est à dire avec deux hydrogènes libres, et est loin du fluor, ce qui est favorable pour lier l'électron excédentaire. Or nous constatons que ces deux structures ne lient pas l'électron. Malgré un motif favorable pour accueillir l'électron, le dipôle globale de l'agrégat n'est pas assez important pour lier l'électron excédentaire. À l'inverse, l'isomère 7a présente un dipôle fort qui permet malgré l'influence du F de stabiliser l'électron au delà du fluor et sur l'hydrogène vacant.

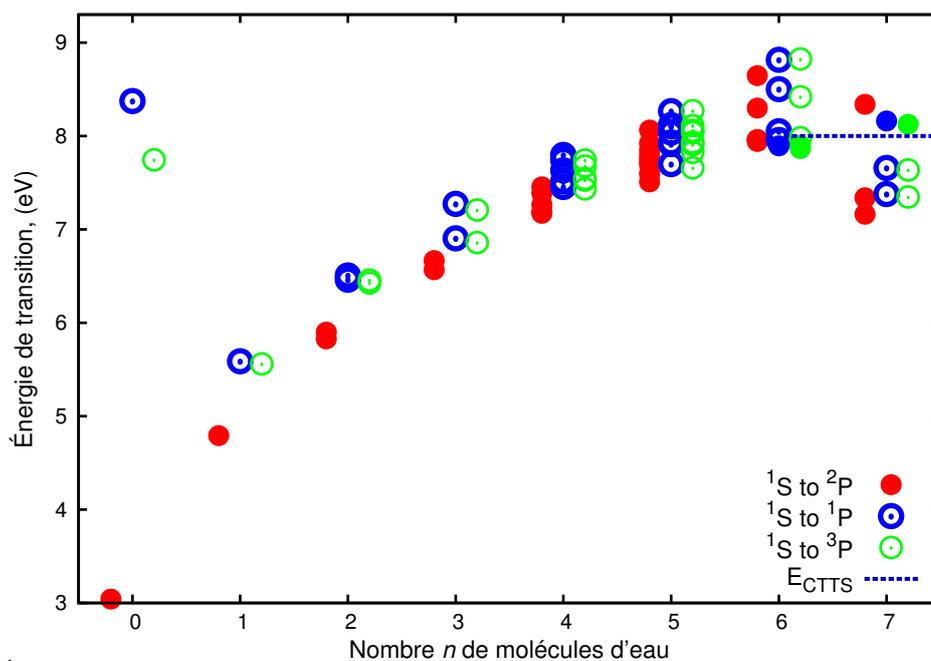


FIGURE 2.5 – Énergie de transition verticale du fondamental vers le premier états excité de l'état 3P , de l'état 1P de F^- et de l'état 2P de F . Les cercles remplis correspondent aux isomères liés pour un état donné. Les autres états P issue de la levée de dégénérescence par l'eau ne sont pas indiqué sur la figure par souci de clarté.

En ce qui concerne la progression vers les énergies de F^- en solution, nous constatons que l'énergie de transition verticale de l'état 1S vers l'état 1P tends vers cette valeur à partir de 6-7 molécules d'eau comme l'illustre la figure 2.5.

2.2.2.b Levée de dégénérescence

De façon générale, en plus de stabiliser les états excités de l'anion, le champ électrique créé par l'eau lève la dégénérescence entre les orbitales p des halogénures et les orbitales π de OH^- , de façon plus ou moins importante.

Isomère	$E_{\text{Ionisation}}$ (eV)	$E_{1S \rightarrow 3P}$ (eV)		$E_{1S \rightarrow 1P}$ (eV)	
		3P	$^3P'$	1P	$^1P'$
0a	3,041	7,745	7,895	8,374	8,374
1a	4,792	5,560	5,637	5,587	5,702
2a	5,828	6,457	6,476	6,506	6,553
2b	5,900	6,426	6,493	6,461	6,529
3a	6,667	7,208	7,296	7,273	7,363
3b	6,567	6,859	6,899	6,904	6,918
4a	7,188	7,528	7,602	7,632	7,644
4b	7,172	7,434	7,458	7,454	7,502
4c	7,263	7,678	7,816	7,797	7,878
4d	7,455	7,742	7,876	7,743	7,904
4e	7,388	7,544	7,567	7,514	7,633
5a	7,694	7,934	8,025	8,037	8,073
5b	7,596	7,659	7,698	7,698	7,761
5c	7,845	8,060	8,101	8,117	8,151
5d	7,784	7,908	7,922	7,931	7,954
5e	7,921	8,111	8,302	8,106	8,331
5f	7,508	7,825	7,951	7,913	7,997
5g	8,063	8,270	8,324	8,266	8,370
5h	7,734	8,037	8,161	8,104	8,203
6a	7,963	7,981	8,054	8,051	8,094
6b	7,958	7,866	7,884	7,894	7,951
6c	7,942	7,898	7,952	7,956	7,996
6d	8,299	8,420	8,470	8,502	8,517
6e	8,646	8,824	8,989	8,816	8,988
7a	8,338	8,125	8,154	8,161	8,233
7b	7,338	7,636	7,688	7,658	7,691
7c	7,161	7,348	7,379	7,379	7,422

TABLE 2.7 – Table des énergies de transition pour les géométries du fondamental de $F^-(H_2O)_{n=1-7}$. Les valeurs en rouge indiquent les états stables, *i.e.* les états dont l'énergie est inférieure à celle de l'agrégat neutre de même géométrie.

La levée de dégénérescence induite par le couplage avec l'eau amène à la formation de trois niveaux d'énergie distincts pour le F^- , et de deux niveaux d'énergie pour OH^- . La levée de dégénérescence sur les états 1P de F^- va de 13 meV pour l'isomère 4a, à 225 meV pour l'isomère 5f, et sur les états 3P , la levée de dégénérescence est sensiblement identique et va de 13 meV pour l'isomère 5d à 190 meV pour l'isomère 5f (cf table 2.8). En ce qui concerne OH^- , la levée de dégénérescence de l'état $^1\Pi$ va de 1 meV pour l'isomère 4b à 252 meV pour l'isomère 5m, et pour les état $^3\Pi$, cette levée de dégénérescence va de 1 meV pour l'isomère 5g à 166 meV pour l'isomère 5b. L'intensité de la levée de dégénérescence est donc relativement similaire pour OH^- que pour F^- .

D'un point de vue électronique, la levée de dégénérescence pour F^- s'explique de la façon suivante. Après excitation de $F^-(H_2O)_n$, d'un point de vue électronique, nous obtenons quelque chose de semblable à $F(H_2O)_n^-$, c'est à dire un agrégat d'eau négativement chargé sur lequel est collé un atome de fluor, où on a un trou dans une orbitale $2p$ du fluor. Il sera plus favorable pour le fluor de présenter l'orbitale où se situe le trou vers l'eau que de présenter une des deux orbitales doublement remplie. Dans le premier cas, nous avons un état qui s'apparente de par sa nature, à un état liant et à l'inverse, l'autre cas s'apparente à un état anti-liant. La levée de

dégénérescence est plus intense pour les isomères 4b, 4d, 5f, 5h, 5g et 6e. Le point commun entre ces isomères provient du fait que l'on maximise le nombre de liaison entre le fluorure et l'eau, de sorte à clairement favoriser l'orbitale dans laquelle le trou est situé, en cassant autant que possible la symétrie du fluorure. L'explication de la levée de dégénérescence de OH^- est à peu près similaire, le terme Π étant doublement dégénéré au lieu d'être trois fois dégénéré dans le cas du terme P de F^- . Nous constatons cependant que pour OH^- , l'intensité de la levée de dégénérescence dépend du nombre de coordination. En effet, la levée de dégénérescence est plus grande dans le cas où OH^- se lie à trois molécules d'eau. Dans ce cas, on favorise la position du trou sur une orbitale or à quatre molécule d'eau et plus, on équilibre le champs moléculaire appliqué en plus d'avoir une plus grande distance moyenne des molécules d'eau avec OH^- . Ainsi, on a une levée de la dégénérescence qui est moindre.

2.2.2.c Influence de la base - Rôle des fonctions diffuses

Nous terminons l'étude de la structure électronique des isomères du fondamental de $\text{F}^-(\text{H}_2\text{O})_n$ en étudiant l'effet d'ajouter des fonctions diffuses sur les hydrogènes de l'eau. En effet, après excitation, l'électron se délocalise de l'anion vers l'agrégat d'eau. Pour OH^- et I^- , les bases usuelles semblent bien suffisantes pour traiter de la stabilité des états excités dans la plupart des cas. Or il semble que l'on ait plus de mal à lier l'électron dans le premier état électronique accessible de $\text{F}^-(\text{H}_2\text{O})_n$. Ces tests ont été menés sur les isomères 2b, 3b et 4e, des isomères pouvant potentiellement accueillir un électron car ayant un hydrogène libre, et les isomères 3a et 4a, où au contraire, le réseau de liaison hydrogène est complètement saturé. Le test consiste simplement à augmenter la base aug-cc-pVTZ sur l'hydrogène de une et de deux fonctions diffuses s avec une raison de 4,1 par rapport au dernier exposant de cette base. Le choix d'une raison de 4,1 pour les exposants des deux fonctions supplémentaire s'explique simplement par le fait qu'il y ait approximativement une raison de 4,1 sur les exposants des dernières fonctions s de la base aug-cc-pVTZ. Les exposants obtenus sont comparables à ceux choisis par Herbert pour étudier l'électron solvaté [105].

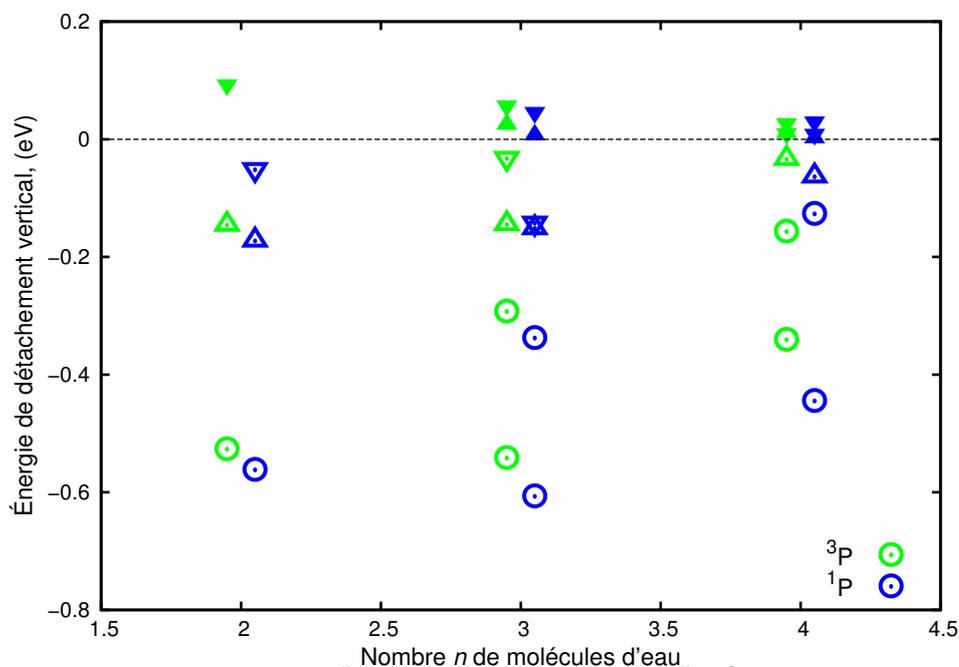


FIGURE 2.6 – EDV pour le premier état $2p^5 3s(^1P)$ et le premier état $2p^5 3s(^3P)$ de F^- . Les cercles correspondent aux calculs sans ajout de diffuse, les triangles aux calculs avec ajout d'une diffuse, et les triangles inversés aux calculs avec ajout de deux diffuses. Les formes remplies correspondent aux états liés.

D'après la figure 2.6, tous les isomères ayant un hydrogène libre lient l'électron excédentaire dans leur état triplet, et lient l'électron dans le singulet excité à partir de trois molécules d'eau. De

façon plus globale, le fait d'ajouter une fonction diffuse permet de descendre de façon importante l'énergie de l'état excité considéré. D'autre part, pour les géométries à réseau hydrogène saturé, bien qu'ayant diminué de façon conséquente l'énergie des états excités, on observe que l'électron ne reste attaché à l'agrégat qu'à partir de quatre molécules d'eau, en ajoutant deux fonctions diffuses en plus.

Il ressort de ces résultats que l'on lie l'électron à partir de 3 molécules d'eau pour une transition dipolaire à partir du fondamental de F^- . Mais ce dernier est très faiblement lié et il est nécessaire d'employer une base augmentée d'au moins une fonction diffuse sur les hydrogènes pour décrire convenablement les états excités. Le besoin de fonctions plus diffuses est aussi un indicateur sur la façon dont l'électron occupe l'espace dans le système. En effet, ceci indique qu'après excitation, la densité est très diffuse et délocalisée, du fait de l'interaction répulsive que l'électron entretient avec le fluor neutre d'une part et le faible nombre de sites sur lequel il peut venir s'attacher. Nous supposons que l'effet d'augmenter la base sur les hydrogènes pour les autres anions devrait avoir un impact comparable sur la stabilité des états excités. Il est très possible que l'ajout d'une fonction diffuse permette de stabiliser l'état excité de OH^- interagissant avec une molécule d'eau. Aussi, à partir des résultats obtenus (cf. tableau 2.8), nous pouvons extrapoler sur le fait de stabiliser un état excité ou non après ajout de fonction diffuse, en fonction de la géométrie. Au vu de ce que nous avons obtenu, nous pensons que les isomères présentant au moins un hydrogène libre peuvent avoir un état excité lié, c'est à dire dans notre situation, que les isomères 3b, 4b, 4d, 5a, 5b, 5d, 5e, 5f, 6c, 7b et 7c doivent être liés lorsque l'on ajoute une fonction diffuse sur les hydrogènes de l'eau. Le rôle de la corrélation par un meilleur niveau de calcul est difficile à estimer car on améliorera l'état excité, mais également le neutre.

Isomère	E_I (eV)			$E_{1S \rightarrow 3P}$ (eV)			$E_{1S \rightarrow 1P}$ (eV)		
	aug-cc-pVTZ	+1s	+2s	aug-cc-pVTZ	+1s	+2s	aug-cc-pVTZ	+1s	+2s
2b	5,900	5,889	5,888	6,426	6,034	5,795	6,461	6,061	5,939
3a	6,667	6,637	6,629	7,208	6,781	6,661	7,273	6,788	6,771
3b	6,567	6,554	6,548	6,895	6,529	6,491	6,904	6,547	6,502
4a	7,188	7,165	7,153	7,528	7,198	7,143	7,632	7,228	7,144
4e	7,388	7,371	7,364	7,544	7,360	7,337	7,514	7,369	7,334

TABLE 2.8 – Table des énergies de transitions pour les géométries du fondamental de $F^-(H_2O)_{n=1-7}$ en fonction du nombre de fonctions s diffuses ajoutées sur les hydrogènes. Les valeurs en rouge indiquent que l'état excité est lié.

2.3 Propriété statiques des états triplets.

Dans cette partie, nous visons à comprendre les différences entre F^- , OH^- et I^- en solution après photo-excitation, et nous comparons les propriétés des états excités avec celles de l'électron solvaté qui présente de nombreuses similitudes. En ce qui concerne les géométries dans le triplet, nous ne nous intéresserons qu'aux différences entre F^- et OH^- , car peu d'étude ont été effectuées sur les géométries du triplet de $I^-(H_2O)_n$. Nous nous servons en revanche des études de dynamique sur le triplet de $I^-(H_2O)_n$ pour nourrir la discussion. Pour ce qui est de la détermination des géométries de l'état excité, nous avons effectué la relaxation sur l'état 3P car en plus d'être très parallèle à l'état 1P , cet état est le fondamental de sa symétrie. Ainsi, le calcul de relaxation est plus stable que dans l'état 1P . Nous présentons tout d'abord les géométries relaxées sur le triplet de $F^-(H_2O)_n$.

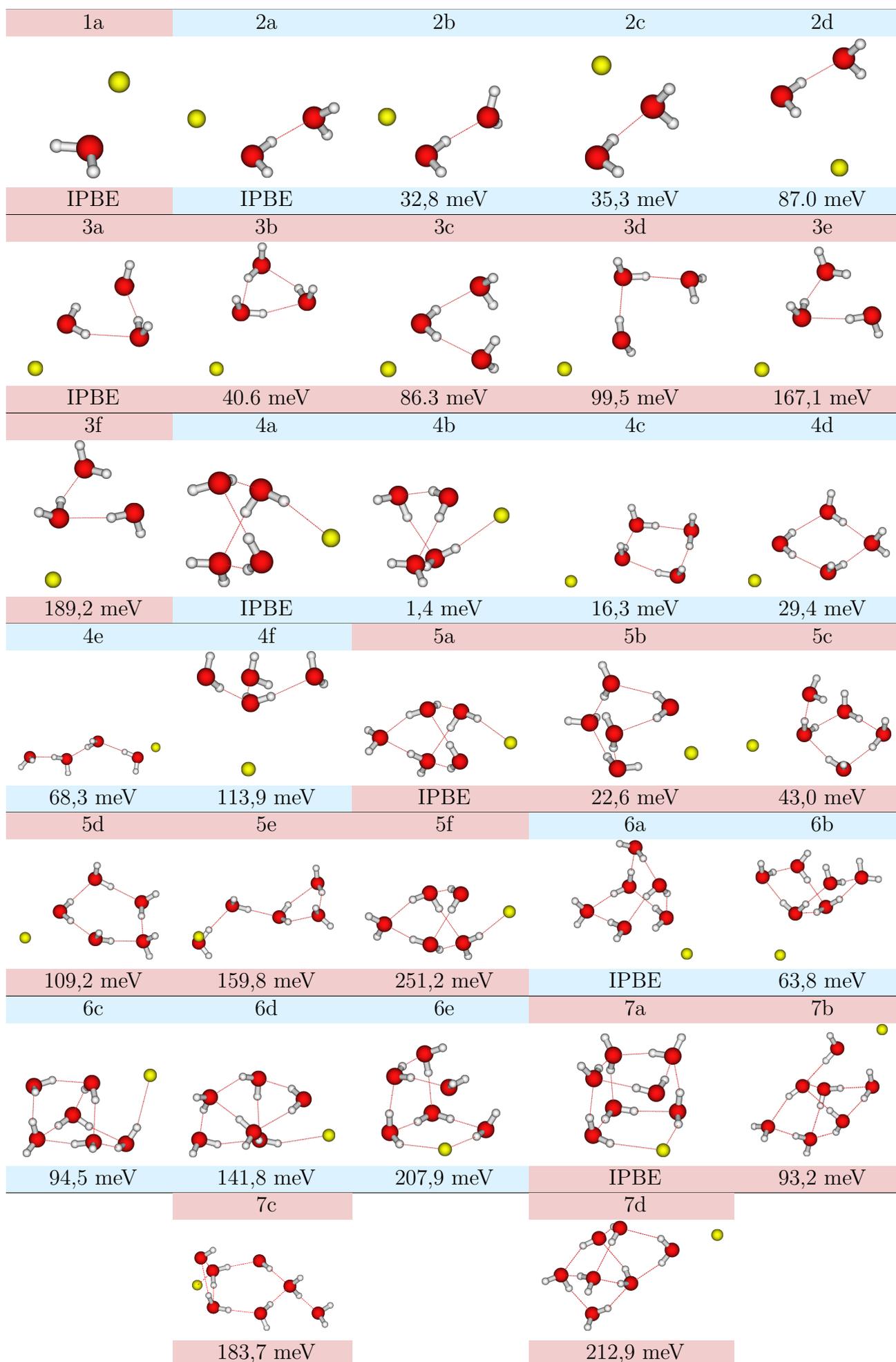


FIGURE 2.7 – Géométrie minimisant l'énergie de $F^-(H_2O)_{n=1-7}$ dans l'état excité 3P . L'acronyme IPBE employé ici signifie "Isomère le Plus Bas en Énergie".

2.3.1 Propriété géométrique du triplet

Dans l'ensemble des géométries relaxées pour le fluorure sur l'état 3P , le système peut être considéré comme un atome de fluor neutre en interaction faible avec un agrégat d'eau chargé négativement, où le fluor se lie préférentiellement à un oxygène de l'eau. La liaison entre le fluor et l'oxygène est anisotrope et s'apparente à une liaison de type halogène (interaction voisine de la liaison hydrogène), avec un léger transfert de charge allant de l'eau vers le fluor. L'anisotropie de la liaison s'explique par l'hybridation partielle entre l'orbitale $2p_z$ du fluor avec l'orbitale $1b_1$ de l'eau. En revanche, nous n'observons pas de géométrie où le fluor neutre se lie seulement à un hydrogène. En apparence, la liaison F-H n'est pas observée pour $n \geq 4$ (où n est le nombre de molécule d'eau de l'agrégat) mais on observe au delà de quatre molécules d'eau, la liaison F-O avec F-H. Dans le cadre de calcul d'énergie de liaison pour le fluor neutre avec une molécule d'eau unique, la liaison entre le fluor neutre et un hydrogène existe et est plus faible qu'avec l'oxygène de l'eau (cf. fig 4.10, dans la partie 4.3). Il apparaît ainsi que la liaison du fluor avec un hydrogène est défavorable comparée à la liaison entre les hydrogènes de l'eau avec l'électron excédentaire car le fluor neutre occupe la place de l'électron. De plus, nous observons une forte délocalisation de l'orbitale excitée vers les molécules d'eau les plus éloignées du radical neutre (cf. figure 2.8).

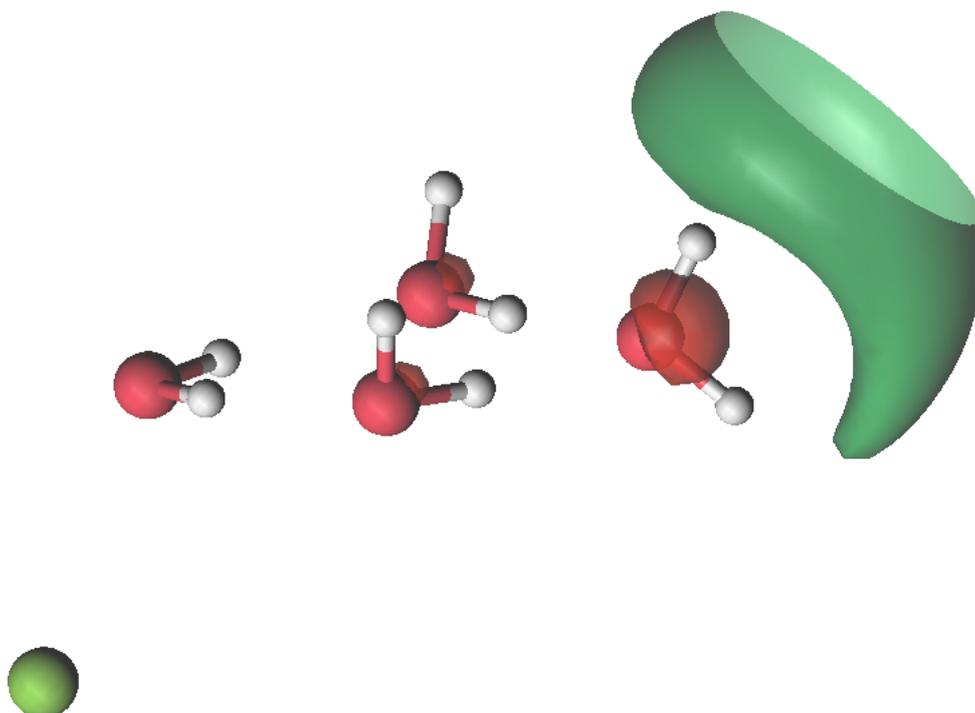


FIGURE 2.8 – Orbital de l'électron excédentaire dans l'état 1P , pour l'isomère $F^-(H_2O)_{4a}$, géométrie minimisant l'énergie de l'état 3P . Les états 1P et 3P étant de même nature, l'allure de l'orbital pour l'électron excédentaire est identique.

Les observations effectuées avec le fluorure concordent avec celles de Takahashi et Takayanagi [55] pour l'iodure sur l'état 3P . Les observations étant similaires sur les deux extrêmes de la famille des halogénures, il est plausible que ce comportement soit vrai pour l'ensemble des halogénures. Concernant la structuration de l'agrégat d'eau sur l'état 3P , nous observons que le fluor et l'iode neutre ont un impact faible dans la façon dont le système se coordonne. Ils ont plutôt tendance à rester à l'extérieur de l'agrégat d'eau. Quelques structures avec le fluor intervenant dans le réseau de l'eau sont observées (isomère 4a, 4b, 5a, 5b, 5f, 6c, 6d, 6e, 7a et 7b). Dans ces cas, le fluor permet de fermer un cycle, mais reste tout de même assez à la surface de l'agrégat. Dans l'ensemble, ces structures sont plus stables en énergie car elles permettent de minimiser l'énergie de l'agrégat d'eau. De façon plus générale, les géométries obtenues rappellent beaucoup les structures

obtenues pour l'électron solvaté par Herbert *et al.* [105]. La seule différence étant la présence du radical neutre venant se fixer sur l'agrégat. On retrouve donc un comportement très semblable à celui observé pour $(\text{H}_2\text{O})_n^-$ (cf. section 2.3.2.b) pour lesquels on a des structures maximisant le nombre de liaisons, toutes peu liantes pour l'électron.

En ce qui concerne l'hydroxyde, ce dernier se lie préférentiellement avec un oxygène de l'eau lorsqu'il est sur le triplet, tout comme pour F^- et I^- . La différence avec les halogènes se trouve dans la nature de l'interaction avec l'eau, où le radical OH bénéficie d'une liaison hydrogène à courte distance, et où à distance plus importante, l'interaction dipôle-dipôle domine. Parce que OH est aussi chimiquement proche de l'eau, il va influencer fortement la structuration de l'agrégat en se comportant comme une molécule d'eau sur lequel il manquerait un hydrogène. Dans ce cas, c'est comme si nous avions un agrégat d'eau négativement chargé, à ceci près que l'une des molécules de l'agrégat est remplacée par un radical OH.

Concernant la stabilité des isomères, quel que soit les systèmes, il ressort trois type de motifs. Le premier motif est le motif à trois branches, c'est à dire des agrégats où l'on trouve au moins trois hydrogène libres proches les uns des autres, pointant dans la même direction et le même sens pour lier l'électron. De cette manière, le dipôle est localement plus important et permet à l'électron de se fixer à l'agrégat. En parallèle, le nombre de liaisons hydrogène entre molécules d'eau est maximisé pour minimiser l'énergie totale de l'agrégat. Le deuxième motif observé est un motif de type arbre plus chaîne, c'est à dire une structure où le soluté se lie à un oxygène d'une molécule d'eau qui elle-même se lie à deux autres molécules d'eau, qui peuvent ensuite se lier à d'autres molécules d'eau au travers d'une chaîne formant un réseau de liaison hydrogène. Ce motif favorise le transfert de charge du radical neutre vers les molécules d'eau acceptrices de charge. Enfin, le dernier motif qui ressort est le motif double accepteur, noté par la suite AA. Ce motif traduit la présence d'une molécule d'eau ayant ses deux hydrogènes libres. Énergétiquement parlant, ce motif est favorable car il offre deux sites potentiels sur lequel attacher l'électron, en plus de bénéficier directement du dipôle de la molécule d'eau concerné. La figure 2.9 illustre les motifs rencontrés.

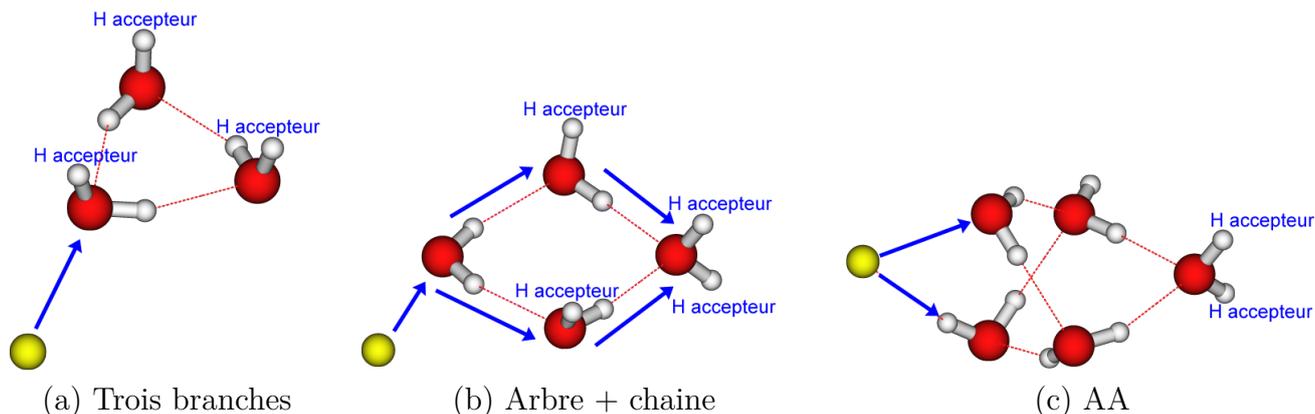


FIGURE 2.9 – Schéma présentant les trois grands motifs observés pour les agrégats $\text{X}(\text{H}_2\text{O})_{n=1-7}$ ($\text{X}=\text{F}$, I et OH) pour les géométries minimisant l'énergie dans l'état triplet.

Quel que soit l'anion (F^- , OH^- ou e^-), les structures les plus stables comportent un motif à trois branches, tout en maximisant le nombre de liaisons hydrogènes de l'agrégat. De plus, les structures comportant un motif en arbre sont parmi les géométries les plus basses en énergie. Ce motif est intéressant d'un point de vue énergétique car il maximise le nombre de sites pour l'électron sans affecter la liaison d'une molécule d'eau avec le radical neutre. Enfin, le fait d'avoir une molécule d'eau ayant le motif AA permet encore de gagner en énergie. Attention toutefois, si la molécule d'eau concernée est saturée en liaison hydrogène, l'effet d'abaissement globale de l'énergie

se retrouve réduit. Dans le cas du fluorure, les structures les plus basses en énergie seront d’abord préférentiellement organisées en arbre et avec un nombre de liaison hydrogène dans le réseau de l’eau de l’ordre de $2n - 3$ liaisons, où n est le nombre d’atome d’hydrogène dans l’agrégat. Ensuite, on a des géométries avec une structure double accepteur de charge (AA), un peu comme pour les agrégats d’eau négativement chargés. Dans le cas de l’hydroxyde [81], les structures les plus basses en énergie sont d’abord les structures ayant un motif d’arbre, ensuite ayant $2n - 2$ liaisons hydrogènes et enfin, un motif AA si possible.

2.3.2 Propriété électronique et énergie de transition.

2.3.2.a Énergie de détachement vertical et de transition.

Comme pour les géométries de l’état fondamental, nous allons traiter des propriétés électroniques concernant les géométries du premier état triplet excité. Nous commençons par regarder les énergies de détachement verticale (EDV) pour déterminer la stabilité des structures.

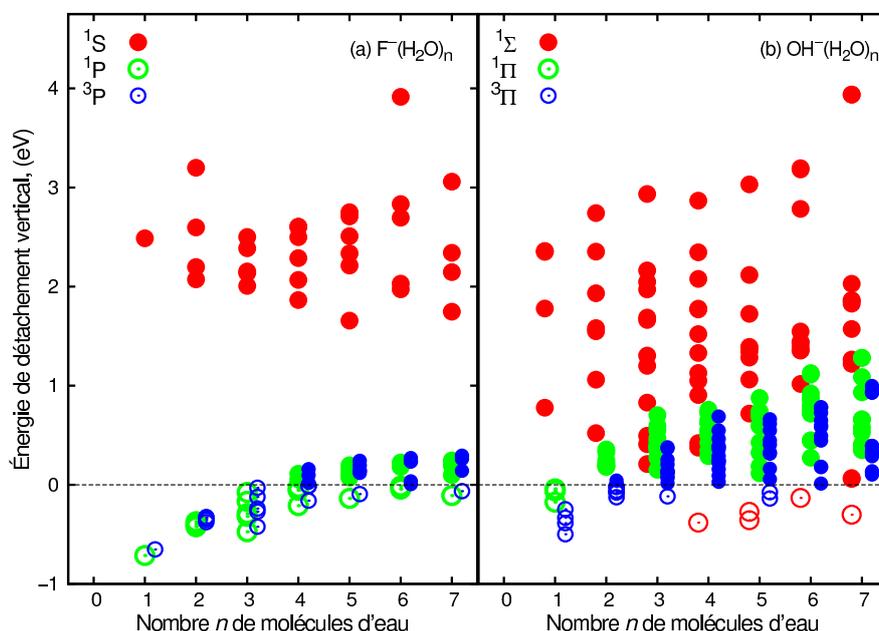


FIGURE 2.10 – EDV pour les états $^1S/^1\Sigma$, $^1P/^1\Pi$ et $^3P/^3\Pi$. Les symboles pleins correspondent aux isomères liés pour un état donné. Concernant le fluorure, les autres états P issues de la levée de dégénérescence par l’eau ne sont pas indiqués sur la figure par souci de clarté. Calcul effectué au niveau RASPT2, avec une base aug-cc-pVTZ.

En comparant les énergies obtenues dans le cas des géométries du triplet avec celles obtenues pour l’état fondamental, nous constatons une réduction importante de l’énergie de liaison pour l’état fondamental. L’EDV varie entre 3,915 eV, pour la géométrie 6e et 1,656 eV, pour la géométrie 5d contre environ 8 eV pour les géométries de l’état fondamental. En parallèle, l’ordre de grandeur de l’EDV pour les états 1P et 3P change peu. Ceci signe donc une forte remontée énergétique de l’état fondamental par rapport aux états excités dans les géométries du triplet. Ce genre de configuration géométrique est défavorable pour F^- car le fondamental est répulsif dans cette partie de la surface d’énergie potentielle, comme nous le verrons en section 2.3.2.d. Au premier ordre, l’orientation du dipôle de l’eau avec le fluorure est défavorable car on approche une charge négative sur le pôle négatif de l’eau. D’autre part, il ne peut s’exercer aucun échange de charge car l’oxygène de l’eau concerné et le fluorure ont tous deux leurs couches complètement remplies. Le constat est le même pour OH^- que pour le fluorure à ceci près que la remontée du fondamental est plus importante, avec une EDV variant de 2,8 eV à ~ 0 eV.

En ce qui concerne les EDV pour les états excités, d’après la figure 2.10 nous obtenons des états excités liés à partir de 4 molécules d’eau contre 6 nécessaires pour les géométries du singulet du

fluorure, dans les mêmes conditions de calcul. L'EDV croît progressivement en fonction du nombre de molécules d'eau pour venir se stabiliser à une énergie d'environ 220 meV, avec un maximum observé sur l'isomère 7c à 247 meV. En comparaison avec les autres anions tels que OH⁻ ou I⁻, l'électron est moins lié avec le fluorure. En effet, en moyenne, l'EDV déterminée pour OH⁻ [81] dans les géométries sur le triplet est de l'ordre de 500 meV avec un maximum à 880 meV. De plus, le premier état excité lié est observé pour deux molécules d'eau. Pour l'iodure, en se basant sur les calculs de dynamique de Takahashi [55], l'EDV semble tendre vers 600 meV en moyenne, en accord avec les mesures effectuées par Kammrath *et al.* [11] avec une valeurs de 700 ± 60 meV. Lher *et al.* [10] ont déterminé via leurs expérience de spectroscopie femtoseconde sur des agrégats I⁻(H₂O)_{n=4-6} des EDV allant de 190 ± 120 meV pour n = 4 à 520 ± 190 meV pour n = 6. Il semble que l'EDV augmente avec la taille de l'anion, et plus particulièrement, avec la polarisabilité du radical neutre (cf. tableau 2.1). L'étude de Sheu et Chiou [73] sur la dynamique de relaxation de I⁻(H₂O)_{n=4} après photo-excitation a mis en évidence le fait que l'électron excédentaire tend à être plus lié avec la présence de l'iode neutre que sans. Or l'iode neutre est très polarisable. Le dipôle, induit ou permanent dans le cas de OH, semble ainsi aider à la stabilisation de l'électron excédentaire. Cet effet est moins fort dans le cas du fluor qui est peu polarisable.

2.3.2.b Discussion sur l'analogie avec l'électron solvaté.

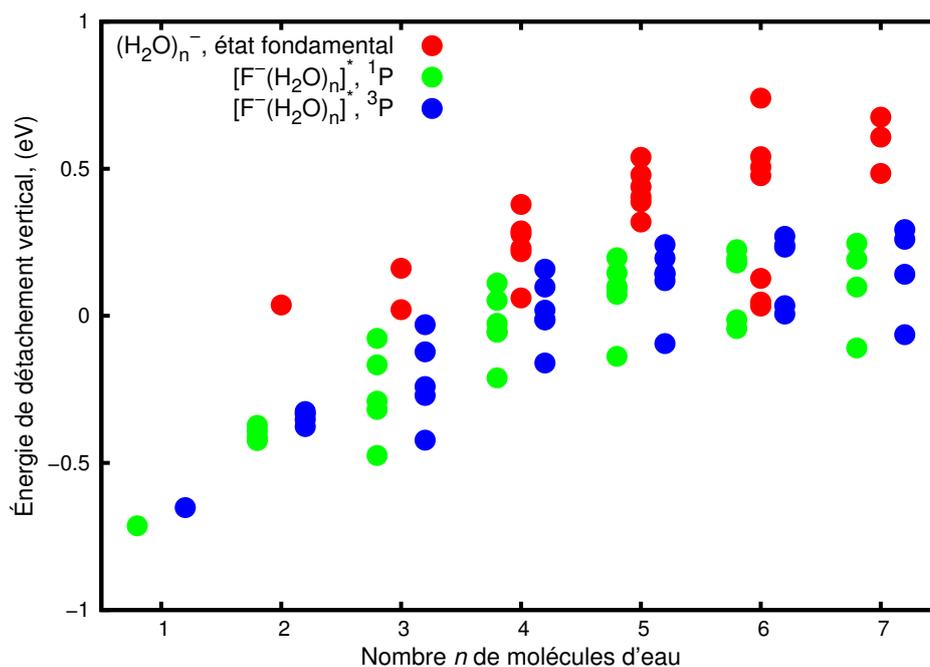


FIGURE 2.11 – Comparaison entre EDV pour e⁻(H₂O)_{n=1-7} et F^{-*}(H₂O)_{n=1-7} dans les géométries du triplet.

Comme nous l'avons remarqué en section 2.3.1, les géométries relaxées sur le premier état triplet excité de F⁻(H₂O)_{n=1-7} rappellent fortement les géométries relaxées par Herbert dans le cadre de l'électron solvaté [105]. Les structures les plus liées et les plus basses en énergie sont celles qui maximisent le nombre de liaisons hydrogènes, tout comme pour le fluorure dans le triplet. Il y a deux type de structures. Les structures où le dipôle de l'agrégat (fluor inclus dans le cas de F⁻(H₂O)_{n=1-7} dans le triplet) est maximisé du fait de l'action de l'électron. Nous nous attendons dans ce cas à ce que l'énergie de liaison de l'électron soit importante. Et les structures où la coordination entre molécule d'eau est plus forte, et donc, le dipôle de l'agrégat est au contraire minimisé. Dans ce cas, l'électron devrait être lié essentiellement par force de dispersion et donc, plus faiblement lié à l'agrégat. La comparaison entre les EDV obtenues pour F⁻(H₂O)_{n=1-7} et

celles obtenues par Herbert pour $e^-(\text{H}_2\text{O})_{n=1-7}$ et présentées sur la figure 2.11. Il en ressort que la dépendance en taille de l'agrégat est similaire et qu'il existe un décalage global entre $(\text{H}_2\text{O})_n^-$ et $\text{F}^-(\text{H}_2\text{O})_n$. D'après cette figure, il semblerait donc que le fluor neutre déstabilise l'électron excédentaire. Cependant, dans son calcul, Herbert a élargi sa base de fonctions avec des diffuses au contraire du calcul que nous avons mené dans le cas présent. L'ajout de fonctions diffuses permet à l'orbitale excitée de s'étaler dans l'espace, ce que nous ne permettons pas dans le présent calcul. L'effet de l'ajout de fonctions diffuses sur la stabilité de l'état excité dans les géométries du triplet est discuté ci-après.

2.3.2.c Influence de la base - Rôle des fonctions diffuses.

Nous allons nous attarder sur l'effet de l'ajout de fonctions diffuses dans la stabilité des états excités sur les géométries du triplet. Nous avons pu constater l'effet important sur la stabilité des états excités dans le cadre des géométries du fondamental. De plus, les géométries du triplet étant proches de celles des agrégats d'eau négativement chargés, nous pouvons nous attendre à un effet important sur la stabilité. Les calculs étant assez longs, nous nous sommes limités aux géométries 2a, 3a, 3b, 4c et 4d, représentatives des structures pour l'état excité.

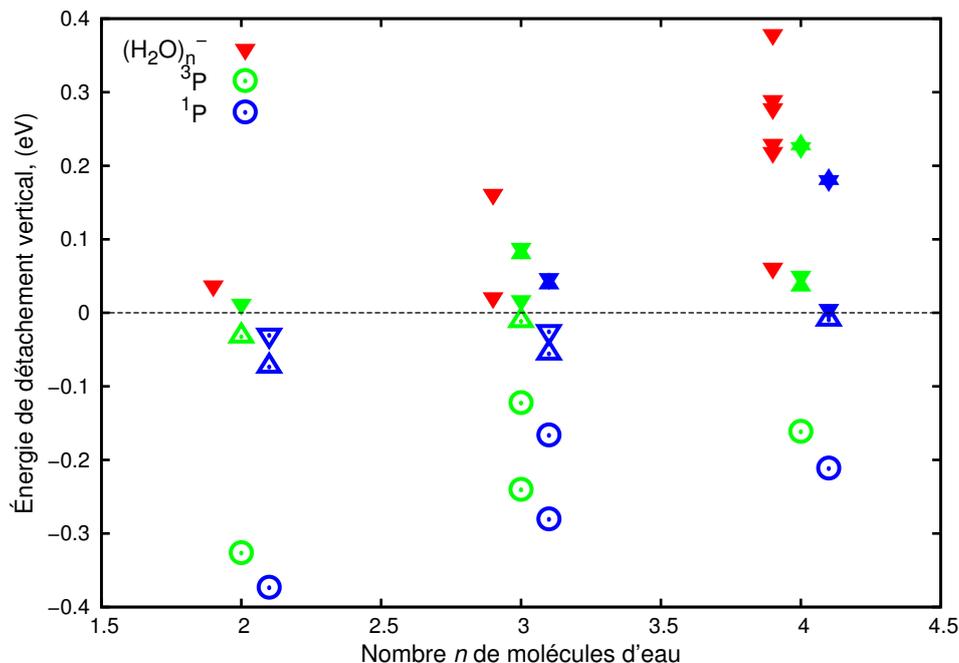


FIGURE 2.12 – EDV pour le premier état $2p^5 3s(1P)$ et le premier état $2p^5 3s(3P)$ de F^- dans les géométries du triplet. Les cercles correspondent aux calculs sans ajout de diffuse, les triangles aux calculs avec ajout d'une diffuse, et les triangles inversés aux calculs avec ajout de deux diffuses. Les formes remplies correspondent aux états liés.

Sur la figure 2.12, nous avons rapporté les EDV par ajout d'une ou deux fonctions diffuses s sur les hydrogènes de l'eau. Les valeurs correspondantes sont résumées dans le tableau 2.9. Tout comme pour les géométries du fondamental, le fait d'ajouter des fonctions diffuses permet de réduire l'écart énergétique entre le fondamental et les états excités de l'ordre de 200 à 400 meV. Le cas du fluor neutre est peu perturbé par l'ajout de ces fonctions diffuses. Nous avons également calculé l'EDV pour la géométrie 3b, sans le fluor au niveau CASPT2, avec une base aug-cc-pVTZ augmentée de deux diffuses sur les hydrogènes. Nous déterminons une EDV de 29 meV pour l'agrégat d'eau négativement chargé contre 18 meV pour $\text{F}^{*-}(\text{H}_2\text{O})_{3b}$ dans le triplet, soit une différence de 9 meV. Le fluor a bien un effet, mais il est négligeable en comparaison du gain acquis par ajout de fonction diffuse (+258 meV pour la géométrie 3b). La figure 2.12 montre

bien que l'énergie de liaison de l'électron est quantitativement comparable avec ou sans présence du fluor. Ainsi, l'état CTTS formé est bien porté par l'agrégat, sans contribution notable du fluor. A partir de ce constat, nous pouvons aussi conjecturer que les géométries à partir de 4 molécules d'eau sont toutes liées.

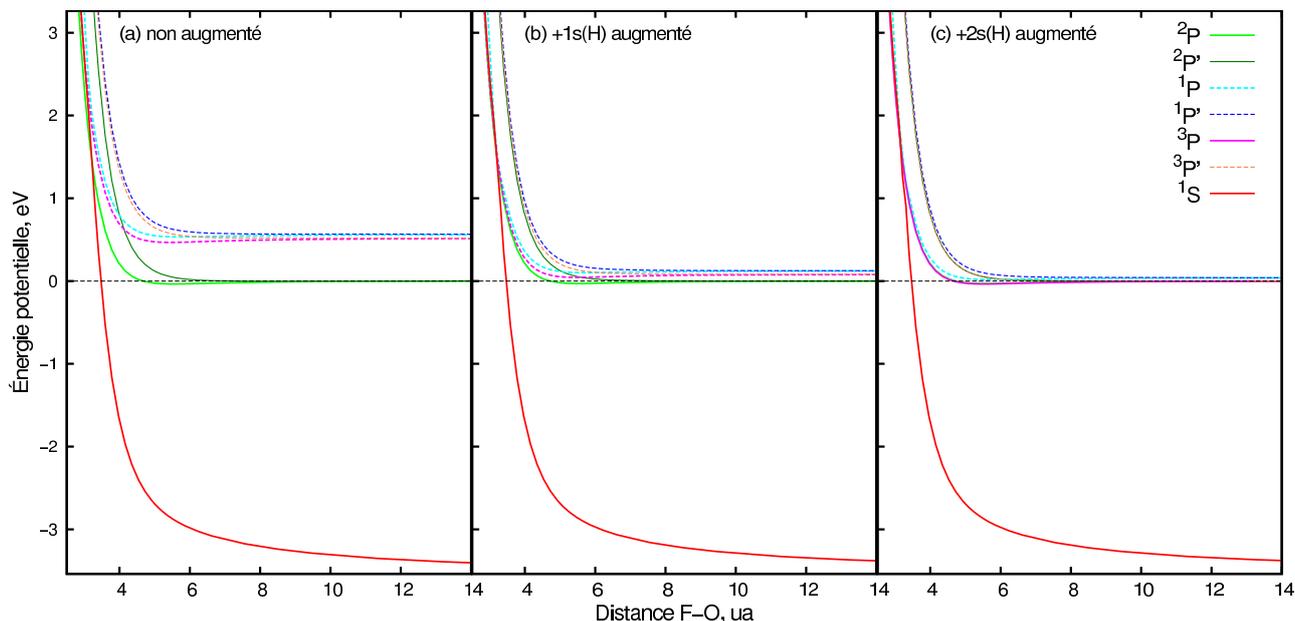


FIGURE 2.13 – Coupe de potentiel de $F^{-*}(\text{H}_2\text{O})_3$, isomère 3b. Calcul effectué au niveau MRCI, avec une base aug-cc-pVDZ augmenté ou non de fonction s sur les hydrogènes.

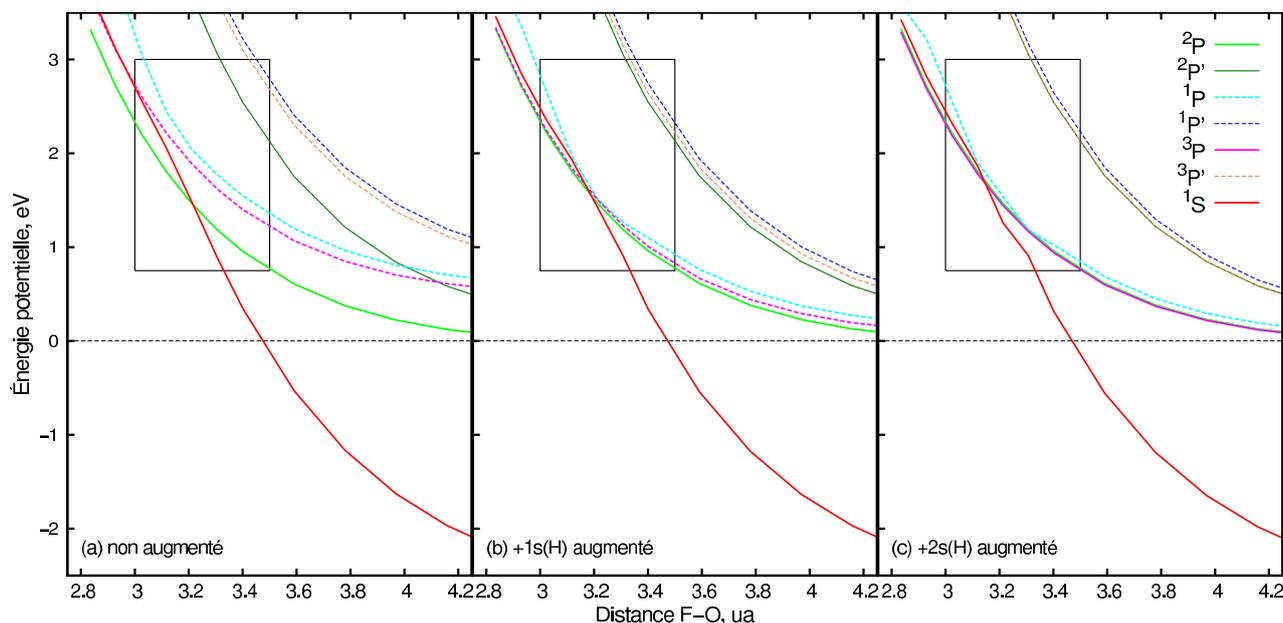


FIGURE 2.14 – Zoom sur la zone de croisement évité sur la coupe de potentiel de $F^{-*}(\text{H}_2\text{O})_3$, isomère 3b. Calcul effectué au niveau MRCI, avec une base aug-cc-pVDZ augmenté ou non de fonction s sur les hydrogènes. Le rectangle noir sert à guider le regard sur le croisement évité entre l'état ^1S et l'état ^1P .

En comparant les coupes de surface d'énergie potentielle de $F^{-}(\text{H}_2\text{O})_{3a}$ de la figure 2.13, nous pouvons voir que l'élargissement de la base avec une ou deux fonctions ne modifie pas la nature des courbes ou même, ne creuse pas le puit de potentiel des états liants mais abaisse uniquement les états excités.

Pour traiter de la dynamique sur l'état excité de F^{-} en solution, il sera donc préférable d'augmenter la base employée de fonctions diffuses pour décrire l'électron excédentaire. Dans le cas

de la famille des aug-cc-pVXZ (X=D,T,Q,5), l'ajout d'une fonction s sur les hydrogènes semble suffisant pour décrire la nature diffuse de l'électron sur l'état excité de $F^-(H_2O)_n$.

Isomère	$E_{Ionisation(^1S)}$ (eV)			$E_{1S \rightarrow ^3P}$ (eV)			$E_{1S \rightarrow ^1P}$ (eV)		
	initial	+1s	+2s	initial	+1s	+2s	initial	+1s	+2s
2a	2,072	2,075	2,190	2,398	2,107	2,178	2,445	2,148	2,220
3a	2,007	2,005	2,007	2,129	1,925	1,919	2,173	1,966	1,960
3b	2,387	2,390	2,391	2,627	2,401	2,374	2,677	2,445	2,416
4c	2,498	2,501	2,501	2,659	2,465	2,451	2,709	2,510	2,496
4d	1,864	1,861	1,861	1,767	1,633	1,636	1,811	1,680	1,681

TABLE 2.9 – Table des énergies de transitions pour les géométries du triplet de $F^-(H_2O)_{n=1-7}$ en fonction du nombre de fonction s diffuses ajouté sur les hydrogènes. Les valeurs en rouge mettent en valeurs l'état lorsque ce dernier est lié.

2.3.2.d Stabilité du triplet et recombinaison géminée.

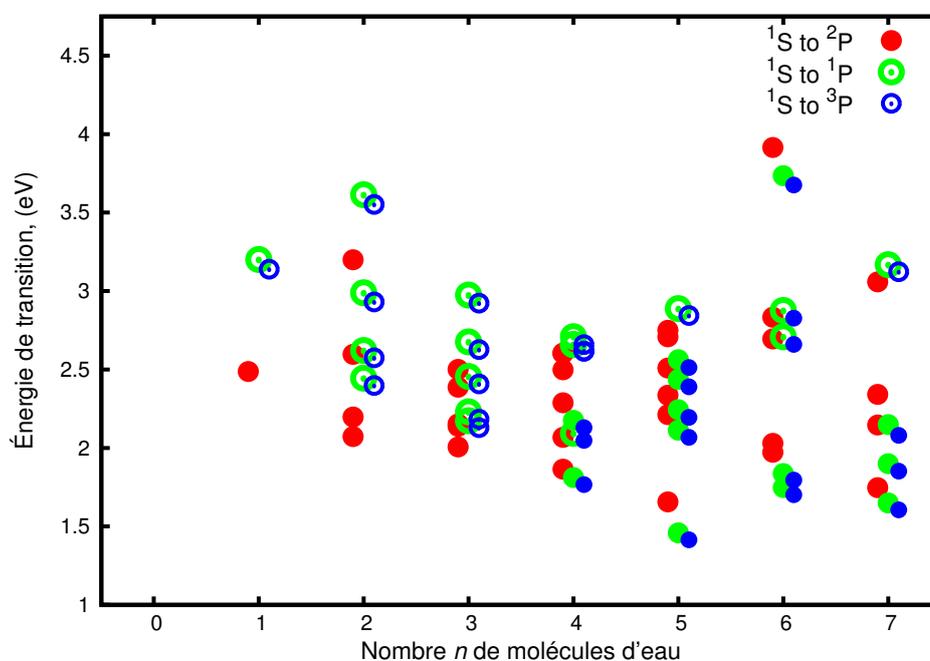


FIGURE 2.15 – Énergie de transition verticale du fondamental vers le premier état excité 3P , l'état 1P et le neutre 2P de F^- dans les géométries du triplet. Les cercles remplis correspondent aux isomères liés pour un état donné. Les autres états P issue de la levée de dégénérescence par l'eau ne sont pas indiqués sur la figure par souci de clarté.

Les énergies de transition ont des tendances très similaires selon qu'on considère une transition de F^- dans le fondamental vers l'état 1P , l'état 3P ou que l'on détache l'électron. Cette tendance indique que les états considérés sont de même nature. Au contraire de ce qui est observé avec OH^- , nous n'observons pas d'énergie de transitions négative, c'est à dire des cas où nous aurions une inversion entre le fondamental 1S et certains états excités 3P à 1P . Cette inversion entre le fondamental $^1\Sigma$ et l'état $^3\Pi$ est observée à partir de trois molécules d'eau, indiquant une possible voie de recombinaison géminée. Cette observation est particulièrement intéressante car il existe un processus de recombinaison géminée de courte durée efficace dans le cas de OH^- . Iglev *et al.* ont déterminé une efficacité quantique de $0,49 \pm 0,05$ et une constante de temps de $0,7 \pm 0,2$ ps [7] pour ce processus de recombinaison rapide. Tandis que pour F^- , le processus de recombinaison est moins efficace et se produit sur des temps plus long. Iglev *et al.* ont d'ailleurs mesuré une efficacité

quantique pour la recombinaison de $0,23 \pm 0,03$ avec une constante de temps de 48 ± 5 ps. Le fait que l'on observe une inversion des états pour OH^- sur des géométries minimisant l'énergie du triplet au contraire de F^- souligne l'importance de l'inversion pour recombiner l'électron avec son radical parent. Malgré tout, la recombinaison géminée est observée pour F^- . Il existe donc des configurations où l'on peut observer un croisement évité entre le fondamental et le premier état excité. Nous prenons l'exemple de la géométrie 3b, et faisons une coupe en énergie en déplaçant le fluor par rapport à l'oxygène où la liaison s'effectue. Bien que l'état excité ne soit pas lié dans le cas présent, cette géométrie nous servira de référence par la suite. De plus, l'interprétation qui en sera faite se veut plus qualitative que quantitative.

D'après la figure 2.14, le fondamental ^1S croise le premier état excité ^1P pour une distance F-O de 3,1 ua (contre une distance pour F-O à l'équilibre de 5,25 ua), pour une énergie potentielle de $\sim 1,8$ eV par rapport à l'asymptote. C'est une valeur importante impossible à atteindre d'un point de vue thermique et nous pouvons nous attendre à ce que la recombinaison géminée ne soit pas observée sur des agrégats d'eau. En revanche, dans le liquide, le confinement généré par la pression du solvant et la présence des autres molécules peut potentiellement remonter le fondamental et permettre le croisement à des distances plus importantes. De plus, les courbes présentées ne sont pas associées au minimum d'énergie potentielle, et il est vraisemblable que le croisement est localisé à plus basse énergie. La probabilité d'avoir les conditions favorables à la recombinaison géminée semble néanmoins bien plus faible que pour OH^- .

Selon l'étude effectuée par Zanuttini *et al.* [81], les structures géométriques pour lesquelles ont été observée l'inversion d'état sont les géométries où on a un motif d'arbre et de chaîne, avec un radical OH donneur dans une liaison hydrogène sans être accepteur. Partant de cette observation, nous discriminons les géométries du triplet de $\text{F}^-(\text{H}_2\text{O})_{n=1-7}$ ayant cette caractéristique géométrique et nous tâchons de déterminer si ces géométries sont plus favorables que les autres. C'est à dire si ces géométries voient un rapprochement important dans l'énergie de transition du singulet vers le premier état excité.

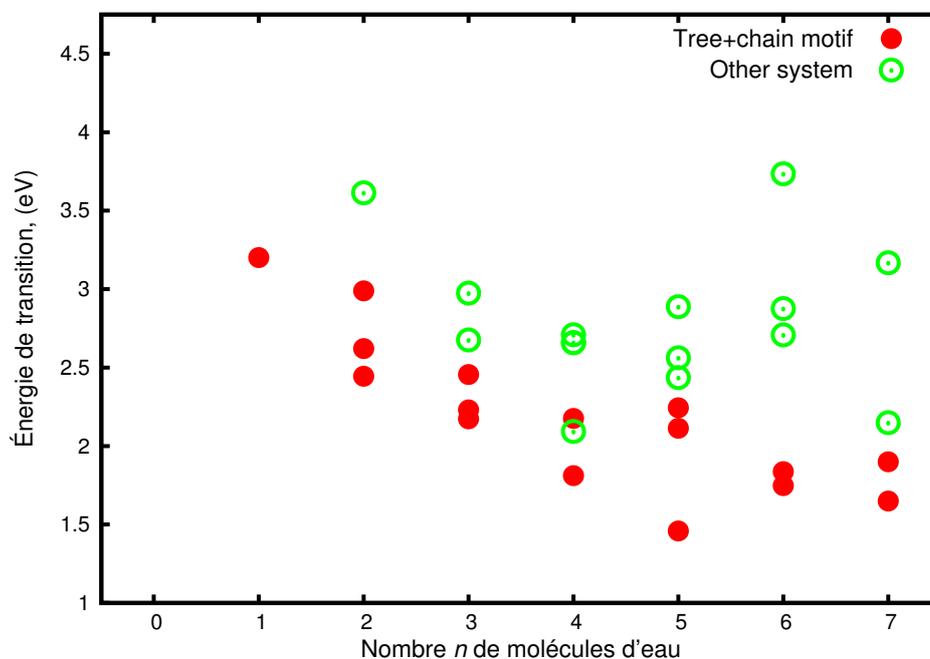


FIGURE 2.16 – Énergie de transition verticale du fondamental de $\text{F}^-(\text{H}_2\text{O})_n$ vers le premier état excité de l'état ^1P . Les cercles rouges pleins correspondent aux géométries ayant le motif d'arbre plus chaîne avec un fluor donneur sans être accepteur d'une liaison de type hydrogène. Les cercles verts correspondent aux autres géométries.

D'après la figure 2.16, les géométries présentant le motif arbre plus chaîne avec un F non-accepteur ont une énergie de transition plus basse, du fait d'une pénalisation plus importante du

fondamental pour ces structures. En moyenne, nous avons un écart de 800 meV entre les énergies de transition pour les géométries ayant le bon motif et celles ne l'ayant pas. A priori, ces géométries représentent un bon point de départ pour atteindre des arrangements où la recombinaison peut s'effectuer dans le liquide. Par extension de ce que nous observons avec le fluorure et l'hydroxyde, nous pouvons penser que ce type de motif est nécessaire dans l'ensemble des halogénures pour espérer observer la recombinaison géminée.

Isomère	E_I (eV)	$E_{1S \rightarrow 3P}$ (eV)		$E_{1S \rightarrow 1P}$ (eV)	
		3P	${}^3P'$	1P	${}^1P'$
1a	2,487	3,139	3,576	3,201	3,622
2a	2,072	2,398	2,541	2,445	2,585
2b	2,198	2,574	2,699	2,621	2,745
2c	2,597	2,931	3,036	2,989	3,085
2d	3,199	3,552	3,561	3,614	3,616
3a	2,007	2,129	2,288	2,173	2,332
3b	2,387	2,627	2,754	2,677	2,798
3c	2,153	2,183	2,310	2,231	2,358
3d	2,138	2,408	2,985	2,456	3,021
3e	2,501	2,923	3,027	2,975	3,074
4a	2,604	2,616	2,820	2,658	2,865
4b	2,604	2,618	2,820	2,659	2,866
4c	2,498	2,659	2,761	2,709	2,806
4d	1,864	1,767	1,883	1,811	1,928
4e	2,067	2,048	2,180	2,093	2,225
4f	2,288	2,129	2,240	2,176	2,285
5a	2,509	2,389	2,538	2,436	2,586
5b	2,708	2,512	2,628	2,562	2,687
5c	2,212	2,067	2,183	2,113	2,225
5d	1,656	1,414	1,544	1,459	1,587
5e	2,336	2,195	2,316	2,245	2,366
5f	2,750	2,844	3,010	2,888	3,058
6a	2,029	1,796	1,994	1,837	2,036
6b	1,973	1,702	1,820	1,747	1,863
6c	2,833	2,827	2,921	2,876	2,969
6d	2,695	2,660	2,775	2,708	2,824
6e	3,915	3,676	3,791	3,735	3,847
7a	3,059	3,123	3,301	3,168	3,349
7b	2,341	2,080	2,154	2,149	2,229
7c	2,146	1,852	1,949	1,899	1,996
7d	1,747	1,606	1,740	1,649	1,781

TABLE 2.10 – Table des énergies de transitions pour les géométries du triplet de $F^-(H_2O)_{n=1-7}$, calculé au niveau RASPT2, avec une base aug-cc-pVTZ. Les valeurs en rouge mettent en valeurs l'état lorsque ce dernier est lié.

Chapitre 3

Modèle d'interaction soluté-eau

Dans ce chapitre, nous présenterons le modèle d'interaction soluté-eau que nous avons développé durant le travail de thèse. Nous exposerons les motivations qui nous ont poussé à développer un pseudopotentiel pour l'eau et les hypothèses sur lesquelles ce dernier a été bâti. Ensuite, nous présenterons les aspects techniques du pseudopotentiel, c'est à dire, la forme fonctionnelle et le calcul des éléments de matrice pour une base d'orbitales gaussiennes. Nous exposerons ensuite la forme des potentiels modèles tirés de la littérature qui nous ont servi de référence. Enfin, nous détaillerons le calcul de structures électronique que nous avons programmé pour le soluté.

3.1 Position du problème

3.1.1 Motivations

Les diverses limitations des méthodes de calculs actuelles ont motivé le développement d'un pseudopotentiel pour l'eau. Considérons premièrement les méthodes de calculs *ab-initio*. Bien qu'étant précises, ces méthodes sont coûteuses en temps de calcul et en consommation de l'unité centrale de traitement (acronyme anglais : CPU). Dans notre situation où nous souhaitons effectuer l'étude de la dynamique de OH⁻ et de F⁻ solvaté dans de grands agrégats d'eau, l'emploi de méthodes *ab-initio* poussées est en l'état inenvisageable. Par exemple, l'évaluation de l'énergie seule de F⁻(H₂O)₃ au moyen d'un calcul CASPT2 avec une base aug-cc-pVTZ nécessite environ une heure et demie de calcul. En extrapolant, une itération pour le calcul de dynamique prendrait environ 4 jours. La première limitation qui en ressort est la taille du système. Effectuer un calcul de dynamique avec des méthodes *ab-initio* contraint l'étude à de petits systèmes (de l'ordre de 3 à 4 molécules d'eau). De plus, selon la méthode de calcul employée, le coût numérique change aussi. Dans notre situation, nous voulons traiter des états excités de notre soluté. Ceci nécessite des méthodes plus gourmandes en temps de calcul. De plus, le calcul d'états excités ajoute une difficulté supplémentaire car du fait du couplage entre différents états excités, des problèmes d'instabilité et des problèmes de convergence peuvent survenir. D'autre part, nous traitons d'anions et ces systèmes nécessitent des bases diffuses et une prise en compte suffisante de la corrélation pour être bien décrits. Or plus la taille de base est grande, plus le calcul *ab-initio* devient lourd. Enfin, nous souhaitons effectuer plusieurs trajectoires pour être capable de faire de la statistique sur nos résultats. Les machines que nous employons pour nos calculs étant limitées par le nombre de processeurs accessibles, nous ne pouvons pas lancer plusieurs trajectoires en parallèle pour réduire le temps de calcul. Nous pouvons toujours essayer d'imaginer de trouver un compromis entre méthode et taille de base, mais cela reste insuffisant pour étudier la dynamique de systèmes comportant une à quelques couches de solvatation.

Pour réduire efficacement le temps de calcul, de nombreux auteurs ont recouru à des pseudopotentiels, ce qui permet de limiter le nombre d'électrons à décrire effectivement. Néanmoins, il faut s'assurer de la transférabilité des potentiels modèles existant dans la littérature. La plupart des pseudopotentiels développés pour l'eau sont basés sur la forme proposée par Schnitker et Rossky [106, 107], où la répulsion et le terme d'échange sont approchés au moyen d'expressions locales, facilitant le calcul. A partir de là, plusieurs formes fonctionnelles ont été proposées pour simplifier encore le calcul. La plupart de ces potentiels modèle prennent pour référence la forme proposée par Turi et Borgis [108–110], c'est à dire une combinaison linéaire de fonction erreur associée à la forme du potentiel coulombien générée par une distribution de charge gaussienne. Cette approche a d'ailleurs été réemployée dans la création d'un potentiel modèle où le solvant considéré est du méthanol [111]. Une approche très similaire est utilisée dans la littérature pour traiter de la solvation d'électron. Nous pouvons par exemple citer les travaux de Jordan *et al.* sur des agrégats d'eau négativement chargés [68]. D'autres travaux ont employé cette approche [62, 112], la seule différence résidant dans la manière de traiter la polarisation. Enfin, d'autres formes fonctionnelles toutes aussi simples ont été proposées pour la modélisation de l'interaction entre un électron excédentaire et une molécule d'eau [113]. Bien que développées pour l'étude de la solvation de l'électron, des études ont tout de même été menées pour d'autres systèmes tels que la solvation d'halogénures et la photo-excitation de ces derniers. L'approche employée généralement dans ce type d'étude est de ramener le problème multi-électronique à un problème mono-électronique. Dans ces études, l'anion est traité comme étant un atome neutre interagissant avec un électron excédentaire, modélisé au travers d'un pseudopotentiel à un électron. Nous pouvons par exemple citer l'étude de Sheu et Rossky sur la dynamique de post-photoexcitation d'un iode [114] ou bien encore, l'étude menée par Staib et Borgis pour le chlorure [51]. Plus récemment, nous pouvons aussi citer l'étude d'Elola *et al.* sur la dynamique de solvation de l'électron excédentaire après photo-excitation d'un iode [70]. Cette dernière approche a permis de déterminer l'effet de la taille de l'agrégat sur la manière dont l'iodure se solvate avant et après photo-excitation dans l'agrégat d'eau et sur l'allure des spectres d'absorption pour l'iodure solvate. Cependant en se fiant à cette étude, des voies de relaxations impliquant une stabilisation électronique par solvation ou par transition d'isomérisation n'ont pu être mises en évidence. Or les études expérimentales semblent indiquer le contraire. L'hypothèse proposée par ces auteurs pour expliquer ce manque est que la paramétrisation employée pour la modélisation de l'eau favorise trop l'interaction entre molécules d'eau au détriment de l'interaction entre l'électron excédentaire et l'atome d'iode. Pour notre part, nous pensons plutôt que l'approximation à un électron est une contrainte trop importante quant à la modélisation de ce type de système. Bien que fournissant des résultats intéressants, l'erreur sur ce genre de calcul est difficile à déterminer.

Enfin, nous pourrions imaginer employer un modèle de champ de forces pour traiter de notre problème. En effet, les champs de forces ont l'avantage d'être rapides à évaluer et permettre par conséquent, d'étudier de grande taille de système. La grosse limitation de ce type d'approche vient de la nécessité de reparamétriser le champ de force en fonction du soluté et en fonction de l'état électronique de ce dernier [47]. En particulier, nous souhaitons étudier la recombinaison de l'électron excédentaire avec son radical parent. Ceci nécessite une description équilibrée de l'état fondamental et des premiers états excités.

Le modèle que nous avons développé tend à répondre aux contraintes suivantes. Nous voulons être capables de modéliser une grande variété de molécules/atomes en solution, ceci impliquant donc que le modèle soit transférable. Ce modèle doit être aussi suffisamment "léger" pour permettre de traiter des systèmes comprenant quelques couches de solvation. C'est à dire des systèmes pouvant atteindre une centaine de molécules d'eau. L'objectif avec ce modèle est de pouvoir effectuer la dynamique de OH^-/F^- sur l'état excité. Ceci implique que l'évaluation de l'énergie et des forces soit rapide et efficace. De plus, nous voulons être capables de reproduire les propriétés spectroscopiques et structurales du système considéré. Le modèle développé doit donc être capable

de déterminer avec précision l'énergie et l'allure des surfaces d'énergie potentielles. Enfin, nous voulons être capables de déterminer des temps de réaction et donc, nous devons être capables de faire de la statistique.

3.1.2 Hypothèses

Le modèle que nous avons développé repose sur deux hypothèses contraignantes. La première hypothèse est que l'on considère que **l'eau est chimiquement inerte**. C'est à dire que l'on ne traitera pas de réaction chimique impliquant une molécule d'eau, ou l'excitation électronique de cette dernière. Du point de vue de la modélisation, ceci se traduit par le fait que les électrons des molécules d'eau seront inactifs et ne se réorganiseront pas en présence du soluté. En revanche, les déformations géométriques des molécules d'eau modifient la forme de la densité électronique de cette dernière et donc la forme du potentiel généré par l'eau, tout comme ses propriétés multipolaires. Ces modifications de densité induites par la géométrie de l'eau sont prises en compte. L'eau n'étant bien sûr pas complètement hermétique à la présence du soluté, cette dernière se polarise en présence du soluté. Cet effet sera décrit au travers d'un terme correctif de polarisation. La deuxième hypothèse est que la densité électronique du soluté est quant-à elle très sensible à la présence des molécules d'eau, tout particulièrement lorsque ce dernier est excité. Ceci se traduit par une réorganisation du cortège électronique du soluté en présence de l'eau plus forte qu'un simple effet de polarisation. Pour tenir compte de cette réorganisation, le soluté sera décrit à l'aide d'un calcul *ab-initio*.

Pour la modélisation, nous employons une approche de type QM/MM (quantum mechanics/molecular mechanics). Nous partitionnons le système en trois sous-systèmes : le soluté décrit via un calcul *ab-initio*, le cluster d'eau décrit via un potentiel classique et enfin, l'interaction soluté-eau faite via un pseudopotentiel à zero électron. L'hamiltonien du système s'exprime donc de la façon qui suit :

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{H}_{\text{soluté}} + \hat{E}_{\text{eau}} + \hat{V}_{\text{psp}} \quad (3.1.1)$$

Chaque terme est discuté dans les sections suivantes.

3.2 Pseudopotentiel pour l'eau

Avant de développer un pseudopotentiel pour l'eau, nous avons commencé nos tests avec le potentiel local de Turi et Borgis [109], que nous présentons plus en détails dans la suite. Malheureusement, il s'est révélé que ce modèle était limité dans sa description de $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_n$, tant dans l'aspect énergétique que structural. Partant de ce constat, nous avons fait le choix de développer un pseudopotentiel transférable pour l'eau qui aura pour tâche de modéliser plus précisément l'interaction d'une molécule de soluté quelconque avec une molécule d'eau. Dans cette partie, nous présenterons la forme fonctionnelle du pseudopotentiel, la façon dont ce dernier a été calculée et les potentiels qui nous serviront de références quant-aux tests effectués.

3.2.1 Forme fonctionnelle

3.2.1.a Interaction d'une charge avec l'eau

La forme que nous donnons au pseudopotentiel de l'eau découle d'un calcul Hartree-Fock où l'on considère l'interaction d'un système quelconque avec une molécule d'eau. A partir de cette expression, nous extrayons l'expression d'une charge interagissant avec les composantes de la

molécule d'eau considéré. Considérons la configuration unique suivante qui décrit notre système en interaction :

$$|\Psi\rangle = |a_1 a_2 \dots a_{N_A}; b_1 b_2 \dots b_{N_B}\rangle$$

où l'indice a se réfère aux orbitales du soluté et b se réfère aux orbitales de l'eau. L'énergie de ce système s'exprime comme suit [115] :

$$\begin{aligned} \langle \Psi | \widehat{H} | \Psi \rangle = E = & \sum_a h_{aa} + E_{AA'}^{\text{ions}} + \frac{1}{2} \sum_{a \neq a'} (J_{aa'} - K_{aa'}) + \sum_b h_{bb} + E_{BB'}^{\text{ion}} + \frac{1}{2} \sum_{b \neq b'} (J_{bb'} - K_{bb'}) \\ & + E_{AB}^{\text{ion}} + \sum_{a,b} (J_{ab} - K_{ab}) \end{aligned} \quad (3.2.1)$$

Avec h_{ii} , les termes à un corps, E_{ij}^{ion} les termes d'interaction entre les noyaux atomiques du système et, J_{ij} et K_{ij} , les termes de coulomb et d'échange. En regroupant tous les termes propres à l'eau sous un seul terme E_{eau} , l'expression précédente se simplifie comme suit :

$$E = \sum_a h_{aa} + \frac{1}{2} \sum_{a \neq a'} (J_{aa'} - K_{aa'}) + \sum_{ab} (J_{ab} - K_{ab}) + E_{AA'}^{\text{ion}} + E_{AB}^{\text{ion}} + E_{\text{eau}} \quad (3.2.2)$$

Pour déterminer la forme de l'interaction d'un électron de la molécule A avec la molécule d'eau, comme dans un calcul Hartre-Fock, nous allons minimiser l'énergie du système, mais uniquement par rapport aux orbitales $\{|a\rangle\}$ du soluté, avec la contrainte d'orthogonalité entre les orbitales $|a\rangle$ du soluté, et les orbitales $|b\rangle$ de la molécule d'eau. On définit donc un terme \mathcal{L} contenant les contraintes énoncées précédemment selon le procédé des multiplicateurs de Lagrange :

$$\mathcal{L} = E - \sum_{a,a'} \lambda_{aa'} (\delta_{aa'} - |\langle a|a'\rangle|) - \sum_{a,b} \lambda_{ab} (\delta_{ab} - |\langle a|b\rangle|) \quad (3.2.3)$$

Après application du principe variationnel sur les orbitales $|a\rangle$ du système, nous en déduisons un opérateur de Fock pour ce système, de la forme suivante [115] :

$$\widehat{F} = \widehat{f}_A + \widehat{U}_B \quad (3.2.4)$$

avec :

$$\begin{aligned} \widehat{f}_A &= \widehat{h} + \sum_a (\widehat{J}_a - \widehat{K}_a) + E_{\text{ion}}^{\text{soluté}} \widehat{1} \\ &\text{où } E_{\text{ion}}^{\text{soluté}} = E_{AA'}^{\text{ion}} + E_{AB}^{\text{ion}} \\ \widehat{U}_B &= \sum_B \frac{Z_B}{r_B} + \sum_b (\widehat{J}_b - \widehat{K}_b) + \sum_b \lambda_{ab} |b\rangle \langle b| \end{aligned}$$

et où J_a et K_a correspondent aux opérateurs de coulomb et d'échange pour une orbitale du soluté, c'est à dire :

$$\begin{aligned} \widehat{J}_a |\vec{r}\rangle &= \int d^3 \vec{s} \frac{|\phi_a(\vec{s})|^2}{|\vec{r} - \vec{s}|} \\ \widehat{K}_a \text{ tel que } \langle \vec{r} | \widehat{K}_a | \varphi \rangle &= \phi_a(\vec{r}) \int d^3 \vec{s} \frac{\phi_a(\vec{s}) \varphi(\vec{s})}{|\vec{r} - \vec{s}|} \end{aligned}$$

Le terme λ_{ab} dépend en principe de a , et on devrait aussi effectuer la minimisation par rapport au multiplicateur de Lagrange λ_{ab} . Au lieu de ça, on va fixer la valeur de λ_{ab} telle que pour tout $\{a,b\}$, on ait $\lambda_{ab} = \Lambda$, avec Λ fixé à une valeur grande de sorte à repousser les orbitales $|b\rangle$ de l'eau. De cette manière, on repousse les orbitales extérieures à l'eau, en les empêchant de pénétrer

la densité électronique de l'eau. Ainsi, on obtient l'expression formelle de notre pseudopotentiel, dans le cadre de l'interaction d'un électron du soluté avec l'eau :

$$\widehat{V}_{\text{psp}}^{e^-} = \sum_B \frac{Z_B}{r_B} + \sum_b \left(\widehat{J}_b - \widehat{K}_b \right) + \sum_b \Lambda |b\rangle \langle b| \quad (3.2.5)$$

Le dernier terme, qui est un projecteur peut être vu comme un potentiel de répulsion de Pauli. Pour ce qui est de l'interaction d'un noyau du soluté avec l'eau, l'expression est assez similaire à ceci près que les termes d'interaction bi-électronique disparaissent :

$$E^{\text{ion}} = \sum_{A,B} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} - \sum_A Z_A \int d^3 \vec{r} \frac{\rho_{H_2O}(\vec{r})}{r_A} \quad (3.2.6)$$

L'interaction des noyaux du soluté avec l'eau est simple à évaluer et peu coûteuse au contraire de l'interaction des électrons du soluté avec l'eau. Pour ce dernier, nous allons procéder à des approximations dans la forme fonctionnelle du pseudopotentiel. De plus, nous allons aussi ajouter un terme correctif au deux expressions déterminées qui correspond au terme de polarisation de l'eau, c'est à dire la possibilité que le nuage électronique de l'eau a de se déformer sous l'effet du champ électrique du soluté. Ceci nous amène donc à réexprimer l'équation (3.2.5) comme suit :

$$\widehat{V}_{\text{psp}}^{e^-} = \sum_B \frac{Z_B}{r_B} + \widehat{V}_c + \widehat{V}_{\text{nl}} + \widehat{V}_{\text{pol}} \quad (3.2.7)$$

avec :

$$\widehat{V}_c = \int d^3 \vec{s} \sum_b \frac{\phi_b(\vec{s}) \phi_b(\vec{s})}{|\vec{r} - \vec{s}|} = \int d^3 \vec{s} \frac{\rho_{H_2O}(\vec{s})}{|\vec{r} - \vec{s}|}$$

$$\widehat{V}_{\text{nl}} \text{ tel que } \langle \vec{r} | \widehat{V}_{\text{nl}} | \varphi \rangle = \sum_b \phi_b(\vec{r}) \int d^3 \vec{s} \phi_b(\vec{s}) \left(\frac{1}{|\vec{r} - \vec{s}|} - \Lambda \right) \varphi(\vec{s})$$

Dans le cadre du pseudopotentiel, nous définissons une forme fonctionnelle plus simple à évaluer pour ces deux termes. Dans le cas du terme \widehat{V}_c , nous redéfinissons plus exactement une forme fonctionnelle pour la densité :

$$\tilde{\rho}_{H_2O}(\vec{s}) = \sum_{a=1}^A C_a(R_1, R_2, c_{12}) g_a(\vec{s}_a) \quad (3.2.8)$$

et pour le terme non-local :

$$\widehat{V}_{\text{nl}} = \sum_{\alpha, \beta=1}^n |\alpha\rangle \left(K_{\alpha\beta}(R_1, R_2, c_{12}) - \Lambda \rho_{\alpha\beta}(R_1, R_2, c_{12}) \right) \langle \beta| \quad (3.2.9)$$

où les coefficients dépendent des coordonnées internes de la molécule d'eau :

$$R_1 = R_{OH_1} \quad R_2 = R_{OH_2} \quad c_{12} = \cos(\theta_{HOH})$$

Dans cette nouvelle expression, la densité servant à construire le potentiel coulombien \widehat{V}_c est ajustée comme étant une combinaison linéaire de fonctions gaussiennes. Ainsi, au lieu d'avoir une évaluation de l'intégrale biélectronique à 4 indices, nous passons à une évaluation à 3 indices. Ainsi on passe d'une évaluation en N^4 (où N est le nombre de fonctions de base servant à décrire le système) à une évaluation en $A \times N^2$, avec A le nombre de fonctions de densité telles que $A \ll N^2$. Quant au terme non-local V_{nl} , il contient le terme d'échange et le terme de Pauli, et s'exprime simplement comme un projecteur. L'avantage de cette forme est la facilité d'évaluation de ce terme

car il ne nécessite que de calculer des recouvrements de fonctions gaussiennes. D'autre part, la loi d'échelle pour ce type de forme est comme $n^2 \times N^2$ où n correspond au nombre de fonctions de bases servant à extraire le potentiel, et bien évidemment, $n < N$.

L'ajustement de la densité est effectué sur chaque point d'une grille de 3375 géométries, pour des angles de déformations allant de 80 à 180 degrés, et des élongations de chacun des bras OH de la molécule d'eau allant de 1,5 à 2,5 ua. L'extraction de la matrice d'échange et de densité du terme non local s'effectue sur la même grille de géométries que pour l'ajustement de la densité. Ainsi, pour une géométrie quelconque pour la molécule d'eau, nous interpolerons la densité ajustée et le terme non-local, et en déduisons l'interaction entre le soluté et la molécule d'eau considérée. L'interpolation est effectuée à l'aide de l'algorithme des splines tricubiques [116].

Maintenant que nous avons obtenu une forme fonctionnelle pour notre pseudopotentiel, nous devons paramétrer ce dernier. Dans la suite de ce manuscrit, nous allons décrire la méthode que nous avons employée pour procéder à l'ajustement du pseudopotentiel et de ses paramètres.

3.2.1.b Ajustement de la densité électronique

La densité qui nous sert de référence est une densité issue d'un calcul Hartree-Fock, avec une base aug-cc-pVDZ. Rien n'empêche d'utiliser la densité électronique issue d'un autre type de calcul comme un calcul de DFT ou MRCI. Nous avons effectué ce choix par souci de cohérence avec le reste du modèle, où la matrice d'échange est issue de ce même calcul Hartree-Fock. Le calcul de référence est effectué en symétrie C_s car ainsi, on limite le nombre d'éléments à stocker et à ajuster. Cela revient à faire le calcul dans le repère associé à la molécule.

L'ajustement de la densité s'effectue selon la méthode de minimisation du χ^2 . Dans la procédure d'optimisation de la densité, nous agissons sur deux types de paramètres : les coefficients $\{C_a\}$ qui dépendent de la géométrie de la molécule d'eau et les exposants $\{\alpha_a\}$ des gaussiennes utilisées pour ajuster la densité. Pour l'optimisation des exposants $\{\alpha_a\}$ de notre base de fonctions gaussiennes, nous procédons à une minimisation du χ^2 sans contrainte via une méthode Monte-Carlo. C'est à dire que nous nous donnons un jeu d'exposant $\{\alpha_a^{init}\}$ auxquels nous imposons des petites variations. Nous déterminons la nouvelle valeur de χ^2 et nous la comparons au χ^2 du pas précédent. Si ce nouveau χ^2 est inférieur au précédent, nous gardons le nouveau jeu d'exposants et le χ^2 correspondant. Sinon, nous le rejetons et nous en essayons un nouveau. Nous procédons ainsi jusqu'à obtenir une valeur du χ^2 raisonnable. Dans notre cas, nous employons un jeu de 87 fonctions gaussiennes pour ajuster la densité. L'introduction de gaussiennes non centrées dans les liaisons OH par exemple, ne donne pas un ajustement substantiellement meilleur pour la densité. Le tableau (3.1) compile les exposants optimisés des fonctions gaussiennes utilisées pour ajuster la densité.

s	p	d	f	s	p	d
11903,49	32,50000	16,34000	2,392000	13,20812	1,854463	0.321141
1933,969	10,38000	4,440000		2,450285	0,391850	
460,5302	1,863000	0,840000		1,202084	0,123013	
149,6697				0,999648		
59,78328				0,154595		
32,60185						
19,80564						
5,514713						
1,231676						
0,603289						

(a) Oxygène

(b) Hydrogène

TABLE 3.1 – Tableau des exposants des fonctions gaussiennes utilisées pour l’ajustement de la densité de l’eau

Après avoir déterminé le meilleur jeu d’exposants pour notre base de fonctions gaussiennes de densité, nous procédons à la minimisation du χ^2 selon les coefficients $\{C_a\}$. Cette minimisation s’effectue sous la contrainte de reproduire le monopôle, le dipôle et le quadripôle de la densité de référence. Nous calculons le χ^2 que nous cherchons à minimiser, de la façon suivante :

$$\chi^2 = \int d^3\vec{r} |\tilde{\rho}(\vec{r}) - \rho(\vec{r})|^2 + \lambda_0 (N_{e^-} - \tilde{N}_{e^-}) + \sum_i \lambda_i (D_{x_i} - \tilde{D}_{x_i}) + \sum_{i,j} \lambda_{ij} (Q_{x_i x_j} - \tilde{Q}_{x_i x_j}) \quad (3.2.10)$$

où λ_0 , λ_i et λ_{ij} sont des multiplicateurs de Lagrange, avec $i, j = x, y, z$, $\tilde{\rho}(\vec{r})$ est la densité ajustée et $\rho(\vec{r})$ la densité de référence.

$$\begin{aligned} \tilde{\rho}(\vec{r}) &= \sum_a C_a g_a(\vec{r}) \quad \text{avec} \quad g_a(\vec{r}) = N_a x_C^{a_x} y_C^{a_y} z_C^{a_z} \exp(-\alpha_a r_C^2) \\ \rho(\vec{r}) &= \sum_{\mu,\nu} \rho_{\mu\nu} g_\mu(\vec{r}) g_\nu(\vec{r}) \quad \text{avec} \quad g_\mu(\vec{r}) = N_\mu x_A^{\mu_x} y_A^{\mu_y} z_A^{\mu_z} \exp(-\alpha_\mu r_A^2) \end{aligned}$$

Les contraintes sur les multipôles de l’eau s’expriment comme :

$$\begin{aligned} N_{e^-} &= 10 = \sum_a C_a \int d^3\vec{r} g_a(\vec{r}) = \sum_a C_a \tilde{q}_a \\ D_i &= \sum_a C_a \int d^3\vec{r} r_i g_a(\vec{r}) = \sum_a C_a \tilde{D}_{a,i} \quad \text{avec} \quad i = x, y, z \\ Q_{i,j} &= \sum_a C_a \int d^3\vec{r} r_i r_j g_a(\vec{r}) = \sum_a C_a \tilde{Q}_{a,ij} \quad \text{avec} \quad i, j = x, y, z \\ u_b &= \int d^3\vec{r} g_b(\vec{r}) \rho(\vec{r}) \end{aligned}$$

Minimiser le χ^2 revient à résoudre le système d’équations suivant :

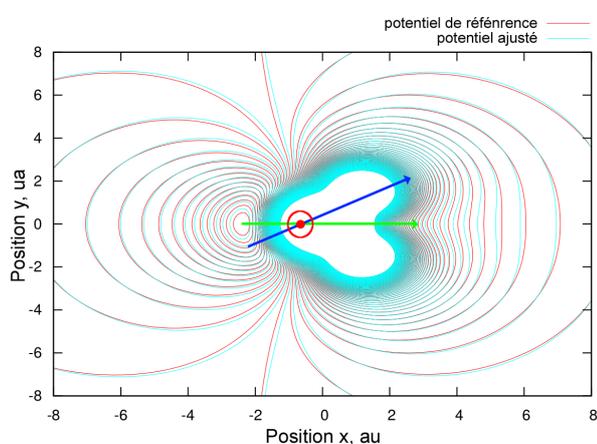
$$\left\{ \begin{aligned} \frac{\partial \chi^2}{\partial C_b} &= 0 = -2u_b + 2 \sum_a S_{ab} C_a + \lambda_0 \tilde{q}_b + \sum_i \lambda_i \tilde{D}_{b,x_i} + \sum_{i,j} \lambda_{ij} \tilde{Q}_{b,x_i x_j} \\ \frac{\partial \chi^2}{\partial \lambda_0} &= 0 = \sum_a C_a \tilde{q}_a - N_{e^-} \\ \frac{\partial \chi^2}{\partial \lambda_i} &= 0 = \sum_a C_a \tilde{D}_{a,x_i} - D_{x_i} \\ \frac{\partial \chi^2}{\partial \lambda_{ij}} &= 0 = \sum_a C_a \tilde{Q}_{a,x_i x_j} - Q_{x_i x_j} \end{aligned} \right. \quad (3.2.11)$$

qui peut se réécrire sous forme matricielle :

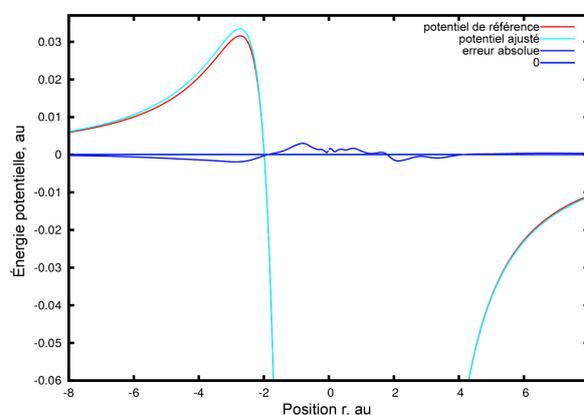
$$\begin{pmatrix} \mathbf{S} & \tilde{q} & \vec{D} & \vec{Q} \\ \tilde{q} & 0 & 0 & 0 \\ \vec{D} & 0 & 0 & 0 \\ \vec{Q} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 2\mathbf{C} \\ \lambda_0 \\ \vec{\lambda} \\ \vec{\Lambda} \end{pmatrix} = 2 \begin{pmatrix} \mathbf{u} \\ N_{e^-} \\ \vec{D} \\ \vec{Q} \end{pmatrix} \quad (3.2.12)$$

Avec \mathbf{S} , la matrice de recouvrement entre fonction gaussiennes, \mathbf{C} le vecteur de coordonnées (C_1, C_2, \dots, C_A) et \mathbf{u} , le vecteur de coordonnées (u_1, u_2, \dots, u_A). Ainsi, il nous faut résoudre l'équation (3.2.12) en chacun des points de la grille de l'espace des géométries accessible pour l'eau.

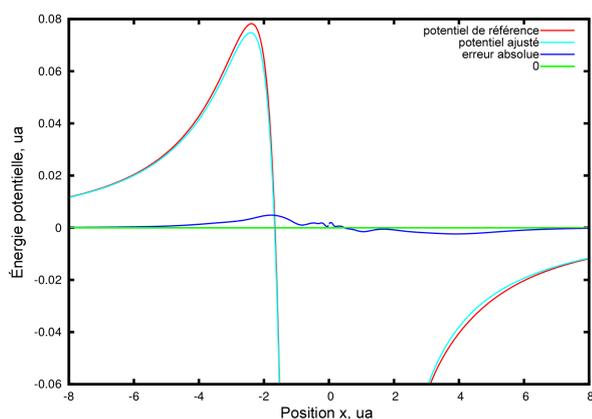
Avec le jeu de fonctions gaussiennes pour la densité, nous obtenons un potentiel coulombien approché ayant la forme présenté sur la figure 3.1.



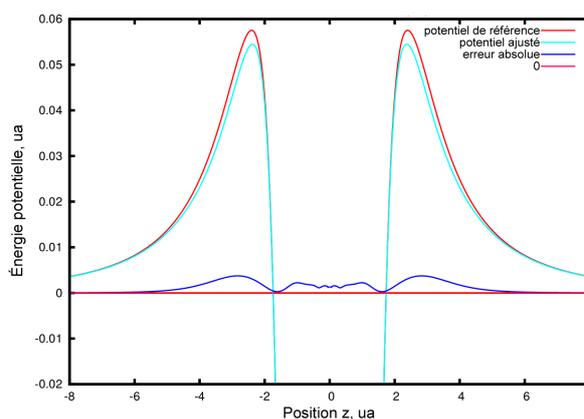
Courbe d'isopotential coulombien



Coupe de potentiel suivant un bras OH de l'eau



Coupe de potentiel suivant l'axe de symétrie de la molécule d'eau



Coupe de potentiel suivant l'axe perpendiculaire au plan moléculaire

FIGURE 3.1 – Comparaison entre le **potentiel coulombien de référence en rouge** et le **potentiel coulombien générée par la densité ajustée en cyan**. Les lignes de couleurs sur la courbe d'isopotential servent à faciliter la lecture des courbes de potentiel suivant un axe donné.

Nous constatons la bonne concordance entre le potentiel de référence et le potentiel issu de la densité ajustée. L'erreur absolue est de l'ordre de quelque 10^{-3} ua et se situe essentiellement dans la partie de cœur où le soluté n'ira jamais. Ce premier résultat conforte le choix de la forme fonctionnelle employée pour décrire le pseudopotential.

3.2.1.c Extraction de la matrice d'échange et de densité : Terme non-local

Le fait de projeter l'interaction d'échange sur base plus petite est une approximation régulièrement employée dans de nombreux problèmes (cf. [117]). L'évaluation des intégrales biélectroniques (et plus particulièrement celles correspondant à l'échange) est coûteuse. Il est donc intéressant d'avoir une évaluation de l'échange sans passer par un calcul d'intégrales biélectroniques. L'hypothèse faite lors de la projection est que la partie à longue portée de l'interaction est négligeable par rapport au reste, et donc que l'on peut ne considérer que la partie à courte portée. Mais pour effectuer cette projection, il est nécessaire d'avoir prédéterminée la forme de l'échange. Dans notre cas, nous pré-calculons la matrice d'échange via un calcul Hartree-Fock, effectué avec une base aug-cc-pVDZ, en symétrie C_s . Nous extrayons aussi au passage la matrice densité qui sera utilisée pour le terme de répulsion de Pauli.

L'extraction de la matrice d'échange et de densité issue du calcul SCF s'effectue dans la base contractée qui a permis de générer ces dernières. De cette façon, le nombre de termes à stocker est réduit avec une perte très négligeable de l'information. A partir de la matrice densité issue du calcul SCF, nous générons la matrice d'échange dont les éléments s'expriment comme suit :

$$K_{\alpha\beta}^{SCF} = \sum_{b=1}^{N_{occ}} \int d^3\vec{r}d^3\vec{s} \frac{\phi_b(\vec{r}) g_\alpha(\vec{s}) g_\beta(\vec{r}) \phi_b(\vec{s})}{|\vec{r}-\vec{s}|} \quad (3.2.13)$$

où $\phi_b(\vec{r}) = \sum_{\alpha'} A_{\alpha'b} g_{\alpha'}(\vec{r})$ décrit le développement des orbitales de l'eau sur la base associée. Il sort de ces équations que l'échange s'exprime uniquement sur les orbitales occupées ϕ_b ; $b=1-5$ de la molécule d'eau. Or il nous faut exprimer l'échange sur l'espace le plus large possible pour assurer la transférabilité et utiliser la représentation avec une base quelconque. Cela revient à étendre le cœur de l'opérateur d'échange sur l'espace complet de notre base d'extraction. Pour y parvenir, nous pouvons ramener le problème à une minimisation du χ^2 de la façon suivante :

$$\chi^2 = \int d^3\vec{r}d^3\vec{s} |K^{SCF}(\vec{r}, \vec{s}) - K(\vec{r}, \vec{s})|^2 \quad (3.2.14)$$

avec $K(\vec{r}, \vec{s}) = \sum_{\alpha\beta} g_\alpha(\vec{r}) K_{\alpha\beta} g_\beta(\vec{s})$

et où $K(\vec{r}, \vec{s})$ est la forme supposée de l'interaction d'échange pour l'espace complet. On effectue la minimisation de ce χ^2 par rapport aux éléments de matrice $K_{\alpha\beta}$.

$$\frac{\partial \chi^2}{\partial K_{\alpha'\beta'}} = 0 = \int d^3\vec{r}d^3\vec{s} 2 g_{\alpha'}(\vec{r}) \left(\sum_{\alpha\beta} g_\alpha(\vec{r}) K_{\alpha\beta} g_\beta(\vec{s}) - K^{SCF}(\vec{r}, \vec{s}) \right) g_{\beta'}(\vec{s})$$

Et on en déduit la forme des éléments de matrice de l'échange dans la base d'extraction :

$$K_{\alpha\beta} = \sum_{\alpha'\beta'} S_{\alpha\alpha'}^{-1} K_{\alpha'\beta'}^{SCF} S_{\beta'\beta}^{-1} \quad (3.2.15)$$

La forme fonctionnelle pour l'interaction d'échange découle directement de cette expression.

Pour ce qui est de l'évaluation de la matrice densité dans la base d'extraction, il nous faut rappeler que nous employons une base non-orthogonale et donc, les propriétés d'extraction sont différentes du cas avec une base orthogonale. La matrice densité issue du calcul Hartree-Fock s'exprime sous forme opératorielle comme suit :

$$\hat{\rho} = \sum_{b=1}^{N_{occ}} |\phi_b\rangle \langle \phi_b| = \sum_{\alpha'\beta'} \rho_{\alpha'\beta'} |\varphi_{\alpha'}\rangle \langle \varphi_{\beta'}| \quad (3.2.16)$$

Il nous faut exprimer les éléments de matrice de densité $\rho_{\alpha'\beta'}$ dans la base d'extraction. Cela revient donc à calculer :

$$\rho_{\alpha\beta} = \sum_{\alpha'\beta'} S_{\alpha\alpha'}^{-1} \rho_{\alpha'\beta'} S_{\beta'\beta}^{-1} \quad (3.2.17)$$

Une fois que l'on a extrait les matrices d'échange et de densité en chacun des points de la grille des géométries accessibles pour l'eau, nous interpolons ces matrices pour une géométrie donnée et nous calculons ensuite les éléments de matrice du terme non-local pour une base quelconque comme suit :

$$V_{\mu\nu}^{nl} = \sum_{\alpha\beta} \langle \mu | \alpha \rangle (K_{\alpha\beta} - \Lambda \rho_{\alpha\beta}) \langle \beta | \nu \rangle \quad (3.2.18)$$

3.2.1.d Potentiel de polarisation

Le potentiel de polarisation est un terme correctif que nous ajoutons pour tenir compte de la déformation du nuage électronique de l'eau en présence de charges extérieures. Cet effet est important pour lier l'électron excédentaire dans le cas de système dans un état CTTS par exemple. Dans notre cas, nous approchons le problème en considérant que la molécule d'eau se polarise en un ou plusieurs centres. La polarisabilité d'un centre est supposée isotrope, ce qui simplifie l'évaluation car au lieu d'employer un tenseur, nous employons un scalaire. L'énergie potentielle de polarisation s'écrit :

$$V_{pol}(\vec{M}) = -\frac{1}{2} \vec{E}(\vec{M}) \alpha_M \vec{E}(\vec{M}) = -\frac{1}{2} \alpha_M E^2(\vec{M}) \quad (3.2.19)$$

où $\vec{E}(\vec{M})$ correspond au champ électrique total ressenti à un centre M donné de la molécule d'eau et α_M correspond à la polarisabilité de ce centre. Dans le cas où l'on ne considère qu'un seul centre, le centre polarisable s'exprime comme une combinaison linéaire des positions des centres atomiques de la molécule d'eau, de la façon suivante :

$$\vec{M} = (1 - \gamma_M) \vec{O} + \frac{\gamma_M}{2} \vec{H}_1 + \frac{\gamma_M}{2} \vec{H}_2$$

La valeur de la polarisabilité de ce centre est fixée à 9.745 ua, ce qui correspond à la valeur moyenne de la polarisabilité de l'eau. Le paramètre γ_M est fixé en accord avec le champs de force présenté à la section 3.4. Dans le cas d'une polarisabilité à trois centres, chaque centre atomique à sa propre polarisabilité. La polarisabilité sur les hydrogènes est de 2.23 ua et elle est de 5.04 ua sur l'oxygène. Le champ électrique total ressenti en un centre s'exprime de façon générale comme suit :

$$\vec{E}(\vec{M}) = \sum_{i=1}^{N_e} \vec{f}_i(\vec{r}_M) + \sum_{A=1}^{N_a} \vec{F}_A(\vec{R}_M) \quad (3.2.20)$$

avec $\vec{f}_i(\vec{r}_M)$ le champ électrique de l'électron i et $\vec{F}_A(\vec{R}_M)$ le champ électrique de l'atome A , et où :

$$\vec{f}_i(\vec{r}_M) = \frac{(1 - e^{-\gamma r_M^2})^2}{r_M^3} \vec{r}_M \quad ; \quad \vec{F}_A(\vec{R}_M) = \frac{(1 - e^{-\Gamma R_M^2})^2}{R_M^3} \vec{R}_M \quad (3.2.21)$$

Nous avons ajouté une fonction de coupure à l'expression des champs électriques pour éviter la singularité lors du calcul d'énergie de la polarisation. Avec cette expression du champ électrique, nous pouvons réécrire le potentiel de polarisation selon les différents types de contribution au

champ polarisable.

$$\begin{aligned}
V_{pol}(\vec{M}) &= \underbrace{\sum_{i,j} \vec{f}_i(\vec{r}_M) \frac{\alpha_M}{2} \vec{f}_j(\vec{r}_M)}_{\text{Terme électron-électron}} + \underbrace{\sum_{i,A} \vec{f}_i(\vec{r}_M) \alpha_M \vec{F}_A(\vec{R}_M)}_{\text{Terme électron-noyau}} + \underbrace{\sum_{A,B} \vec{F}_A(\vec{R}_M) \frac{\alpha_M}{2} \vec{F}_B(\vec{R}_M)}_{\text{Terme noyau-noyau}} \\
&= V_{pol}^{e^-e^-}(\vec{M}) + V_{pol}^{e^-N}(\vec{M}) + V_{pol}^{N-N}(\vec{M})
\end{aligned} \tag{3.2.22}$$

Étant dans le cadre d'un calcul multi-électronique, il faut être prudent dans la manière dont les éléments de matrice du potentiel de polarisation s'évaluent. Considérons une base de déterminant de Slater tel que $|D_I\rangle = |\phi_1\phi_2\cdots\mu\cdots\phi_N\rangle_-$ et calculons un élément de matrice pour chacune des contributions à la polarisation. Nous obtenons après développement :

$$\langle D_I | \hat{V}_{pol}^{e^-e^-} | D_J \rangle = \frac{\alpha_M}{4} \sum_{\mu \neq \nu}^{N_{e^-}} \sum_{\kappa \neq \lambda}^{N_{e^-}} \left(\underbrace{\vec{f}_{\mu\kappa} \cdot \vec{f}_{\nu\lambda}}_{\text{Terme classique 2-corps}} - \underbrace{\vec{f}_{\mu\lambda} \cdot \vec{f}_{\nu\kappa}}_{\text{Terme d'échange}} \right) + \underbrace{\frac{\alpha_M}{2} \sum_{\mu\nu}^{N_{e^-}} f_{\mu\nu}^2}_{\text{Terme 1-corps}} \tag{3.2.23}$$

$$\langle D_I | \hat{V}_{pol}^{e^-N} | D_J \rangle = \underbrace{\alpha_M \sum_{A=1}^{N_a} \sum_{\mu\nu}^{N_{e^-}} \vec{f}_{\mu\nu} \cdot \vec{F}_A}_{\text{Terme 1-corps}} \tag{3.2.24}$$

$$\langle D_I | \hat{V}_{pol}^{N-N} | D_J \rangle = \begin{cases} 0 & \text{si } I \neq J \\ \underbrace{\frac{\alpha_M}{2} \sum_{A,B} \vec{F}_A \cdot \vec{F}_B}_{\text{Terme 0-corps}} & \text{si } I = J \end{cases} \tag{3.2.25}$$

où

$$\vec{f}_{\mu\nu} = \langle \mu | \vec{f} | \nu \rangle \quad \text{et} \quad f_{\mu\nu}^2 = \langle \mu | f^2 | \nu \rangle$$

Le fait d'être multi-électronique fait apparaître un terme d'échange dans le potentiel de polarisation dû aux électrons. De façon générale, l'évaluation de la matrice de polarisation se résume assez simplement à évaluer les intégrales $\vec{f}_{\mu\nu}$ et $f_{\mu\nu}^2$, et à les combiner pour obtenir les termes voulus. Malgré la présence de terme à deux corps, l'évaluation des intégrales est assez rapide, du fait de la factorisation. La manière d'évaluer ces intégrales est détaillée en annexe (cf annexe B.4). En ce qui concerne l'effet des dipôles de l'eau, celui-ci est contenu dans les termes à 0-corps et à 1-corps via les charges de l'eau du modèle TTM3-f, ou tout autre paramétrisation.

3.2.1.e Rotation du potentiel

A la différence d'un pseudopotentiel atomique où, du fait de la symétrie sphérique le potentiel est invariant par rotation, nous devons dans le cas d'une molécule tourner le potentiel pour passer du référentiel lié à la molécule dans lequel le pseudopotentiel est développé, et à celui du laboratoire auquel est lié notre base de travail. Cette étape est délicate car contre-intuitive et demande une certaine réflexion quand à la manière de mener la rotation du système. Pour effectuer la rotation du repère associé à la molécule d'eau vers le repère du laboratoire, nous devons définir le repère associé à la molécule d'eau. Nous le définissons de la façon suivante :

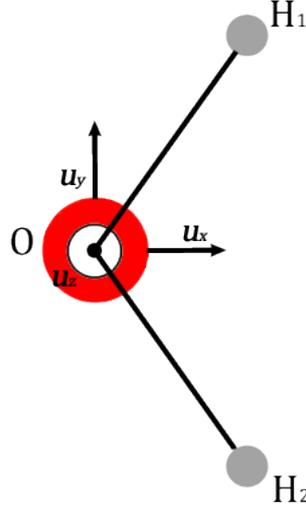


FIGURE 3.2 – Schéma représentant le repère associé à la molécule d'eau

où les vecteurs unitaires s'expriment en fonction des vecteurs associés aux composantes de l'eau comme suit :

$$\begin{aligned}\vec{u}_{x'} &= \frac{\overrightarrow{OH_1} + \overrightarrow{OH_2}}{\|\overrightarrow{OH_1} + \overrightarrow{OH_2}\|} \\ \vec{u}_{z'} &= \frac{\overrightarrow{H_1H_2} \wedge \vec{u}_{x'}}{\|\overrightarrow{H_1H_2} \wedge \vec{u}_{x'}\|} \\ \vec{u}_{y'} &= \frac{\vec{u}_{z'} \wedge \vec{u}_{x'}}{\|\vec{u}_{z'} \wedge \vec{u}_{x'}\|}\end{aligned}$$

Attention toutefois, cette définition des vecteurs unitaires ne permet pas dans le cas présent de traiter le cas de la molécule linéaire. Cependant, ce cas extrême n'intervient jamais en pratique. Pour tourner le potentiel, nous devons déterminer les éléments du tenseur des rotations. Ce tenseur de rotation apparait naturellement lorsque l'on cherche à tourner une fonction gaussienne de notre base.

$$g_\mu(A) = N_{abc} x_A^a y_A^b z_A^c \exp(-\mu r_A^2) = \sum_{\substack{ijk \\ tq \ i+j+k=l}} \mathcal{R}_{abc}^{ijk} N_{ijk} x_A^i y_A^j z_A^k \exp(-\mu r_A^2)$$

avec \mathcal{R}_{abc}^{ijk} un élément du tenseur de rotation $\overline{\mathcal{R}}$ et $l = a + b + c$, avec a , b et c correspondent aux exposants du polynôme de la fonction gaussienne donnée.

Le calcul des éléments du tenseur de rotation s'effectue simplement par récurrence, en fixant la valeurs de $\mathcal{R}_{000}^{000} = 1$, ceci signifiant qu'une onde s est invariante par rotation. On peut montrer que

$$\mathcal{R}_{abc}^{ijk} = \frac{N_{a+1bc}}{N_{abc}} \left(\frac{N_{i-1jl}}{N_{ijk}} \mathcal{R}_{abc}^{i-1jk} \omega_{11} + \frac{N_{ij-1l}}{N_{ijk}} \mathcal{R}_{abc}^{ij-1k} \omega_{12} + \frac{N_{ijl-1}}{N_{ijk}} \mathcal{R}_{abc}^{ijk-1} \omega_{13} \right) \quad (3.2.26)$$

où ω_{mn} est un élément de la matrice de rotation $\hat{\Omega}$ de rang 3. Pour initialiser la rotation, la connaissance de la matrice de rotation du repère associé à la molécule d'eau vers le repère du laboratoire est nécessaire. En tirant partie de la symétrie du système, nous pouvons décomposer la rotation de la molécule d'eau en deux rotations, c'est à dire que la matrice de rotation peut s'exprimer comme étant le produit de deux matrices de rotation.

$$\hat{\Omega} = \hat{\Omega}_2^T \times \hat{\Omega}_1$$

La première rotation consistera à amener le vecteur $\vec{u}_{z'}$ vers le vecteur \vec{u}_z du repère associé au laboratoire. Cette rotation s'effectue selon un axe de vecteur directeur unitaire $\vec{\omega}$ que l'on définit comme étant le produit vectoriel entre le vecteur unitaire \vec{u}_z et le vecteur $\vec{u}_{z'}$ exprimé dans les coordonnées du laboratoire. Ainsi, on définit la première matrice de rotation intermédiaire $\hat{\Omega}_1$ et un repère de transition.

$$\vec{u}_{x''} = \hat{\Omega}_1 \vec{u}_{x'} \quad u_{y''} = \hat{\Omega}_1 u_{y'} \quad u_{z''} = \hat{\Omega}_1 u_{z'} = u_z$$

La deuxième rotation va amener les deux vecteurs $\vec{u}_{x''}$ et $u_{y''}$ vers leurs homologues du repère du laboratoire. Cette deuxième rotation s'effectue suivant l'axe (O_z). Pour déterminer la forme des matrices de rotation intermédiaire, nous employons la forme générale définissant une matrice de rotation autour d'un axe donné.

$$\hat{\Omega} = \begin{pmatrix} c + \vec{\omega}_x^2 (1 - c) & \vec{\omega}_x \vec{\omega}_y (1 - c) - \vec{\omega}_z s & \vec{\omega}_x \vec{\omega}_z (1 - c) + \vec{\omega}_y s \\ \vec{\omega}_y \vec{\omega}_x (1 - c) + \vec{\omega}_z s & c + \vec{\omega}_y^2 (1 - c) & \vec{\omega}_y \vec{\omega}_z (1 - c) - \vec{\omega}_x s \\ \vec{\omega}_z \vec{\omega}_x (1 - c) - \vec{\omega}_y s & \vec{\omega}_z \vec{\omega}_y (1 - c) + \vec{\omega}_x s & c + \vec{\omega}_z^2 (1 - c) \end{pmatrix} \quad (3.2.27)$$

avec

$$c = \cos \theta \quad \text{et} \quad s = \sin \theta$$

où θ est l'angle entre le vecteur avant rotation et celui après rotation.

3.2.2 Potentiels de référence

Pour évaluer la précision du pseudopotentiel, nous emploierons divers modèles. Cette partie liste les différents modèles que nous emploierons par la suite et qui nous serviront de référence.

Potentiel local (Turi *et al.* .) [108, 109] Le modèle de Turi et Borgis est un modèle développé pour l'étude théorique de l'interaction électron-eau. Nous choisissons ce modèle issu de la littérature car il est assez représentatif de ce qui existe [106, 110, 112]. Ce modèle est basé sur un calcul Hartree-Fock d'une molécule d'eau comportant un électron excédentaire ($e^-(\text{H}_2\text{O})_1$). Sa résolution est effectuée dans le cadre de l'approximation de l'échange statique, où les approximations de répulsion locale et d'échange semi-classique sont employées [106, 107, 118]. La résolution de l'équation de Schrödinger de ce système, dans le cadre des approximations citées, permet de déterminer la pseudo-fonction d'onde et sa valeur propre associée à l'électron excédentaire pour la première orbitale du système. La forme fonctionnelle choisie par Turi et Borgis est une forme locale simple exprimée comme suit :

$$V_{psp}^{e^-}(r) = \sum_C \left[-\frac{q_C}{r_C} \text{erf}(A_{1,C} r_C) + \frac{B_{1,C}}{r_C} (\text{erf}(B_{2,C} r_C) - \text{erf}(B_{3,C} r_C)) \right] + V_{pol}(r) \quad (3.2.28)$$

Les charges q_C correspondent aux valeurs de charge du modèle SPC pour l'eau [119]. Les paramètres $A_{1,C}$, $B_{1,C}$, $B_{2,C}$ et $B_{3,C}$ sont des paramètres ajustables obtenus par essais-erreur sur la densité électronique de l'électron excédentaire et la valeur propre de la pseudo-fonction d'onde exacte issu de la résolution de l'équation de Schrödinger. La force de ce potentiel modèle est sa simplicité et sa rapidité de d'évaluation.

Pseudopotentiel à densité gelée (SCF ou SOCI) Avec l'objectif de définir la limite supérieure de précision du pseudopotentiel ajusté, nous définissons une version de pseudopotentiel où le potentiel généré par l'eau est directement issu de la matrice densité à 1-corps de cette dernière pour une géométrie donnée. Nous reprenons donc la forme déterminé pour le pseudopotentiel

(cf.(3.2.5)), et l'évaluation des intégrales biélectronique \widehat{J}_b et \widehat{K}_b s'effectue sur la base des éléments de la matrice densité extraite pour la molécule d'eau isolée.

$$V_{psp,\mu\nu}^{e-} = \sum_{\alpha,\beta} \left[\rho_{\alpha\beta} \left((\mu\nu|\alpha\beta) - \frac{1}{2} (\mu\alpha|\beta\nu) \right) - \Lambda S_{\mu\alpha} \rho_{\alpha\beta} S_{\beta\nu} \right] + \sum_C \left\langle \mu \left| \frac{Z_C}{r_C} \right| \nu \right\rangle + V_{\mu\nu}^{pol} \quad (3.2.29)$$

Pour cette forme de pseudopotentiel, nous pouvons employer n'importe quelle forme de densité pour l'évaluation des intégrales. Nous distinguerons par la suite les calculs effectués avec le pseudopotentiel à densité gelée selon l'origine de la matrice densité employée. Si le calcul est effectué avec une densité issue d'un calcul Hartree-Fock, nous parlerons de pseudopotentiel à densité gelée (SCF). De la même manière, pour une densité issue d'un calcul SOCI, nous référerons à ce calcul comme étant le pseudopotentiel à densité gelée (SOCI). Dans ce dernier cas, le projecteur de Pauli $\rho'_{\alpha\beta}$ est construit sur les cinq orbitales naturelles les plus occupées. La matrice densité est renormée dans ce cas de tel sorte que la trace $\sum \rho_{bb} = 10$. Chaque orbitale naturelle se voit ainsi donnée un poids égal à 2. Dans le cas de la densité SCF, le problème ne se pose pas car seules les cinq premières orbitales sont occupées.

Pseudopotentiel hybride Nous définissons une version intermédiaire au pseudopotentiel ajusté et au pseudopotentiel à densité gelée, où le terme coulombien est déterminé au travers de la matrice densité extraite pour l'eau, et le terme d'échange est calculé par projection de la matrice d'échange extraite. Cette version du pseudopotentiel servira essentiellement à définir la précision du potentiel coulombien généré par la densité ajustée d'une part, et l'erreur effectuée avec le terme d'échange projeté. La forme de ce pseudopotentiel est définie comme suit :

$$V_{psp,\mu\nu}^{e-} = V_{\mu\nu}^{nl} + \sum_{\alpha,\beta} \rho_{\alpha\beta} (\mu\nu|\alpha\beta) - \sum_C \left\langle \mu \left| \frac{Z_C}{R_C} \right| \nu \right\rangle + V_{\mu\nu}^{pol} \quad (3.2.30)$$

où \widehat{V}_{nl} est le terme non-local défini par l'équation 3.2.18.

A titre d'illustration, nous comparons l'allure des potentiels vus par une charge gaussienne ayant un exposant de 25 ua, traversant l'axe de symétrie d'une molécule d'eau à l'équilibre dans la figure 3.3.

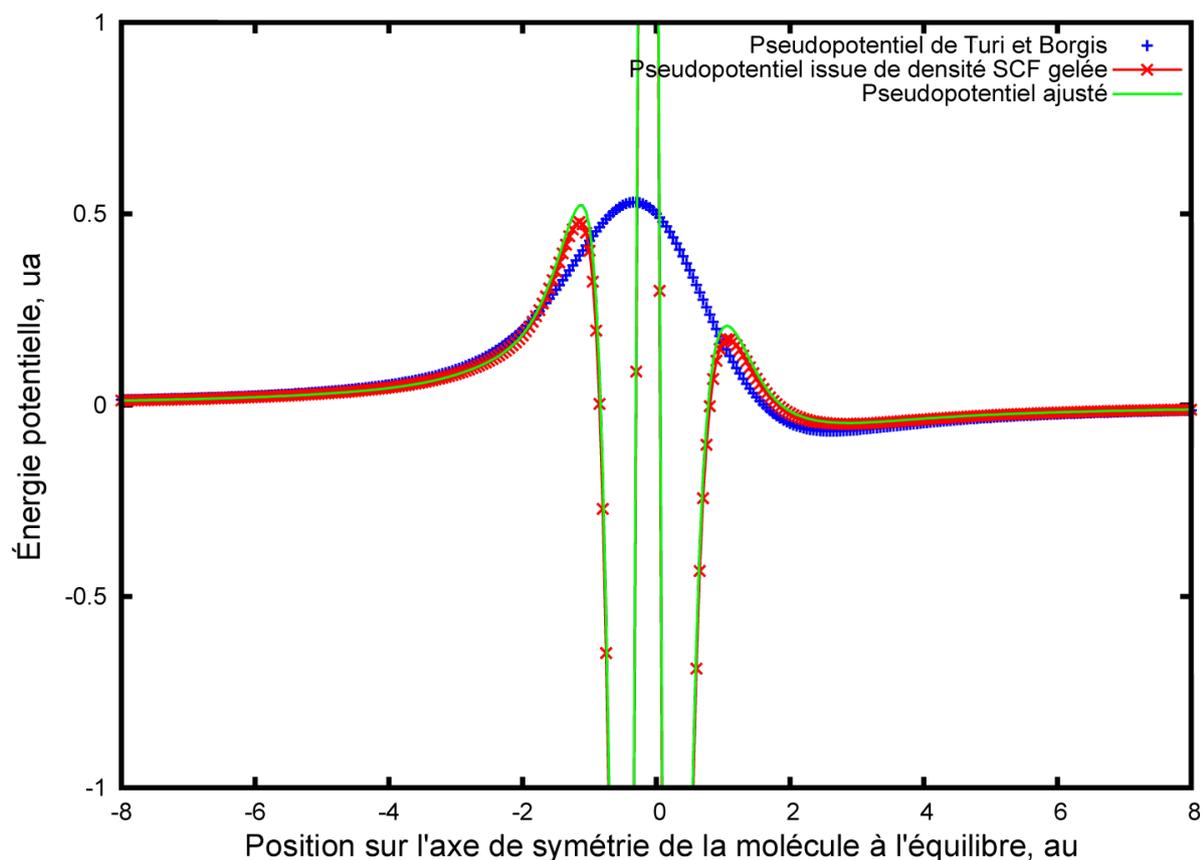


FIGURE 3.3 – Coupe de potentiel pour une charge d'onde S, d'exposant 25 ua.

A la différence du potentiel local, le pseudopotentiel permet à la charge de pénétrer la densité électronique de l'eau et ne repousse pas toutes les ondes. Ainsi, on laisse la possibilité aux électrons de venir se localiser plus au cœur de l'oxygène. Aussi, nous constatons que le puits est moins attractif et que la partie répulsive est un peu plus raide que ce qui est obtenu avec le potentiel de Turi et Borgis.

3.3 Structure électronique du soluté

Pour réaliser des calculs avec le pseudopotentiel développé pour l'eau (cf. section 3.2) et pour différents solutés, il nous faut résoudre numériquement l'équation de Schrödinger pour l'hamiltonien 3.1.1. L'intégration du pseudopotentiel à un logiciel de chimie quantique nous semblant compliqué sans une collaboration étroite avec les auteurs de ce type de programme, nous avons développé notre propre code informatique de calcul de structure électronique. Les avantages de cette manière de travailler résident dans la souplesse d'utilisation, le codage des forces numériques et la possibilité de facilement paralléliser le calcul. De plus, ceci nous garantit la maîtrise du calcul car tout n'est pas dit dans la littérature, et les problèmes de convergences demandent surtout du savoir-faire. Ce travail de développement numérique, algorithmique et informatique ne constitue pas le cœur de mon travail de thèse et il est présenté ici de manière succincte, pour être complet et pour bien mettre en évidence les possibilités et les limites des calculs réalisés dans ce manuscrit. Les développements réalisés pour les calculs de structures électronique sont limités aux trois type de calcul qui vont nous être utiles : calcul Hartree-Fock restreint (Restricted Hartree-Fock en anglais : RHF), calcul de champ auto-cohérent dans l'espace actif complet (Complete Active Space Self-Consistent Field en anglais : CASSCF) et interaction de configuration (IC). Chaque type de calcul est décrit dans les sections qui suivent, avec les méthodes numériques que nous avons utilisées. Nous n'employons pas la théorie de la fonctionnelle de la densité (en anglais, Density

Functional Theory : DFT) dans nos méthodes numériques car nous nous intéresserons à l'étude d'états excités ou dégénérés, pour lesquels ce type de calcul n'est pas le plus adapté.

Ces calculs sont réalisés à l'aide d'une base d'orbitales gaussiennes cartésiennes. Tous les calculs d'intégrales à 1-corps sont développés localement [120, 121]. L'évaluation des intégrales bi-électroniques s'effectue à l'aide de la bibliothèque Libint [122, 123]. La contraction des différentes intégrales est aussi développée localement.

3.3.1 Calcul RHF

Le calcul RHF consiste à faire approcher la fonction d'onde du système à l'aide d'un déterminant de Slater unique pour lequel les orbitales de spin $\pm\frac{1}{2}$ sont identiques [115]. C'est le point de départ le plus couramment utilisé pour les calculs en fonction d'onde. Dans notre cas, ce calcul nous sert à initialiser le CASSCF au pas de temps zéro.

La résolution de l'équation de Schrödinger se ramène dans ce cas à une optimisation des orbitales moléculaires dans la base servant à décrire le système. Cette optimisation des orbitales s'effectue au travers d'un processus auto-cohérent, où un jeu d'orbitales moléculaires effectif sert à démarrer le calcul. Le calcul est initié en diagonalisant l'hamiltonien à 1-corps ou à partir de la densité RHF précédente si elle existe. Nous combinons trois méthodes pour faire converger le calcul. Les premiers pas sont convergés avec la méthode décrite par Karlström [124] et Schlegel *et al.* [125]. Si l'énergie n'est pas abaissée durant le processus, nous réalisons une itération avec une méthode de décalage de niveau (level shift en anglais). Ceci revient à limiter le déplacement dans l'espace des coefficients des orbitales moléculaires de manière à se trouver dans le domaine de convergence de l'algorithme. En pratique, on ajoute simplement une constante à l'énergie des orbitales. La convergence perd en rapidité mais est plus sûre. Ces deux méthodes sont utilisées au début du calcul RHF, tant que la variation de la norme de la matrice densité est importante. Dès que cette variation devient inférieure à un seuil prédéterminé, nous changeons d'algorithme pour employer la méthode BFGS [116, 126]. Cette méthode est extrêmement efficace dès que l'on atteint la région de l'espace des paramètres où l'hypersurface $E(\vec{x})$ a une courbure positive. Le vecteur \vec{x} correspond aux coefficients des orbitales moléculaires dans la base choisie. L'optimisation des orbitales s'effectue par une opération de rotation dans l'espace des coefficients définissant les orbitales moléculaires occupées et virtuelles [127]. La méthode BFGS est basée sur le calcul du gradient $\partial_{x_i} E$ et sur la construction itérative d'une approximation du Hessien $\partial_{x_i x_i}^2 E$ corrigé à chaque itération. Elle est initialisée avec une approximation diagonale du Hessien [127].

L'algorithme est arrêté lorsque la norme de la matrice densité varie de moins de 10^{-6} ua. Dans tous les cas observés, l'énergie est convergée à la précision machine, *i.e.* $\sim 10^{-13}$ ua.

3.3.2 Calcul CASSCF

Le calcul CASSCF est un cas particulier des calculs de champ multi-configurationnel auto-cohérent (en anglais, Multi-Configurational Self-Consistent Field : MCSCF). À l'inverse du calcul RHF, c'est un calcul multiconfigurationnel. Il permet de traiter formellement correctement les interactions entre atomes à couche ouverte, les problèmes de dissociations et les problèmes d'état excités et de dégénérescence. C'est donc une méthode de choix pour l'étude des propriétés des états à transfert de charge vers le solvant (CTTS) des anions en solution. Les calculs réalisés dans ce manuscrit sont pour la plupart des systèmes, des calculs multi-états pour lesquels on cherche le meilleur jeu d'orbitales pour plusieurs états propres de l'hamiltonien. Le principe du calcul multi-état est décrit dans l'article de Rudenberg [96]. Il est important de noter que le choix de la pondération des états conditionne le résultat obtenu. Cette dépendance s'estompe progressivement lorsqu'on augmente la taille de l'espace actif.

Les calculs MCSCF nécessitent un calcul d'IC, décrit dans la section 3.3.3, combinés à

l'optimisation des orbitales. On a donc deux jeux de coefficients à optimiser : les coefficients des configurations \vec{c} et les coefficients des orbitales \vec{x} . La minimisation est soumise à des contraintes de normalisation, et on travaille, comme pour la méthode RHF, avec les paramètres décrivant les rotations des orbitales. Par un jeu de coefficient \vec{c} , on détermine le gradient de l'énergie $\partial_{x_i} E$ et le hessien $\partial_{x_i x_i}^2 E$. Parmi les méthodes proposées dans la littérature, nous en avons essentiellement retenu deux. La première méthode correspond à la méthode du Hessien augmenté (Augmented Hessian) [128, 129]. Elle est relativement coûteuse mais permet généralement de démarrer le calcul et de converger vers une solution stable. La seconde méthode est la méthode BFGS, qui tout comme pour le calcul RHF, est très efficace dès que le Hessien est suffisamment bien conditionné. Dans tout nos calculs, la convergence est considérée comme atteinte lorsque les composante du gradient $\frac{\partial E}{\partial x_i}$ sont toutes inférieure à 10^{-8} ua. C'est un critère très sévère, et l'énergie est convergée à la précision machine bien avant d'atteindre ce critère. Ceci nous permet de calculer des forces par différence finie de manière fiable. Le coût du calcul est dans notre situation essentiellement conditionné par la transformée moléculaire des intégrales biélectroniques pour le calcul du gradient et du Hessien.

Pour chaque nouveau jeu d'orbitales obtenu, une nouvelle diagonalisation de l'hamiltonien est réalisée. Pour notre étude, le nombre de configuration est limité, et la diagonalisation permettant d'obtenir les \vec{c} est rapide. On peut refaire la diagonalisation autant de fois que nécessaire. Les diagonalisations sont effectuées à l'aide de la méthode de Davidson [130–133].

3.3.3 Interaction de configuration

Pour nos calculs CASSCF et pour un certain nombre de test, nous avons besoin de réaliser un calcul d'interaction de configuration. Notre but n'est pas de réaliser des IC très étendues et l'hamiltonien est stocké dans la mémoire de l'ordinateur, ce qui simplifie l'algorithme de diagonalisation.

Nous travaillons dans un espace de configurations adaptées en spin. La génération des configurations est largement inspirée de la méthode d'approche graphique du groupe symétrique (en anglais, symmetric group graphical approach : SGGA) présenté dans l'article de Duch et Karwowski [134, 135]. Les configurations sont générées en parcourant les chemins d'un graphe où le nombre cumulé d'électrons est placé en abscisse et l'indice des orbitales en ordonnée. Chaque chemin de ce graphe définit un nombre d'occupation pour chaque orbitale, et défini ainsi un groupe de configuration ayant en commun des orbitales doublement occupées et des orbitales simplement occupées dont le spin peut être $\pm \frac{1}{2}$. On associe également à ce groupe de configuration un ensemble de déterminants de Slater et on génère la matrice de passage des déterminants aux configurations. Cette matrice ne dépend que du nombre de couches ouvertes et du spin. Le nombre de telles matrices nécessaire est donc très limité. Le programme ne considère que des configurations telles que $M_S = S$, ce qui simplifie l'algorithme. Le signe dépend de l'ordre des couches ouvertes et est obtenu séparément en calculant l'hamiltonien. Le calcul des matrices de passage déterminants-configuration est réalisé en suivant l'article de Duch [136].

Le calcul des éléments de matrice de l'hamiltonien dans la base des configurations est ainsi réalisé à partir des éléments de matrice entre déterminants de Slater, qui sont simples à calculer pour un déterminant décrit comme une liste de spin-orbitales. L'algorithme utilisé à l'heure actuelle dans le code parcourt les indices des groupes de configurations, ce qui est peu efficace, mais simple à coder et à tester, et donc fiable. À l'avenir cet algorithme sera remplacé par un algorithme basé sur la donnée des éléments de matrice, avec une indexation des configurations adaptées, de manière à réaliser de IC plus étendues comme c'est le cas dans les logiciels de chimie.

Le code développé a été testé par comparaison avec le logiciel MOLCAS [93, 94] dans un certain nombre de cas simples, en particulier pour des atomes à couche ouverte (carbone, azote et oxygène) dans différents états de spin. Dans sa version actuelle, le code permet de générer des fonctions

d'onde construites comme celle d'un RAS, avec des orbitales inactives, un espace d'orbitale où un nombre prédéfini de trou n_{h_1} est distribué parmi des orbitales doublement occupées (RAS1), un espace où le nombre d'occupation est quelconques (RAS2) et enfin un espace d'orbitales où un nombre $n_{e_3^-}$ d'électrons est distribué parmi des orbitales vides (RAS3). La génération des configurations est toujours beaucoup plus rapide que le remplissage de l'hamiltonien.

3.4 Champs de force polarisable pour l'eau

De très nombreux modèles de champs de force ont été développés pour l'eau [137–139]. Nous en citons ici que quelques un. Nous traitons le cluster d'eau au travers du modèle TTM3-f [92], un modèle de champ de force polarisable pour l'eau. Nous avons fait le choix d'un tel modèle pour l'eau car il ne nécessite pas une description explicite de l'électron et ne dépend que des coordonnées nucléaires de la molécule d'eau considérée. Ce modèle est une application du modèle de Thole [140, 141], appliqué à l'eau. Il a été bâti avec l'idée que l'interaction entre molécules d'eau peut être fidèlement reproduite en ne tenant compte que des effets d'interaction à deux corps entre molécules d'eau, et les interactions à trois corps pour les interactions internes à la molécule d'eau. L'énergie interne est décrite via la surface d'énergie potentielle de Partridge et Schwenke [142]. Quant aux interactions intermoléculaires à deux corps, elles sont décrites au travers de charges partielles découlant des surfaces de moment dipolaire pour l'eau de Partridge et Schwenke. La valeur de ces charges est à la base de la paramétrisation du modèle TTM3-f. Enfin, la polarisation des molécules d'eau est aussi pris en compte et est traitée via la polarisation d'un centre M unique dont la position dépend de la géométrie de l'eau. La position du centre M est déterminée de la façon suivante :

$$\vec{R}_M = \vec{R}_O + \frac{\gamma}{2} (\vec{R}_{OH_1} + \vec{R}_{OH_2})$$

où γ est un paramètre ajusté [92]. La charge effective portée par chacun des centres est paramétrée de sorte à reproduire les propriétés multipolaires de l'eau. Le centre M porte la charge de l'oxygène dans la paramétrisation. La forme fonctionnelle des ces charges effectives du modèle TTM3-f est décrite ci-dessous.

$$\begin{aligned} \tilde{q}_{H_1} &= \tilde{q}^{H_1} - \frac{\gamma}{2(1-\gamma)} \tilde{q}^O \\ \tilde{q}_M &= \tilde{q}_O = -\tilde{q}^{H_1} - \tilde{q}^{H_2} \end{aligned}$$

avec \tilde{q}^H et \tilde{q}^O , des charges effectives pour l'oxygène et l'hydrogène respectivement. Ces charges effectives s'expriment en fonction des charges effectives q^H et q^O de Partridge et Schwenke comme suit :

$$\begin{aligned} \tilde{q}^{H_1} &= q^{H_1} + d_r (r_{OH_1} - r_e) + d_\theta (\theta - \theta_e) \\ \tilde{q}^O &= -\tilde{q}^{H_1} - \tilde{q}^{H_2} \end{aligned}$$

où d_r et d_θ sont des paramètres d'ajustement, et r_e et θ_e correspondent aux longueurs OH et angle HOH d'équilibre. Une fois connue l'expression des charges de notre molécule d'eau, nous calculons le potentiel d'interaction électrostatique à l'aide de la méthode de Thole [140]. L'interaction entre charge et dipôle est dans ce cas traitée au travers d'une densité effective de la forme suivante :

$$\begin{aligned} \rho(\vec{r}) &= \frac{1}{\tilde{A}^3} \frac{3\tilde{a}_s}{4\pi} \exp\left(-a_s \left(\frac{r}{\tilde{A}}\right)^3\right) \\ \text{où } \tilde{A} &= (a_i a_j)^{\frac{1}{6}} \end{aligned}$$

Avec a_i , les polarisabilités atomiques des atomes de la molécule d'eau et a_s , un paramètre définissant la largeur de la densité.

L'interaction de van der Waals et la répulsion entre les atomes d'oxygène sont aussi prises en compte et s'expriment au travers d'un potentiel de Buckingham exponentiel-6, comme suit :

$$V_{\text{vdW}}(\vec{r}) = \frac{\epsilon}{1 - 6/\lambda} \left(\frac{6}{\lambda} \exp\left(\lambda \left(1 - \frac{r}{\sigma}\right)\right) - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right)$$

où ϵ , λ et σ sont des paramètres ajustables dont les valeurs sont données dans le tableau 1 de l'article concernant le modèle TTM3-f [92]. On peut noter que ce potentiel diverge en $r = 0$. En pratique, il est coupé à son premier maximum de manière à éliminer cette divergence [143].

Le calcul de la polarisabilité se fait de façon classique, c'est à dire que :

$$V_{\text{pol}}(\vec{r}) = \frac{1}{2} \alpha E^2(\vec{r})$$

où α est la polarisabilité du centre M. Le champ électrique ressenti au centre M se calcule à partir des charges ponctuelles du modèle TTM3-f pour chaque centre atomique des molécules d'eau. Pour éviter le problème de la singularité du champ lorsque la distance tend vers 0, nous ajoutons à l'expression une fonction de coupure.

$$\vec{E}_M = \sum_{A=1}^{N_{\text{atome}}} \frac{\tilde{q}^A}{r_{AM}^3} \left(1 - e^{-\gamma r_{AM}^2}\right) \vec{r}_{AM}$$

Le champ généré par l'agrégat est également pris en compte. Les détails sont donnés dans la section 3.2.1.d.

Chapitre 4

Validation du modèle

Dans ce chapitre, nous discuterons des résultats obtenus lors des tests effectués pour vérifier la robustesse du modèle et de ses limites. Pour cela, nous procéderons à des calculs de géométries et de structures électroniques pour des agrégats d'eau négativement chargés. Puis nous vérifierons la transférabilité du modèle pour différents solutés en interaction avec une, deux ou trois molécules d'eau. Nous examinerons enfin de manière détaillée la sensibilité des résultats au niveau de modélisation pour les systèmes qui nous intéressent, *i.e.* $F^-(H_2O)_1$ et $OH^-(H_2O)_1$.

4.1 Agrégat d'eau anionique : $(H_2O)_n^-$

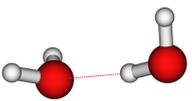
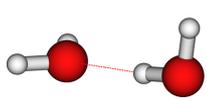
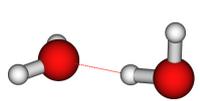
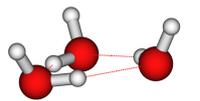
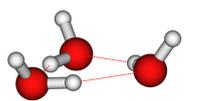
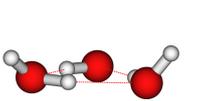
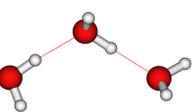
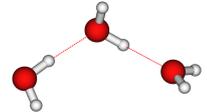
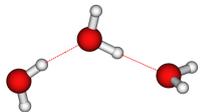
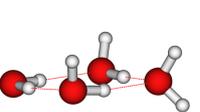
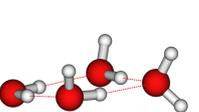
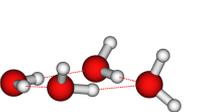
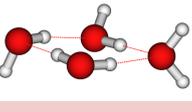
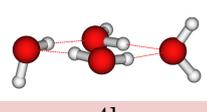
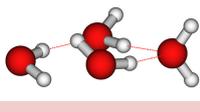
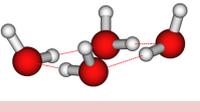
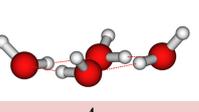
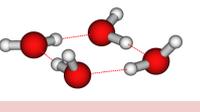
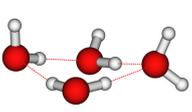
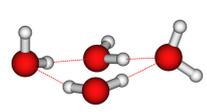
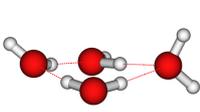
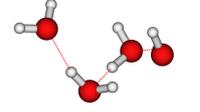
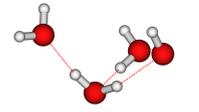
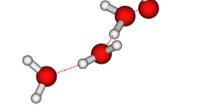
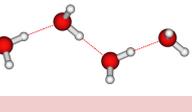
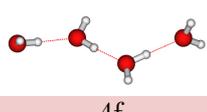
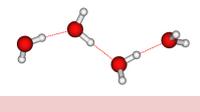
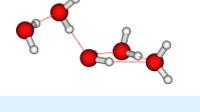
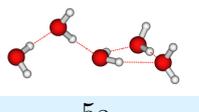
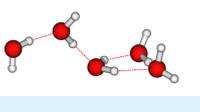
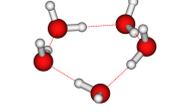
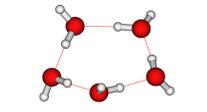
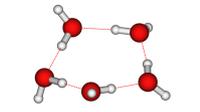
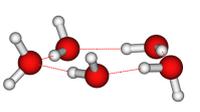
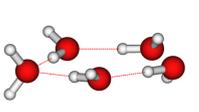
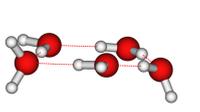
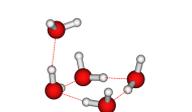
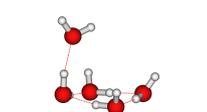
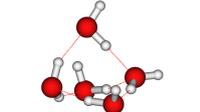
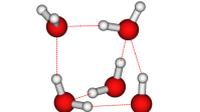
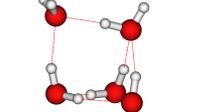
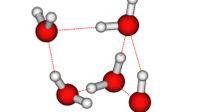
4.1.1 Démarche des tests sur $(H_2O)_n^-$.

La modélisation de l'électron solvaté représente une étape importante dans la validation du modèle. En effet, cette étape va permettre de tester la validité du pseudopotentiel en présence d'une seule charge, *i.e.* dans le cas le plus simple où tous les aspects multielectronique et le niveau de description du soluté n'ont pas d'influence. De plus, ce système représente un test relativement contraignant car l'électron est très délocalisé dans l'agrégat d'eau, au contraire de la charge électronique des solutés testés en section 4.3. L'électron se lie aux hydrogènes libres n'effectuant pas de liaison avec d'autres molécules d'eau du fait de la charge partielle positive portée par les hydrogènes de la molécule d'eau. La liaison sera d'ailleurs plus favorable dans le cas où une molécule d'eau a ses deux hydrogènes libres [81, 105]. De ce fait, il y a une compétition entre les molécules d'eau qui tendent à maximiser le nombre de liaisons hydrogène entre elles et la présence de l'électron qui cherche à libérer un hydrogène sur lequel se fixer. Dans les cas où le dipôle de l'agrégat est petit, voir tend vers zéro, les forces de dispersion vont lier faiblement l'électron. Ainsi, l'étude de ce système va permettre de vérifier les propriétés électrostatiques et les effets de dispersion de notre modèle. Nous comparerons nos résultats à ceux obtenus par Herbert *et al.* [105] dans leurs calculs *ab-initio* sur les agrégats d'eau négativement chargés. Nous testerons également la précision de notre pseudopotentiel avec le modèle de Turi et Borgis [109], le modèle sur l'électron solvaté le plus utilisé.

Du point de vue de la démarche, nous prenons comme référence les géométries obtenues par Herbert *et al.* [105]. Ses géométries ont été déterminées au moyen de calcul de DFT(B3LYP) avec une base 6-31++G* augmentée de deux fonctions diffuses sur les hydrogènes de chacune des molécules d'eau. L'énergie de détachement verticale (EDV) de référence de l'électron excédentaire a ensuite été déterminée en calculant l'énergie pour chacune de ces géométries à l'aide d'un calcul CCSD(T), avec la base précédente. Pour déterminer les EDV avec le pseudopotentiel ou le modèle de Turi et Borgis [109], nous prenons comme point de départ les géométries de références de

Herbert *et al.* que nous relaxons avec le modèle que l'on veut tester. La base que nous employons est une base aug-cc-pVDZ modifiée avec trois fonctions diffuses additionnelles sur les hydrogènes de l'eau. La gamme des exposants utilisés est comparable à celle utilisé par Herbert *et al.* [105]. L'énergie de détachement verticale de l'électron est directement obtenue par diagonalisation, pour ce type de système à 1 électron.

4.1.2 Concordance géométrique du modèle.

Référence	Pseudopotentiel	Turi & Borgis	Référence	Pseudopotentiel	Turi & Borgis
					
	2a			3a	
					
	3b			4a	
					
	4b			4c	
					
	4d			4e	
					
	4f			5a	
					
	5b			5c	
					
	5d			5e	

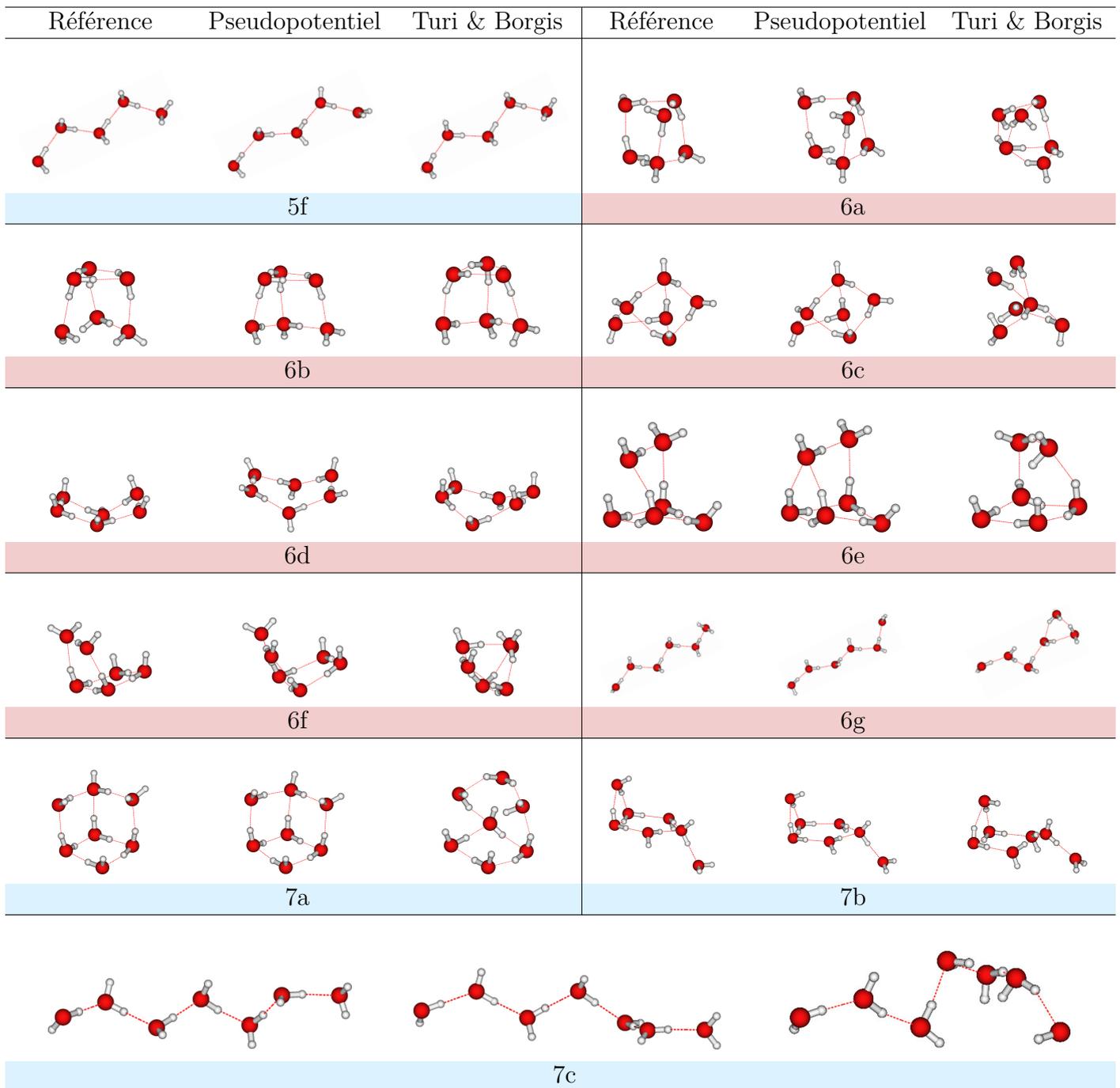


FIGURE 4.1 – Comparaison entre structure relaxée *ab-initio*, structure relaxée avec le pseudopotentiel et structure relaxée avec le modèle de Turi & Borgis pour $e^-(\text{H}_2\text{O})_n$

En observant les géométries de référence, nous pouvons distinguer quatre catégories de géométries. Les premières sont les géométries linéaires où l'agrégat forme une chaîne de molécules d'eau. Dans ce type de géométrie, l'alignement des molécules engendre un fort dipôle qui va permettre à l'électron de se lier au système. Les systèmes 2a, 3b, 4f, 5f, 6g et 7c sont des géométries appartenant à cette catégorie. Nous observons aussi des géométries où les molécules d'eau s'organisent pour former un anneau. Dans ce cas chaque molécule d'eau laisse un bras OH libre, l'autre bras OH servant à faire la liaison avec une autre molécule d'eau. Ce type de système présente une faible valeur de dipôle pour un nombre de molécule d'eau donné, si l'on se réfère à l'article de Herbert [105]. Ces systèmes sont délicats à modéliser de par la compétition entre la manière dont les molécules se lient entre elles et leur interaction avec l'électron excédentaire est subtile. Les systèmes appartenant à cette catégories sont les systèmes 3a, 4c, 5b et 6d. Nous avons aussi la catégorie où l'on trouve au moins une molécule d'eau ayant ses deux hydrogènes libres sur lequel l'électron va venir s'attacher. Nous en référerons à travers la dénomination de motif double accep-

teur : AA (cf. section 2.3.1). Les structures 4a, 4b, 4d, 4e, 5a, 5d, 5e, 6b, 6f et 7b appartiennent à cette catégorie. Enfin, nous avons les géométries où les molécules ne laissent qu'un seul de leurs hydrogènes libre. Ces structures sont un peu la généralisation des structures à anneau dans l'espace. Dans ce genre de structures, on a toujours au moins une molécule d'eau ayant un bras OH libre sur lequel l'électron excédentaire peut venir se fixer. Nous parlerons de structure avec motif à branche acceptrice. Les systèmes 6a, 6c, 6f et 7a sont de cette catégorie.

De façon globale, nous constatons que les géométries sont bien reproduites par notre modèle à l'exception des isomères 5c et 6b). De plus, plus l'isomère est gros, plus le modèle tend à être plus fidèle à la structure de départ. Enfin le modèle reproduit mieux les géométries et nous sommes plus précis dans la description des structures que le modèle de Turi & Borgis. Ceci vient de la nature même du modèle que nous avons développé. Le modèle de Turi & Borgis est un modèle local. Ainsi, quelque soit la forme de l'orbitale de l'électron excédentaire, ce dernier sera repoussé de la même façon. Dans notre pseudopotentiel, le fait de projeter les orbitales externes à l'eau sur ses orbitales occupées influe sur la manière dont l'électron excédentaire est repoussé. Selon l'orbitale considéré, l'électron excédentaire est autorisé à aller plus ou moins profondément dans la densité électronique de l'eau. Concernant la structure des isomères 6a, 6b, 6c, 6e, 6f et 6g obtenue avec le modèle de Turi & Borgis, les géométries obtenues diffèrent énormément des géométries de départ mais restent physiquement probables. Une telle différence dans les géométries obtenues peut s'expliquer en partie par le fait que l'on n'a pas de barrière stabilisant les géométries d'où nous sommes partis. Enfin, la différence avec les géométries obtenues avec le pseudopotentiel pour les géométries 5c et 6b s'explique par la compétition entre l'interaction de l'électron et la description faite des molécules d'eau. Pour l'isomère 5c, il se peut que le modèle TTM3-f ne décrive pas correctement ce cas particulier d'où l'orientation étrange entre les deux molécules d'eau à droite dans la figure 5c. Quant à l'isomère 6b, il se trouve que du point de vue du modèle TTM3-f, il est plus favorable d'effectuer la liaison entre les trois molécules d'eau ayant leurs deux hydrogènes libres que de laisser l'électron se lier à autant de sites potentiels.

En analysant plus finement les géométries obtenues par catégorie, nous constatons que les géométries en branches sont les géométries les mieux reproduites par le modèle. Seules quelques variations sur les distances d'équilibre sont à noter. Ensuite, concernant les géométries ayant le motif AA avec le pseudopotentiel, nous constatons que l'on tend à tourner légèrement la molécule d'eau ayant ses deux hydrogènes libre. De plus, lorsque que l'on se place dans une géométrie où l'on forme un cycle, avec une molécule ayant en plus un hydrogène de libre, on constate que le modèle à tendance à ouvrir l'angle par rapport au plan du cycle. Avec le modèle de Turi & Borgis, ces géométries peuvent être reproduites avec les même problèmes que pour le pseudopotentiel en un peu plus exacerbé, ou bien obtenir des géométries différentes (4b, 5d, 6e et 6f), du fait de la non présence d'une barrière stabilisant la structure de départ. Pour ce qui est des géométries à anneau, il ressort que l'on a tendance, aussi bien avec le pseudopotentiel qu'avec le modèle de Turi & Borgis, à aplanir la structure et voir, orienter certains hydrogènes dans le sens opposé de l'ensemble des hydrogènes. La différence entre le pseudopotentiel et le modèle de Turi & Borgis repose sur l'effet d'aplanissement des structures, qui est plus important avec ce dernier. Enfin, pour les systèmes organisés comme une chaîne, nous observons une réorientation des molécules d'eau dans la chaîne avec le pseudopotentiel. Cette rotation est plus importante sur les bords de la chaîne. Nous effectuons la même observation avec le modèle de Turi & Borgis jusqu'à six molécules d'eau, où la structure en chaîne n'est plus stable.

4.1.3 Concordance énergétique.

Après cette étude sur la capacité du pseudopotentiel à reproduire les géométries attendues pour l'électron, nous allons étudier l'accord entre les EDV de l'électron excédentaire **dans les**

géométries obtenues. Les résultats sont regroupés par catégorie dans la figure 4.2.

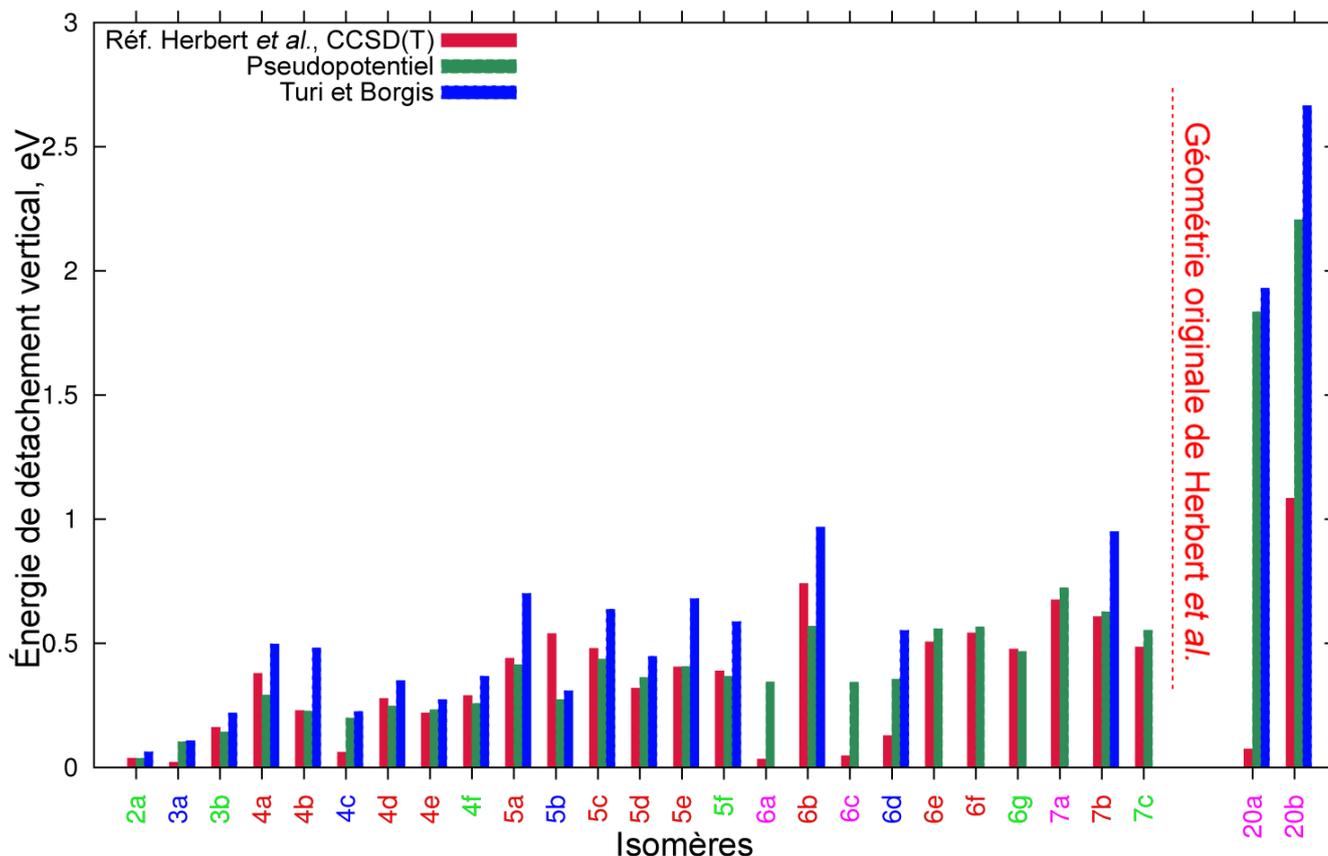


FIGURE 4.2 – Diagrammes des EDV pour l’électron excédentaire. Le calcul des énergies pour les agrégats à 20 molécules d’eau est effectué sur les géométries de Herbert sans relaxation additionnelle. Les isomères notés en rouge correspondent à des isomères ayant le motif AA. Les isomères notés en vert correspondent à des structures ayant le motif de chaîne. Les isomères notés en bleu correspondent à des structures ayant un motif d’anneau. Et enfin, les isomères notés en magenta correspondent aux isomères ayant un motif de branche acceptrice.

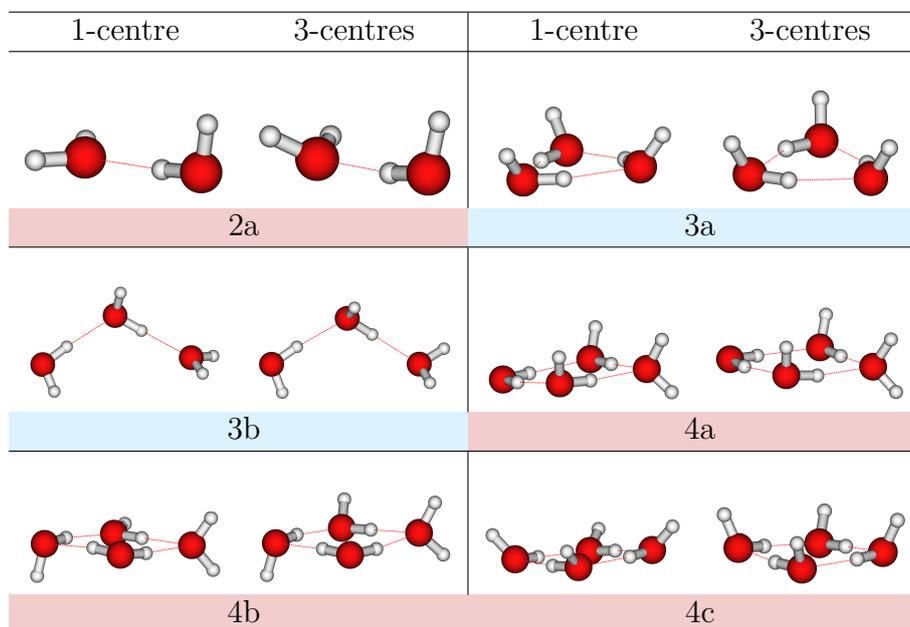
Nous constatons que jusqu’à sept molécules d’eau, le pseudopotentiel respecte la tendance énergétique des calculs de Herbert *et al.* [105], sauf pour les systèmes à anneau et les isomères 6a et 6c. D’après l’article de Herbert, ces isomères ont un faible dipôle pour des agrégats de tailles similaires et donc l’électron est lié au cluster essentiellement via des forces de dispersion. Ceci se traduit pour l’électron par une EDV faible (environ quelque dizaine de meV) or le pseudopotentiel surestime fortement ces énergies (~ 100 meV).

Analyse Pour tenter de comprendre la cause d’une telle différence, nous avons repris l’isomère 3a et nous avons relaxé le système avec le potentiel à densité SCF, afin de déterminer si l’erreur sur le fit est à l’origine de cette surestimation. Il se trouve que nous obtenons une géométrie très similaire à celle obtenue avec le pseudopotentiel, et nous avons obtenu une énergie de 100,8 meV avec le potentiel à densité SCF (contre 103,7 meV avec le pseudopotentiel). Le fait d’utiliser la densité SCF vraie de l’eau réduit ainsi faiblement l’EDV. Le fit de la densité n’est pas à mettre en cause dans le cas présent. Nous avons ensuite supposé que ce problème de surestimation de l’énergie provenait de la nature de la densité employée. Une densité Hartree-Fock a tendance à surestimer le dipôle de l’eau. Nous avons donc déterminé l’énergie nécessaire pour enlever l’électron avec une densité MRCI, pour la géométrie déterminée avec la densité SCF, en supposant que l’effet géométrique doit être faible. Encore une fois, nous abaissons l’énergie, mais de façon marginale. Nous obtenons une énergie de 97.9 meV, ce qui est encore bien loin des 20,9 meV estimé. De plus, au lieu d’observer normalement un seul état lié, comme ce qui est observé avec un calcul

ab-initio, nous en obtenons plusieurs et ceci quelque soit la paramétrisation du pseudopotentiel. Par exemple, dans le cas de l'isomère $e^-(\text{H}_2\text{O})_{3,a}$, nous devrions avoir qu'un seul état lié or nous en trouvons trois avec notre modèle. Ceci indique que le problème ne réside pas tant dans le pseudopotentiel et sa paramétrisation, mais plutôt dans la manière dont on traite la polarisation. Dans les d'agrégats d'eau négativement chargés, l'électron excédentaire se lie principalement via l'interaction charge dipôle, et par la polarisation des molécules d'eau. Or dans les cas faiblement liés, l'énergie de polarisation semble être surestimée. Et celle-ci est d'autant plus importante dans les cas où l'agrégat d'eau est gros. L'hypothèse que nous avons fait est que la polarisabilité en un centre est trop attractive et nous manquons d'anisotropie dans notre description. Si nous voulons tenir compte de la réorganisation du nuage électronique à courte distance, nous devons passer à une description à trois centres. Pour terminer l'analyse de l'énergie, notons que le potentiel de Turi & Borgis surestime l'énergie de liaison entre l'électron et l'agrégat d'eau, malgré des géométries dans l'ensemble correcte.

4.2 Effet de la polarisabilité dans la description de $(\text{H}_2\text{O})_n^-$.

Nous vérifions maintenant notre hypothèse sur la manière de décrire la polarisation. Le fait de passer d'une description de la polarisabilité à un puis à trois centres reste raisonnable numériquement parlant, et ne nécessite pas beaucoup d'effort de développement numérique. L'avantage d'une description à trois centres est le rétablissement d'une partie de la polarisabilité quadrupolaire non prises en compte avec un seul centre. En cela, notre description physique de la polarisabilité est meilleure. Nous testons l'approche à trois centres polarisables en relaxant les structures obtenues par Herbert pour les agrégats d'eau négativement chargé, pour des tailles allant de 2 à 4 molécules d'eau. Une fois relaxé, nous déterminons l'EDV correspondant à ces structures avec le modèle.



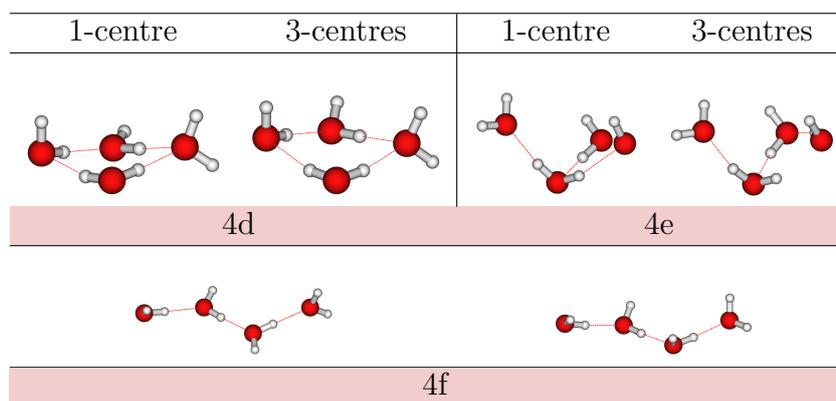


FIGURE 4.3 – Comparaison entre géométries avec un seul centre polarisable M, et les géométries avec trois centres polarisable.

Nous constatons que d'un point de vue géométrique, l'usage d'un ou trois centres polarisables affecte peu l'allure géométrique des isomères des agrégats d'eau négativement chargés. L'orientation de certains bras OH accueillant l'électron excédentaire est un peu meilleure avec trois centres. La différence la plus significative observée entre les deux approches se situe sur le plan énergétique.

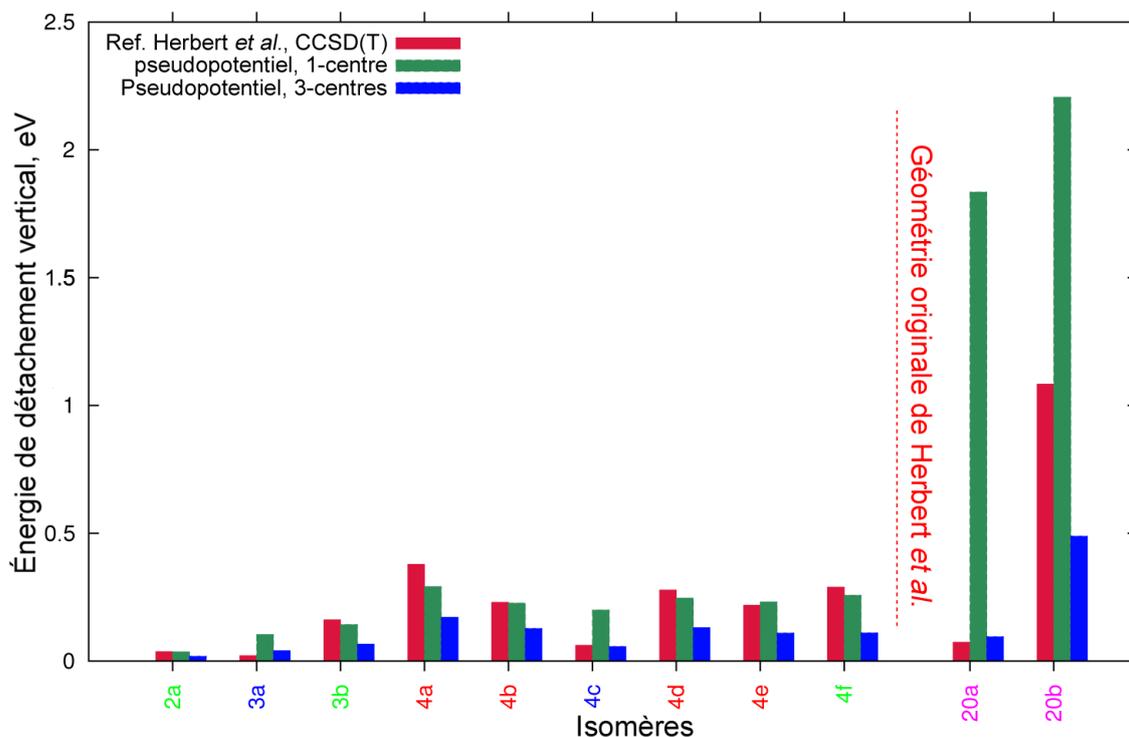


FIGURE 4.4 – Comparaison des EDV obtenu avec la paramétrisation à trois centres polarisable et à un seul centre polarisable, par rapport aux calculs de Herbert. Les isomères notés en rouge correspondent à des isomères ayant le motif AA. Les isomère notés en vert correspondent à des structures ayant le motif de chaîne. Les isomères notés en bleu correspondent à des structures ayant un motif d'anneau. Et enfin, les isomères noté en magenta correspondent aux isomères ayant un motif de branche acceptrice.

Sur la figure 4.4, il apparait que l'EDV est sous-estimée dans la plupart des cas avec la paramétrisation à 3 centres. En ce qui concerne les géométries où l'électron est supposé être faiblement lié, en revanche, la paramétrisation semble plus adaptée, tout particulièrement pour les structures à 20 molécules d'eau, où l'on passe par exemple pour l'isomère 20a de 1835,0 meV à 95.0 meV contre 73,9 meV d'après le calcul de Herbert. Bien que plus réaliste sur les grosses structures et sur les systèmes faiblement liée, notre description de la polarisation est elle vraiment meilleure ?

Physiquement oui car la paramétrisation à trois centres restaure un peu de polarisabilité quadrupolaire. En réalité, le problème ne se situe pas tant sur la forme pour décrire la polarisabilité mais plutôt sur la manière dont on coupe l’interaction, et sur la façon dont on repousse l’électron excédentaire. Dans la façon dont on a fixé les rayons de coupure des champs de polarisations (cf. eq 3.2.21), nous avons cherché à coller du mieux possible aux EDV déterminées par Herbert, tout en étant le plus proche des géométries qu’il a pu déterminer. Or jouer sur ce paramètre affecte peu la distance à laquelle l’électron est repoussé par la répulsion de Pauli. En diminuant ce rayon, nous permettons à l’électron de s’approcher un peu plus en moyenne tout en approfondissant de façon trop importante le puits de potentiel. Ceci est visible dans le cas de soluté multi-électronique où, dans un cas comme F^- , la distance d’équilibre est un peu plus importante que dans le calcul de référence *ab-initio*. De plus, le fait d’approfondir l’énergie en jouant sur le rayon de coupure engendre l’apparition d’états excités physiquement incorrects. Et c’est aussi au prix d’agrégats à 20 molécules d’eau beaucoup trop liés (cf. tableau 4.1). De plus, la densité n’est pas en meilleurs accords avec la densité électronique de référence. Pour résoudre ce problème, il serait envisageable d’imaginer une forme fonctionnelle pour la répulsion de Pauli où on réorganise de façon perturbative la densité servant à générer la répulsion selon l’interaction avec le soluté. Cependant, il faut rester prudent car l’orbitale de référence est définie à une rotation près

Avant de terminer cette étude, nous voulons mettre en lumière l’impact du niveau de calcul dans la description des agrégats d’eau négativement chargés. Dans les tests que nous avons menés, nous avons été amenés à relaxer quelques structures obtenues par Herbert au niveau CASPT2 avec une base aug-cc-pVDZ augmentée de deux diffuses sur les hydrogènes (aug-cc-pVDZ+2s). Il en ressort quelques légères différences par rapport aux structures relaxées au niveau DFT de Herbert. Par exemple, dans le cas de l’isomère $e^-(H_2O)_{3,a}$, la géométrie prédite par le modèle a tendance à s’aplanir un peu plus que celle obtenue par Herbert au niveau DFT. Ce changement géométrique paraît presque anodin mais il fait varier l’EDV de façon importante selon l’angle d’ouverture des molécules d’eau. En effet, dans la géométrie d’équilibre déterminée au niveau CASPT2, l’EDV calculée au niveau CCSD(T) avec la base aug-cc-pVDZ+2s est de 3,76 meV. Pour nous assurer que cette valeur n’est pas due à un effet de base, nous avons effectué un calcul CCSD(T) pour la même géométrie avec la même base que pour le calcul précédent et nous avons trouvé une EDV de 49,68 meV. Il faut donc relativiser les résultats obtenus en DFT [105]. Ce type de calcul a tendance à favoriser les géométries où l’électron se lie avec l’eau au détriment de la coordination entre molécules d’eau.

Pour conclure, il ressort de cette étude que notre pseudopotentiel est tout à fait capable de retrouver et prédire des structures pour l’électron solvaté. De plus, les valeurs d’EDV sont en accord globalement avec les résultats *ab-initio* de Herbert *et al.*, tout en étant plus précises que celles déduites avec le modèle de Turi & Borgis. Préférentiellement, la forme de la polarisabilité devra être modifiée pour être à trois centres.

Isomère	Référence : CCSD(T), meV	Pseudopotentiel, meV		Turi & Borgis, meV
		1 centre	3 centres	1 centre
2a	37,0	36,5	12,9	63,0
3a	20,9	103,7	40,4	107,6
3b	161,5	142,8	66,6	219,6
4a	378,7	292,6	171,4	497,0
4b	229,4	226,7	127,5	481,3
4c	61,0	199,3	57,2	225,2
4d	277,8	246,7	130,8	349,8
4e	218,3	231,7	109,4	273,5
4f	288,9	257,2	110,0	366,9

Isomère	Référence : CCSD(T), meV	Pseudopotentiel, meV		Turi & Borgis, meV 1 centre
		1 centre	3 centres	
5a	439,0	413,6		700,0
5b	538,9	273,2		308,6
5c	479,1	436,0		636,8
5d	318,9	361,9		447,7
5e	404,5	406,3		680,1
5f	387,9	366,4		587,1
6a	33,1	344,0		
6b	739,9	568,5		967,6
6c	46,9	343,3		
6d	127,3	354,8		551,7
6e	505,1	558,3		
6f	541,2	565,6		
6g	476,5	467,1		
7a	675,2	724,0		
7b	607,5	626,6		949,6
7c	484,0	552,8		
20a	73,9	1835,0	95,0	1930,3
20b	1083,2	2206,0	488,8	2665,4

TABLE 4.1 – Tableau des EDV calculé par Herbert [105] et par différentes paramétrisations du modèle, dans les géométries déterminées en DFT et la paramétrisation du modèle.

4.3 Transférabilité

4.3.1 Démarche des tests

Nous avons effectué nos tests avec des anions (OH^- , F^- , Cl^-), des cations (Li^+ , Na^+), des molécules neutres polaires (NH_3 , HF), des systèmes neutres faiblement liants (H_2 , Ne) et des atomes neutres à couches ouvertes (F , Na , Li). L'intérêt de cette grande variété de systèmes est d'explorer les différents types d'interaction que l'on peut rencontrer entre un soluté et une molécule d'eau. Dans le cas des anions, ces derniers ont une densité électronique très diffuse et "molle". Leur densité électronique va donc se déformer en présence d'un autre système comme une molécule d'eau. L'interaction pour ce genre de système est essentiellement de type électrostatique avec une part importante de polarisation de l'anion. Les cations ont au contraire une densité électronique compacte et peuvent être vus comme des petites boules chargées positivement. L'interaction électrostatique domine dans ce genre de système. En ce qui concerne les molécules polaires, l'interaction dominante sera bien évidemment l'interaction dipôle-dipôle et dépendra donc de la valeur du dipôle du soluté et de l'eau, et de leur orientation relative. Pour ce qui est des systèmes neutres faiblement liants, le test est intéressant car ils interagissent par des forces de dispersion et d'induction comparables. Ces interactions étant faibles, nous pourrions ainsi tester la finesse de notre modèle. Enfin, les atomes neutres à couches ouvertes nécessite une description multiélectronique plus fine du soluté.

Tous les tests présentés dans cette section sont réalisés sur l'état fondamental. Pour chaque soluté test, nous avons d'abord déterminé des géométries de référence avec une à deux molécules d'eau. Ces géométries ont été déterminées via un calcul CASPT2 avec un espace actif correspondant à l'espace de valence de notre système. Ces calculs de relaxation ont été menés avec une base cc-pVDZ pour les alcalins et aug-cc-pVDZ pour les autres. A partir de ces géométries, nous

déterminons l'énergie de liaison entre le soluté et les molécules d'eau. Pour cela, nous déterminons l'énergie dans la géométrie d'équilibre et l'énergie du système à l'asymptote lorsque l'on sépare le soluté de l'agrégat d'eau. Ce calcul est effectué au niveau MRCI pour les systèmes neutres à couche ouverte et pour les autres, le calcul est effectué au niveau CCSD(T). Nous recourons à deux niveaux de calcul car un calcul CCSD(T) n'est pas adapté pour tenir compte de la dégénérescence observé pour les systèmes à couches ouvertes. La base utilisée dans ces calculs d'énergie de référence est du type cc-pVTZ pour les alcalins et aug-cc-pVTZ pour les autres.

En ce qui concerne les calculs effectués avec le modèle, nous sommes repartis des géométries de référence déterminées *ab-initio* et nous avons relaxé ces géométries de départ avec le modèle. La relaxation est effectuée au travers d'une méthode de quenching. C'est à dire que dans le calcul de dynamique que nous effectuons, nous annulons les composantes cartésiennes de l'impulsion dès que le produit $F_x \cdot p_x$ correspondant est négatif. De cette manière, nous convergions rapidement vers le plus proche minimum. Dans le cadre du calcul avec le modèle, nous relaxons le système au niveau SCF suivi d'une interaction de configuration sur les états de valence du soluté considéré. Ceci correspond à un simple calcul SCF pour les systèmes à couche fermée. Pour les systèmes à couche ouverte, l'IC permet de rééquilibrer les orbitales et la dégénérescence en énergie, lorsqu'il y en a une. Nous nous référerons par la suite à ce type de calcul, comme étant un calcul SCF+IC(min). Une fois relaxé, nous déterminons l'énergie de liaison entre le soluté et les molécules d'eau avec un calcul SCF+IC(min), et un autre calcul SCF avec aufbau, suivi d'une IC sur un plus grand espace. Nous nous référerons dans la suite pour ce deuxième type de calcul comme étant un calcul SCF(aufbau)+IC. Ce deuxième type de calcul est effectué pour tester la sensibilité à la taille de l'espace de configuration choisies et l'aufbau est censé fournir des orbitales virtuelles un peu mieux optimisées pour l'IC. Nous testons aussi la méthode dans le cadre d'un calcul CASSCF sur un espace actif minimal et un calcul CASSCF suivi d'une IC du même genre que celui effectué dans le cadre du calcul SCF(aufbau)+IC. L'intérêt de ce type de test avec un calcul multi-configurationnel est de définir l'importance de la corrélation dans la précision du calcul, et de voir les problèmes pouvant être rencontrés avec ce genre de méthode. Les calculs ont été effectués avec une base aug-cc-pVDZ pour l'ensemble des solutés sauf pour les alcalins. La base aug-cc-pVDZ n'existant pas pour les alcalins, nous avons donc employé une base cc-pVDZ.

4.3.2 Aspects géométriques.

Dans cette sous-section, nous allons effectuer la comparaison entre les géométries de référence et celles obtenues avec le modèle développé. La discussion s'effectuera par catégorie chimique.

Molécules et atomes anionique Les molécules et atomes anioniques sont des systèmes ayant une densité électronique diffuse et très polarisable. Nous constatons que dans ces systèmes, l'anion se lie préférentiellement avec un atome d'hydrogène via une interaction qui est fortement électrostatique avec un peu de polarisation. De plus, un léger transfert de charge s'effectue entre les deux systèmes, renforçant la liaison. Du fait de la force de l'interaction entre l'eau et l'anion, on observe une déformation plus ou moins importante du bras OH de l'eau en direction de l'anion. Cette déformation est dépendante de la taille de l'anion considéré et par conséquent la distance à laquelle ce dernier s'approche de l'hydrogène de l'eau va être modifiée.

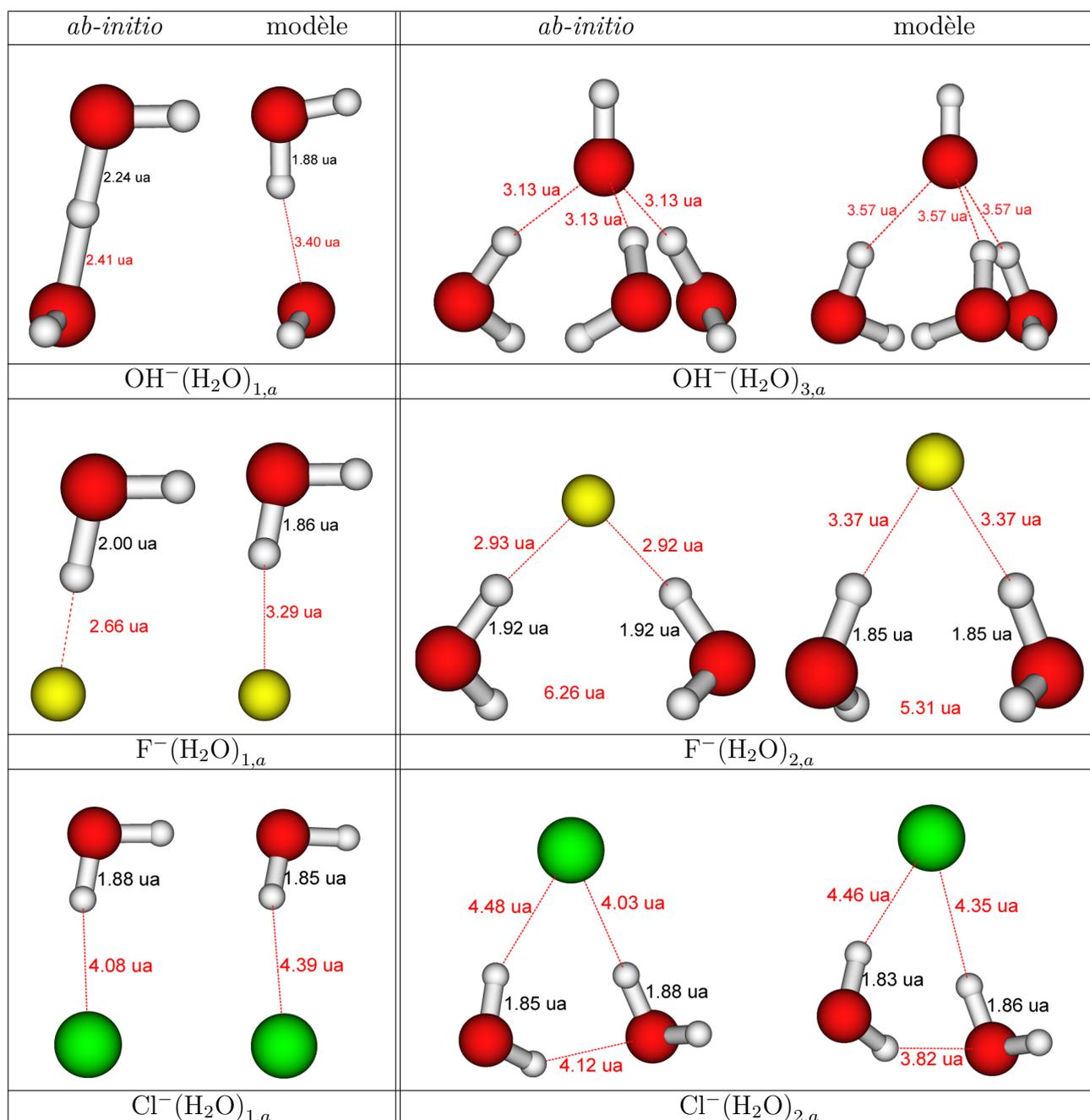


FIGURE 4.5 – Comparaison entre structures *ab-initio* et structures du modèle avec un soluté anionique.

On comparant les géométries du modèles avec celles *ab-initio*, nous constatons la reproduction qualitative des géométries (cf. figure 4.5). Dans l'ensemble, nous constatons que l'on a tendance à repousser le soluté des molécules d'eau, ce qui réduit l'élongation du bras OH de l'eau. Ceci s'explique en partie par le niveau de description effectué du soluté. En effet, le calcul SCF+IC(min) a tendance à générer une densité plus diffuse et donc, à grossir le soluté. En cause, la non description de la corrélation dynamique du calcul SCF+IC(min). Dans le calcul CASPT2 de référence que nous avons effectué, la corrélation dynamique est prise en compte. La présence de la corrélation dynamique dans le calcul fournit une meilleure description de la densité électronique qui est plus compacte. Le soluté est plus petit et peut s'approcher davantage de la molécule d'eau. Un autre effet à prendre en compte vient de la description de la densité et du potentiel de répulsion de Pauli des molécules d'eau. Ces derniers sont eux aussi issus de calcul au niveau SCF, et donc, la densité électronique de l'eau apparaît elle aussi plus grosse qu'elle ne devrait l'être avec des calculs plus précis. Enfin, lorsque l'on regarde les systèmes à deux molécules d'eau, nous constatons que par

rapport aux géométries de référence, le fait de repousser les molécules d'eau favorise les liaisons entre molécules d'eau et donne un poids un peu plus important dans la manière dont le système s'organise. Le modèle TTM3-f est apparemment trop attractif.

Cependant, le modèle reproduit moins bien la géométrie de $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_{1,a}$. Ceci est normal car ce système est assez particulier. En effet, on a la formation d'une quasi-molécule où le proton au centre de la liaison est partagé par des oxygènes équivalents. Or ceci est en dehors du cadre de nos hypothèse de travail pour le pseudopotentiel à 0-électrons. Pour ce qui est des autres anions, les choses sont bien mieux reproduites car on implique pas de liaison hydrogène, ou du moins, dans des proportions aussi importante que pour OH^- .

Molécule neutre ayant un dipôle Ces molécules bien qu'étant neutres, ont un dipôle électrostatique. La présence de ce dipôle va influencer la façon dont la molécule interagit et se lie à l'eau, molécule elle-même polaire. La création d'un dipôle au sein d'une molécule provient de la différence d'électronégativité entre les atomes la composant. Dans le cas de HF, le fluor étant beaucoup plus électronégatif que l'hydrogène, le fluor attire l'électron de l'hydrogène à lui, entraînant la formation d'un dipôle au sein de la molécule. En plus d'être une molécule polaire, l'intérêt que nous avons à tester ce système est la nature ionique de liaison au sein de la molécule. Dans le cas de NH_3 , la polarité de la molécule est due à la plus forte électronégativité de l'azote comparée à l'hydrogène d'une part, ce qui entraîne un dépeuplement des orbitales des hydrogènes vers l'azote. Et d'autre part, la présence d'un doublet non-liant situé au dessus de la pyramide formée par l'azote entraîne l'apparition d'une charge négative partielle. La présence de ces charges partielles entraîne la formation d'un dipôle.

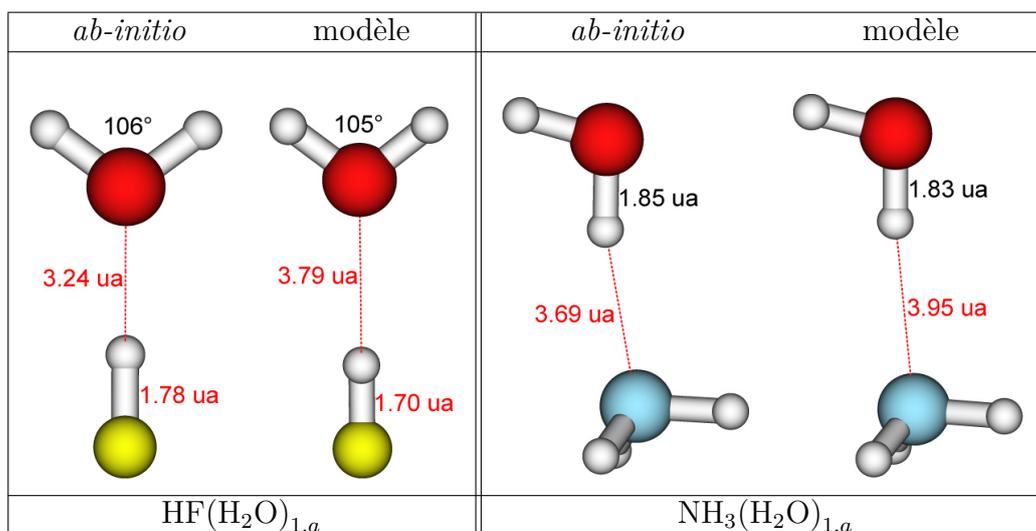


FIGURE 4.6 – Comparaison entre structures *ab-initio* et structures du modèle avec une molécule polaire comme soluté.

En comparant les structures *ab-initio* et celles obtenues avec le modèle, nous constatons un bon accord quand à la forme globale dans les résultats. De la même façon que pour les anions, nous remarquons que la distance soluté-eau est plus grande dans les géométries obtenues avec le modèle par rapport aux calculs *ab-initio*. Ceci indique que soit le pseudopotentiel repousse trop fortement le soluté, soit le calcul effectué pour décrire le soluté génère des orbitales un peu trop diffuses. De plus, nous constatons une légère contraction dans la distance du HF, qui passe de 1,78 ua à 1,70 ua.

Soluté neutre à faible interaction Ce sont des atomes de gaz rare ou des molécules neutres apolaires, qui interagissent principalement par forces de dispersion. Là où les molécules d'eau

vont induire un dipôle sur le soluté, et ainsi engendrer la liaison. De façon générale, les surfaces d'énergies potentielles de ces systèmes sont très plates, avec des puits peu profonds (de l'ordre de 100 cm^{-1}). Les calculs de référence en énergie pour ces systèmes ont été effectués en éliminant l'effet de la BSSE. Ainsi nous avons observé que cet effet était relativement significatif pour l'énergie de liaison de ces systèmes.

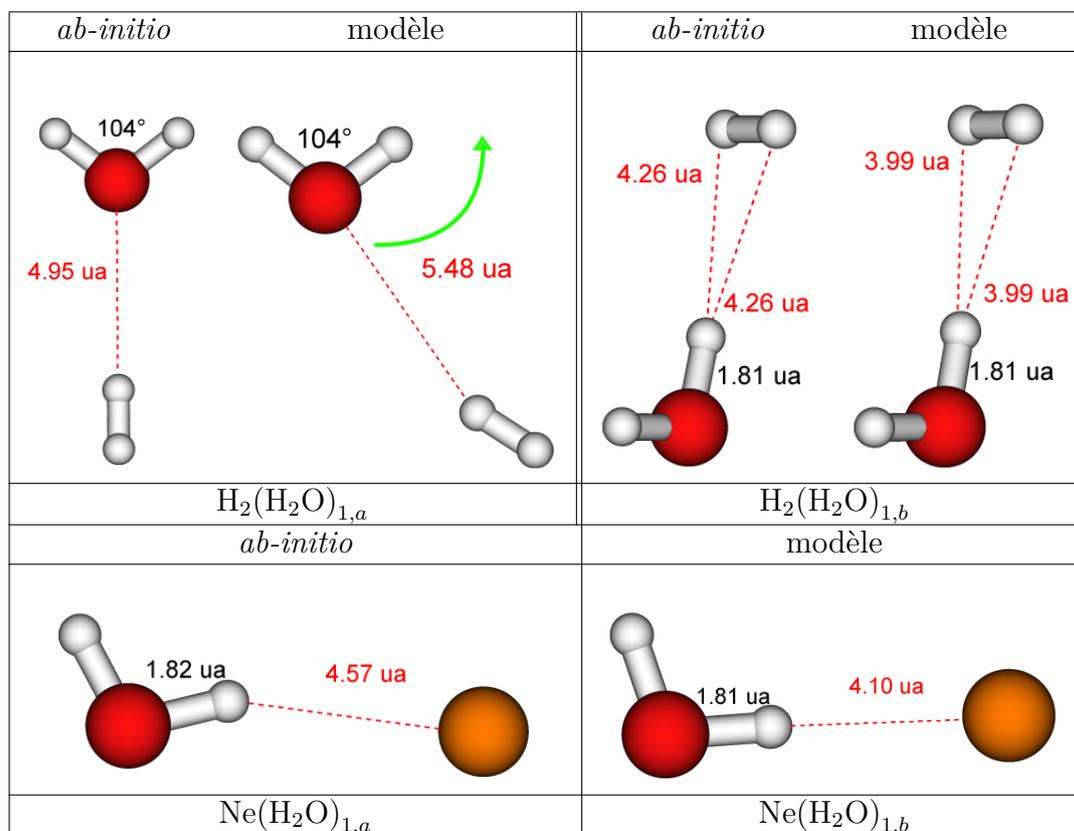


FIGURE 4.7 – Comparaison entre structures *ab-initio* et structures du modèle avec un soluté neutre à faible interaction.

Mis à part $\text{H}_2(\text{H}_2\text{O})_{1,a}$, le modèle a permis de reproduire deux géométries sur les trois. Ceci est encourageant quant-à la précision que l'on obtient avec le modèle. Il apparaît à la vue de ces résultats que l'ajout d'un terme de polarisation permet de restaurer un peu de dispersion, force nécessaire à la stabilité de ces structures car ces systèmes n'interagissent que par des effets de dispersion et de polarisation. Sur les deux géométries citées, nous constatons que l'on a au contraire des autres cas, tendance à être un peu trop attractive du côté des hydrogènes, raccourcissant la longueur de liaison entre le soluté et la molécule d'eau. De plus, si on regarde le cas du neon, nous constatons la difficulté que nous avons à bien reproduire l'angle $\widehat{\text{OHNe}}$. Ce n'est pas surprenant pour ces systèmes dont la géométrie est très sensible au niveau de description.

En nous attardant au seul cas qui n'est pas reproduit, le système $\text{H}_2(\text{H}_2\text{O})_{1,a}$, nous constatons que la molécule d'hydrogène semble ne pas se lier à l'oxygène de l'eau. Il semblerait qu'avec le modèle, la force de répulsion de ce côté ci soit plus importante que l'attraction générée par la polarisation de H_2 effectué par le dipôle de l'eau. La molécule de dihydrogène semble glisser autour de l'oxygène pour aller en direction de l'hydrogène de l'eau, qui est plus attractif. Du fait que les surfaces d'énergies potentielles sont très plates, il est très possible que la molécule H_2 aurait fini par relaxer vers l'isomère $\text{H}_2(\text{H}_2\text{O})_{1,b}$. L'explication de ce comportement avec le modèle de pseudopotentiel est donnée dans la partie 4.3.3.

Système neutre à couche ouverte Nous différencions les systèmes neutres à couche ouverte des autres car ces derniers ne se comportent pas de la même manière que les gaz rares ou les molécules à couches fermées interagissant faiblement avec l'environnement. Ces systèmes sont soit électrophiles comme le fluor neutre et toute la famille des halogènes, soit nucléophiles comme toute la famille des alcalins. L'interaction principale de ces systèmes avec l'eau s'effectue au travers de la polarisation de leur cortège électronique. Cette interaction reste faible mais est plus importante que celle observée avec les systèmes neutres à couche fermée. Pour donner une idée de l'ordre de grandeur la polarisabilité des alcalins, celle-ci tourne autour de 160 ua pour le lithium et le sodium, et 200 ua pour le potassium, contre environ 10 ua pour l'eau.

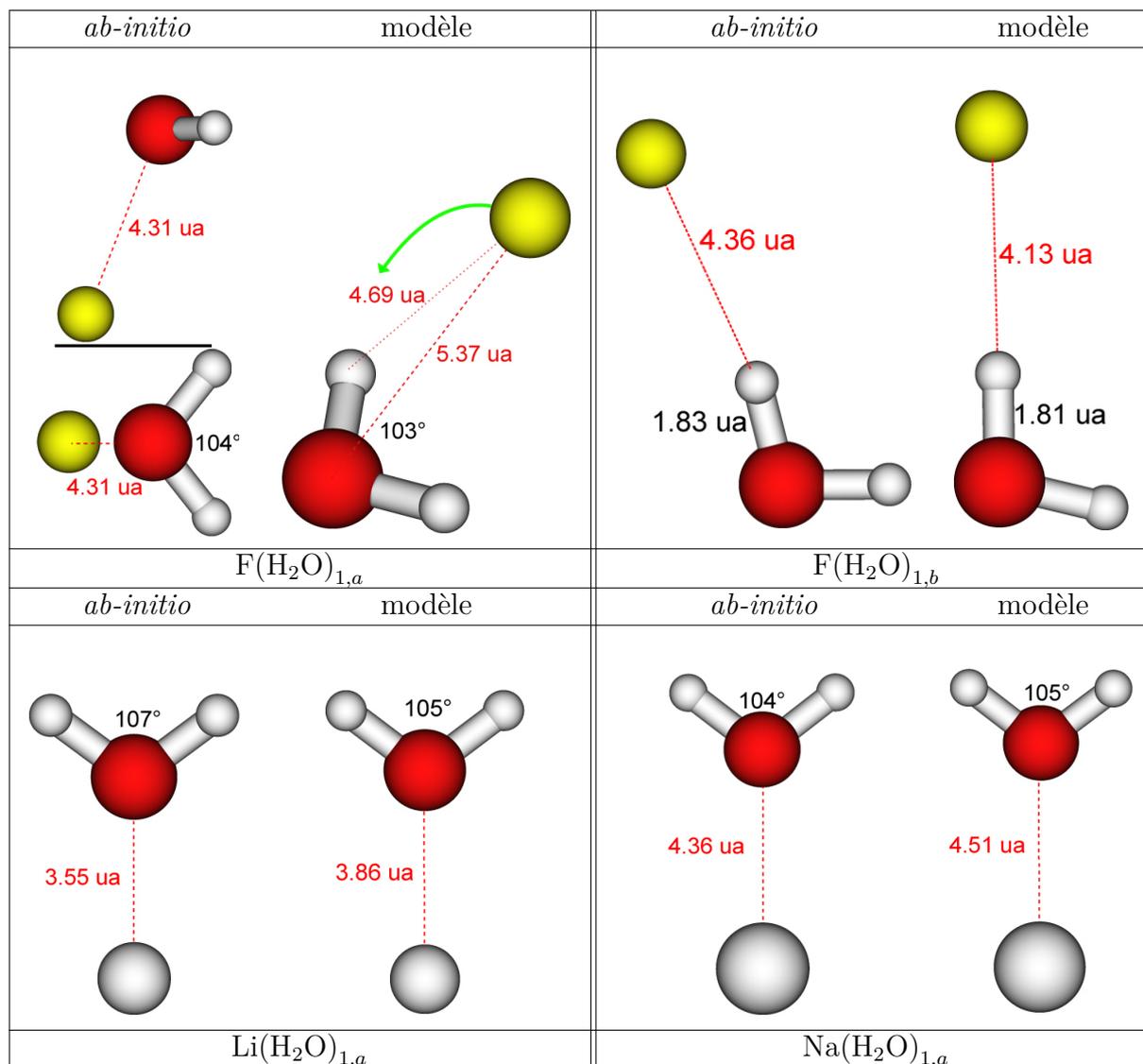


FIGURE 4.8 – Comparaison entre structures *ab-initio* et structures du modèle avec un soluté neutre à couche ouverte.

Tout comme dans le cas précédent, sur quatre systèmes, nous n'en reproduisons que trois. Dans le cas de $F(H_2O)_{1,a}$, le fluor vient se placer derrière l'oxygène de l'eau, en formant un angle approximatif de 109° . Ceci indique que le fluor, du fait du trou dans sa couche p, vient s'hybrider partiellement avec l'orbital non-liante de l'eau, en plus d'être polarisé par le dipôle de cette dernière. Cette géométrie n'est pas reproduite par le modèle. En laissant suffisamment de temps à la relaxation, nous aurions certainement fini par retrouver le système $F(H_2O)_{1,b}$. Pour ce qui est de $F(H_2O)_{1,b}$, nous reproduisons à l'angle près, la géométrie de référence. Comme dans le cas des neutres faiblement liant, le modèle a tendance dans ce cas, à raccourcir la longueur de

liaison entre le fluor et l'hydrogène de l'eau et à allonger la distance entre le fluor et l'oxygène. Ceci laisse encore supposer que le modèle surestime l'interaction entre le fluor et l'hydrogène de l'eau et sous-estime l'interaction entre le fluor et l'oxygène. Nous verrons cependant en section 4.4 que l'utilisation de la densité SCF ou SOCI dans le modèle de pseudopotentiel change les choses en rééquilibrant les interactions.

Pour les alcalins (Li et Na), l'effet de la polarisation de l'eau est forte. Nous pouvons voir un atome d'alcalin comme un atome ayant un cœur compact sur lequel on ajoute un électron excédentaire faiblement être lié et diffus. En présence du dipôle de l'eau, cet électron va, soit être fortement repoussé, soit attiré par l'eau selon le site sur lequel se trouve l'alcalin. Les géométries obtenues pour ces systèmes sont bien reproduites par le modèle et ont tendance à repousser le soluté de l'eau du fait de la surestimation de diffusivité de la densité électronique de l'alcalin.

Alcalin cationique Au contraire des systèmes anioniques, les systèmes cationiques ont une densité électronique compacte. Concrètement, nous pouvons voir ces systèmes comme de petites boules chargées positivement. Ces cations vont interagir avec l'eau au travers d'interaction électrostatique de type charge-dipôle, voir charge-charge dans le cas du lithium Li^+ . Ce dernier va d'ailleurs presque se lier de façon covalente avec l'oxygène de l'eau. C'est d'ailleurs aussi le cas limite, proche du cas de H^+ qui réagit avec l'eau pour former H_3O^+ . Cet effet est moins fort avec le Na^+ .

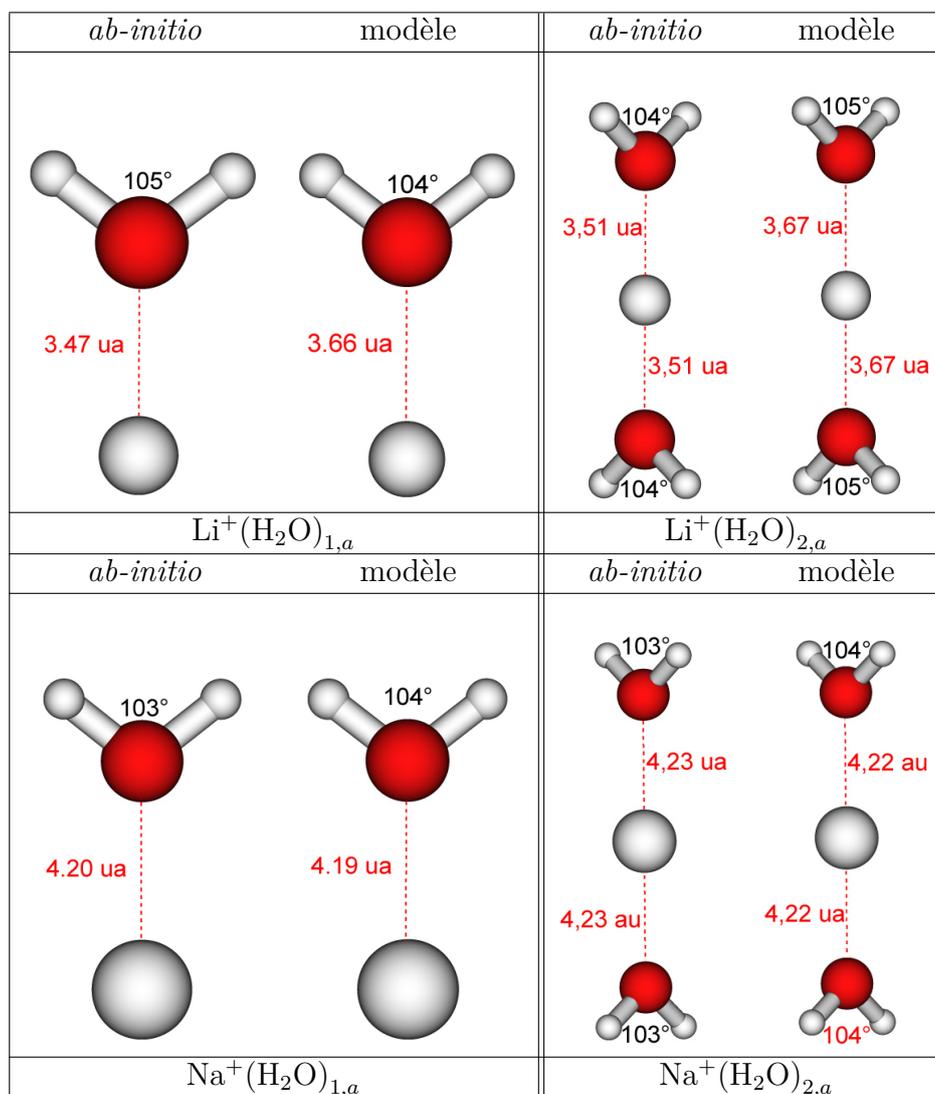


FIGURE 4.9 – Comparaison entre structures *ab-initio* et structures du modèle avec un alcalin cationique.

Le modèle reproduit fidèlement les géométries attendues pour les alcalins cationiques. Tout

comme pour la plupart des systèmes étudiés, le modèle a tendance à allonger la distance entre l'oxygène et le soluté. Cet effet est quasiment absent dans le cas du Na^+ . Dans le cas présent, ce n'est pas tant que l'alcalin cationique est décrit avec une densité électronique trop diffuse mais bien la molécule d'eau qui a tendance à trop repousser le soluté. Dans le cas du Na^+ , la distance d'équilibre est déjà plus importante et donc, le fait que la molécule d'eau repousse le soluté devient négligeable d'où la quasi similitude entre les géométries obtenues avec le modèle et celle *ab-initio*.

En général, le modèle reproduit globalement les géométries attendues à quelques exceptions près. La tendance générale qui se dégage est que l'on a une liaison entre le soluté et l'oxygène de l'eau qui est trop longue et à l'inverse, la liaison du soluté avec un hydrogène est trop courte. En ce qui concerne les anions, la liaison avec les hydrogènes est au contraire trop longue. Nous verrons par la suite que le problème sur les géométries de $\text{F}(\text{H}_2\text{O})_{1,a}$ et $\text{H}_2(\text{H}_2\text{O})_{1,a}$ se situe dans l'évaluation du terme d'échange. Nous en discutons plus en détails dans la section 4.4.

4.3.3 Aspects énergétiques

Maintenant que nous avons vu l'efficacité du modèle à reproduire les géométries, regardons la capacité du modèle à reproduire l'énergie de liaison des systèmes précédents. Cette comparaison s'effectue par catégorie chimique représentée dans le diagramme ci-dessous.

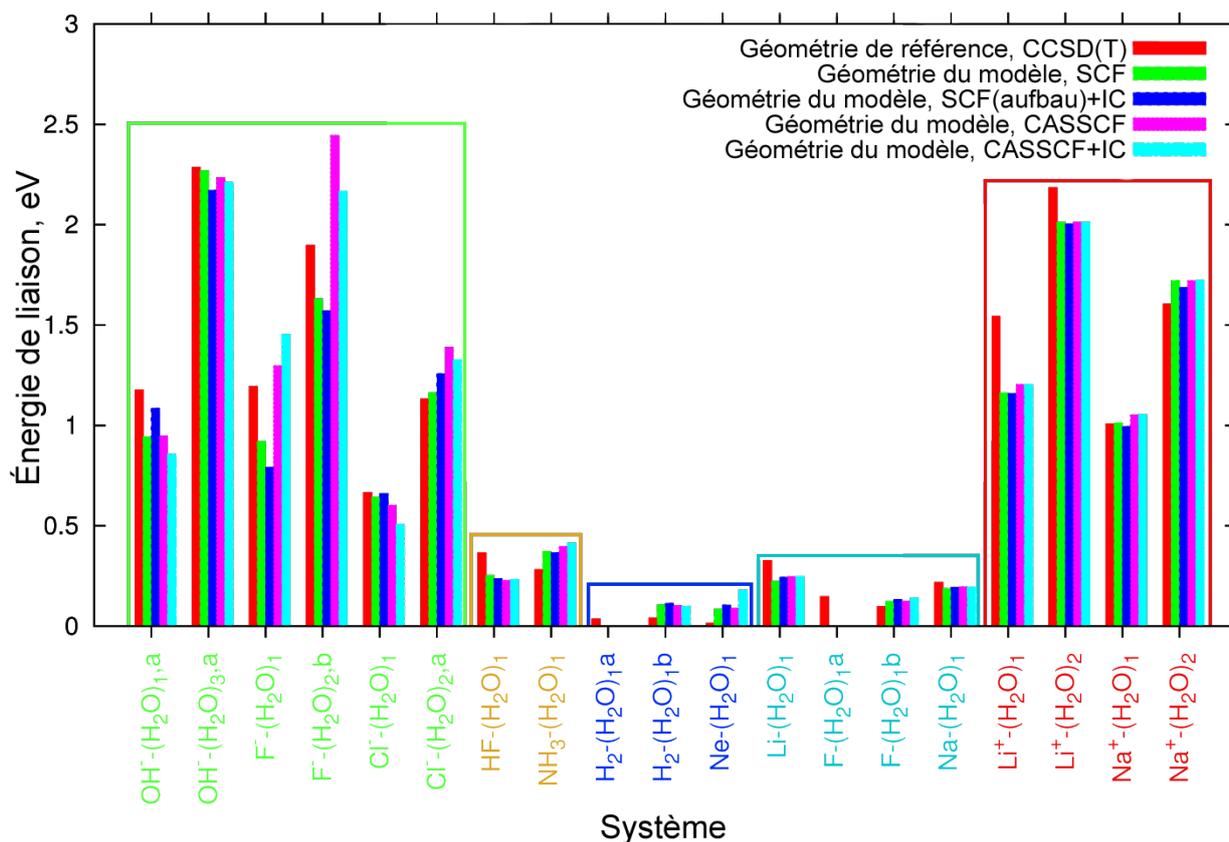


FIGURE 4.10 – Diagramme des énergies de liaison soluté-eau en fonction du soluté. Les énergies calculées avec le modèle correspondent aux énergies des géométries obtenues avec le modèle. Pour les énergies de référence CCSD(T), ces dernières correspondent aux énergies pour les géométries qui nous servent de référence, obtenues en CASPT2

De façon générale, le modèle reproduit les variations d'énergies avec le système, en respectant la tendance en taille et selon les espèces chimiques considérées en tant que soluté et ce quelque soit le niveau de description du soluté. Dans les systèmes anioniques tels que OH^- et F^- , nous constatons que le modèle sous-estime l'énergie de liaison. Ce manque s'explique par le fait que l'on

repousse généralement un peu trop le soluté de l'oxygène de l'eau et par conséquent, l'interaction électrostatique entre l'anion et l'eau est plus faible. De plus, il semble que selon les cas, la corrélation a un rôle à jouer dans la façon dont l'anion se lie à l'eau. Par exemple pour $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_{1,a}$, le fait de passer d'un calcul SCF à un calcul CASSCF semble peu modifier l'énergie de liaison. À l'inverse pour $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_{3,a}$, $\text{F}^-(\text{H}_2\text{O})_{1,a}$ ou $\text{F}^-(\text{H}_2\text{O})_{2,a}$, l'ajout de corrélation est plus importante et aide à stabiliser le système. En ce qui concerne le calcul sur $\text{Cl}^-(\text{H}_2\text{O})_{2,a}$, l'énergie calculée est légèrement plus importante que celle déterminée pour le calcul de référence. Cette surestimation peut provenir de l'énergie de solvant déterminée via le modèle TTM3-f, dont les géométries pour l'eau à l'asymptote peuvent légèrement varier par rapport aux géométries d'équilibre du calcul CCSD(T) de référence. Le même type d'erreur est observé dans le cas de $\text{Na}^+(\text{H}_2\text{O})_{2,a}$. En ce qui concerne le Li^+ , nous observons au contraire que l'on sous-estime l'énergie. Le Li^+ est un cation proche de H^+ , où mis en présence d'une molécule d'eau, ce dernier va fortement déformer la densité électronique de l'eau à la limite de la covalence. Or, du fait que la densité de l'eau soit gelée quoique polarisable, cet effet ne peut être reproduit.

En regardant les systèmes neutres (dipôle, couche ouverte ou pleine), nous constatons que les énergies de liaison pour les isomères où le soluté est en face d'un des hydrogènes est surestimée. Cet effet est observé pour des systèmes à une seule molécule d'eau, pour lesquels le modèle TTM3-f ne joue aucun rôle. L'explication la plus plausible est que le pseudopotentiel tend à renforcer l'interaction des hydrogènes de l'eau avec les solutés. L'origine de cet effet est discuté dans la partie 4.4.

Système, isomère	Référence CCSD(T)	Modèle			
		SCF+IC(min)	SCF(aufbau)+IC	CASSCF	CASSCF+IC
$\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_{1,a}$	1,177	0,943	1,085	0,947	0,857
$\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_{3,a}$	2,286	2,262	2,172	2,235	2,212
$\text{F}^-(\text{H}_2\text{O})_{1,a}$	1,195	0,919	0,791	1,296	1,454
$\text{F}^-(\text{H}_2\text{O})_{2,a}$	1,897	1,632	1,571	2,444	2,166
$\text{Cl}^-(\text{H}_2\text{O})_{1,a}$	0,666	0,643	0,660	0,602	0,507
$\text{Cl}^-(\text{H}_2\text{O})_{2,a}$	0,641	1,163	1,257	1,390	1,328
$\text{HF}(\text{H}_2\text{O})_{1,a}$	0,365	0,252	0,237	0,228	0,232
$\text{NH}_3(\text{H}_2\text{O})_{1,a}$	0,281	0,372	0,365	0,397	0,414
$\text{H}_2(\text{H}_2\text{O})_{1,a}$	0,036				
$\text{H}_2(\text{H}_2\text{O})_{1,b}$	0,040	0,107	0,114	0,103	0,099
$\text{Ne}(\text{H}_2\text{O})_{1,a}$	0,014	0,085	0,105	0,088	0,180
$\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_{1,a}$	0,326	0,224	0,244	0,247	0,247
$\text{F}(\text{H}_2\text{O})_{1,a}$	0,149				
$\text{F}(\text{H}_2\text{O})_{1,b}$	0,097	0,123	0,134	0,124	0,140
$\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_{1,a}$	0,218	0,187	0,193	0,195	0,195
$\text{Li}^+(\text{H}_2\text{O})_{1,a}$	1,543	1,162	1,159	1,204	1,204
$\text{Li}^+(\text{H}_2\text{O})_{2,a}$	2,185	2,012	2,004	2,013	2,013
$\text{Na}^+(\text{H}_2\text{O})_{1,a}$	1,007	1,011	0,994	1,053	1,054
$\text{Na}^+(\text{H}_2\text{O})_{2,a}$	1,605	1,721	1,687	1,721	1,724

TABLE 4.2 – Tableau des énergies de liaison d'un soluté avec une molécule ou un agrégat d'eau. Les énergies sont en eV

4.4 Limite du modèle : test sur OH^-/OH et F^-/F

4.4.1 Effet de la description sur les géométries

Dans la section 4.3, nous avons remarqué des cas particuliers pour lesquels le pseudopotentiel semblait échouer à reproduire les données de références. Dans cette section, nous allons discuter

des limites du modèle en prenant pour objet d'étude les systèmes qui nous intéressent dans ce travail, c'est à dire F^-/F et OH^-/OH , et l'origine des erreurs obtenues avec le modèle. Les tests ont été effectués avec cinq modèles de référence (Modèle de Turi et Borgis, pseudopotentiel ajusté, pseudopotentiel hybride, pseudopotentiel à densité gelée (SCF) et pseudopotentiel à densité gelée (SOCF)) pour la polarisation à trois centres. De la même manière que dans la section 4.3, les calculs de relaxation pour ces différents modèles sont effectués à partir des géométries obtenues *ab-initio*. Le calcul de relaxation est effectué au niveau SCF suivi d'une IC sur les orbitales de valence, et le calcul de structure électronique est effectué au niveau SCF(aufbau) suivi d'une IC et au niveau CASSCF suivi d'une IC, dans la géométrie déterminée.

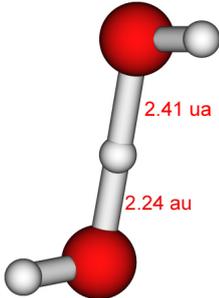
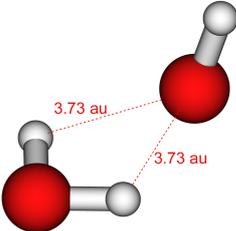
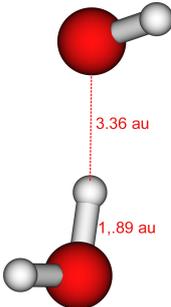
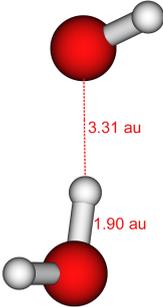
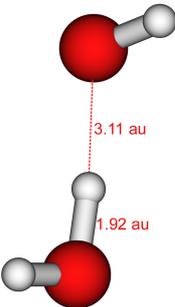
Référence	Modèle de Turi & Borgis	Pseudopotentiel
		
Modèle hybride	Densité gelée (SCF)	Densité gelée (SOCF)
Instable		

FIGURE 4.11 – Test des potentiels sur $OH^-(H_2O)_{1,0}$, 3 centres polarisables.

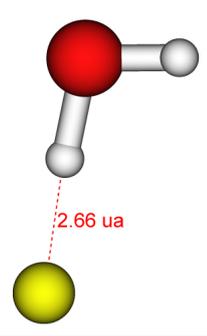
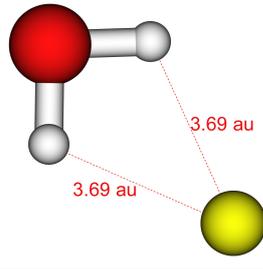
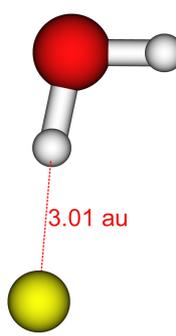
Référence	Modèle de Turi & Borgis	Pseudopotentiel
 2.66 ua	 3.69 au	 3.26 au
Modèle hybride	Densité gelée (SCF)	Densité gelée (SOC1)
Instable	 3.16 au	 3.01 au

FIGURE 4.12 – Test des potentiels sur $F^-(H_2O)_{1,a}$, 3 centres polarisables

Test sur $F^-(H_2O)_{1,a}$ et $OH^-(H_2O)_{1,a}$ Pour toutes les versions de pseudopotentiel testées, nous constatons que les géométries pour F^- et OH^- sont bien reproduites, exceptées celles du modèle hybride, où aucune géométrie stable n'a pu être déterminée. En effet, il apparaît que le potentiel évalué est trop fort et conduit le système en dehors des limites d'interpolation du pseudopotentiel. De plus, la molécule d'eau subit une déformation bien trop importante pour être réaliste. Ce test signe l'existence d'un problème de différence entre le potentiel d'échange projeté et le potentiel coulombien issu de la densité SCF. Par ailleurs, en ce qui concerne le modèle de Turi et Borgis, nous constatons que l'on relaxe vers une structure différente de celle attendue, où l'on place le soluté entre les deux hydrogènes de l'eau. Cette tendance s'explique par la nature locale du potentiel de Turi et Borgis. Ce potentiel a en outre, été développé pour l'électron solvaté or ce dernier se fixe préférentiellement sur deux hydrogènes à la fois si possible. Le fait que l'on retrouve ce genre de structure avec F^- et OH^- est la signature de la paramétrisation de ce modèle. En ce qui concerne les géométries obtenues avec le potentiel à densité gelée (SCF), nous constatons que les géométries obtenues avec le pseudopotentiel à densité ajusté sont peu éloignées de ce que l'on peut espérer avoir de mieux. Nous constatons de plus que l'usage d'une densité MRCI améliore la description en réduisant les distances soluté eau, et en améliorant les valeurs angulaires.

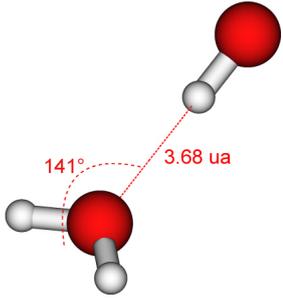
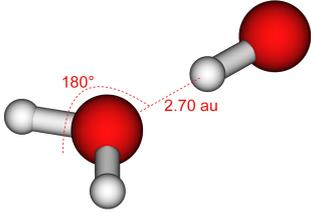
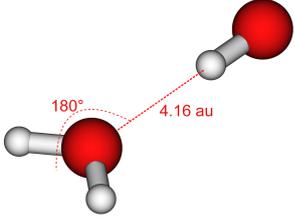
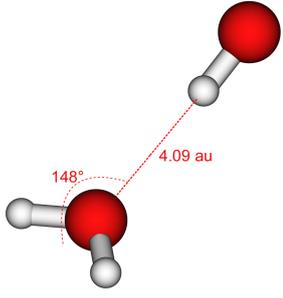
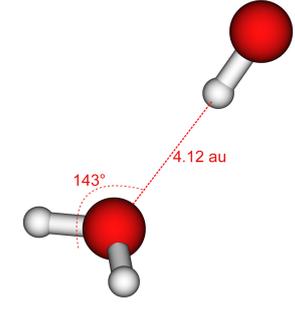
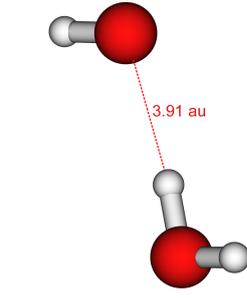
Référence	Modèle de Turi & Borgis	Pseudopotentiel
		
$E = -151.98643875 \text{ ua}$	$E = -75.45477953 \text{ ua}$	$E = -75.43800949 \text{ ua}$
Modèle hybride	Densité gelée (SCF)	Densité gelée (SOC1)
		
$E = -75.43841361 \text{ ua}$	$E = -75.43786655 \text{ ua}$	$E = -75.43482020 \text{ ua}$

FIGURE 4.13 – Test des potentiels sur $\text{OH}(\text{H}_2\text{O})_{1,a}$, 3 centres polarisables

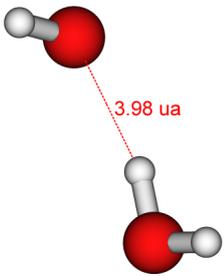
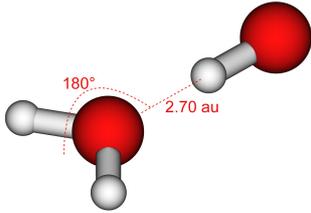
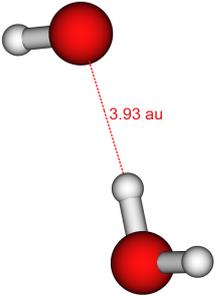
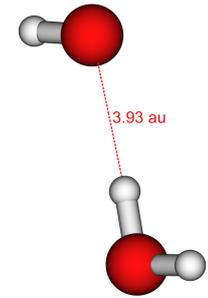
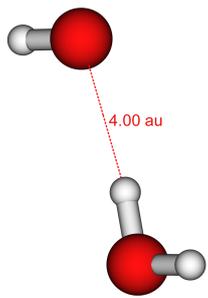
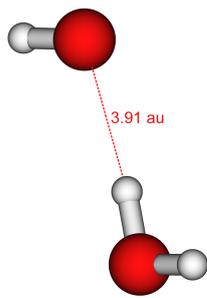
Référence	Modèle de Turi & Borgis	Pseudopotentiel
		
$E = -151.98182972 \text{ ua}$	$E = -75.45477953 \text{ ua}$	$E = -75.44294694 \text{ ua}$
Modèle hybride	Densité gelée (SCF)	Densité gelée (SOC1)
		
$E = -75.43865282 \text{ ua}$	$E = -75.44295740 \text{ ua}$	$E = -75.44295082 \text{ ua}$

FIGURE 4.14 – Test des potentiels sur $\text{OH}(\text{H}_2\text{O})_{1,b}$, 3 centres polarisables.

Test sur $\text{OH}(\text{H}_2\text{O})_{1,a}$ et $\text{OH}(\text{H}_2\text{O})_{1,b}$ Nous constatons que le modèle de Turi et Borgis est aussi limité dans le cas présent. Seul l'isomère 1a est à peu près reproduit, tout en ayant une distance d'équilibre beaucoup plus courte que celle prédite par le calcul *ab-initio*, et en mettant OH dans le plan de la molécule d'eau. En ce qui concerne le pseudopotentiel ajusté et le pseudopotentiel hybride, les géométries attendues sont reproduites aux angles près. C'est à dire que pour les isomères 1a et 1b, on tend à mettre OH dans le plan de la molécule d'eau. Plus particulièrement dans le cas de l'isomère 1a, nous précisons que la stabilité de cet isomère selon la paramétrisation du pseudopotentiel est à prendre avec un certain recul. Sur la façon dont nous avons effectué la relaxation du système et donc la recherche de structure minimisant l'énergie, il est très difficile de dire si nous sommes bien dans un minimum local ou sur un point de selle sans effectuer de calcul d'analyse harmonique du minimum. De façon générale, quelque soit la paramétrisation du modèle, on inverse l'ordre des isomères. Nous constatons par ailleurs que la paramétrisation à densité gelée SOCI ne stabilise pas l'isomère 1a.

L'allure des surfaces de potentiels comportant des puits peu profond, nous testons la sensibilité du système au niveau de description faite du radical OH. Pour cela, au lieu d'effectuer la relaxation de $\text{OH}(\text{H}_2\text{O})_{1a}$ avec une description du soluté au niveau SCF suivi d'une IC, nous effectuons le calcul au niveau CASSCF pour le soluté. Nous testons de cette manière l'importance de la contribution de la corrélation statique à l'allure de la surface d'énergie potentiel de $\text{OH}(\text{H}_2\text{O})_1$. De plus, un calcul SCF ne fournit pas des orbitales optimales pour un système à couche ouverte pour une IC. Le fait de passer par un calcul CASSCF permet d'avoir des orbitales un peu mieux optimisées pour la description de $\text{OH}(\text{H}_2\text{O})_1$.

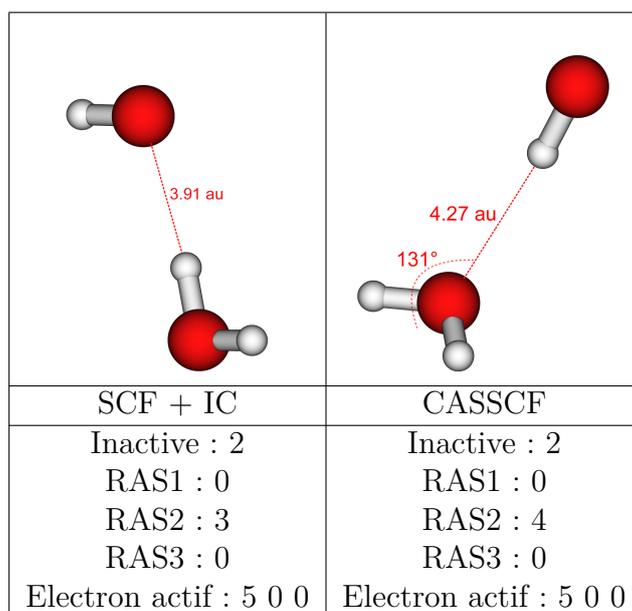


FIGURE 4.15 – Comparaison entre géométrie pour $\text{OH}(\text{H}_2\text{O})_{1a}$, relaxé au niveau SCF+IC et CASSCF, pseudopotentiel à densité gelée (SOC1). L'organisation de l'espace actif dans la première correspond à l'espace servant à effectuer le calcul d'interaction de configuration. Le calcul HF moyennant les orbitales dégénérées, nous effectuons une IC pour distinguer les deux orbitales. EN ce qui concerne dans la deuxième colonne, l'espace correspond à l'espace actif du calcul CASSCF effectué pour le deuxième test. Ce calcul n'est pas suivi d'une IC.

Nous constatons que ce système est sensible au niveau de calcul dans la description que l'on a du soluté. Le calcul CASSCF permet une meilleure description des orbitales quasi-dégénérées de OH. La corrélation statique modifie sensiblement l'allure des surfaces d'énergie potentielle et permet l'apparition d'une barrière stabilisant la géométrie 1a. D'un point de vue *ab-initio*, il existe une barrière très faible entre les isomères 1a et 1b, résultant d'un croisement évité entre les deux états quasi-dégénérées de OH interagissant avec l'eau [82]. Aussi, l'orientation du radical OH par rapport à l'eau dans l'isomère 1b est un effet très fin, résultant d'une légère réorganisation de la charge de l'eau, et de la polarisation de l'orbitale $1b_1$ de l'eau.

Nous retrouvons également le bon ordre des isomères mais une faible différence en énergie : $\sim 5\text{meV}$ contre 125 meV avec le calcul de référence. En ce qui concerne les géométries à densité SOCI, nous stabilisons les deux isomères 1a et 1b, mais avec une inversion dans l'ordre des isomères. Dans le cas présent, l'explication la plus plausible reste le non-transfert de charge de l'eau vers OH pour approfondir le puits de l'isomère 1a.

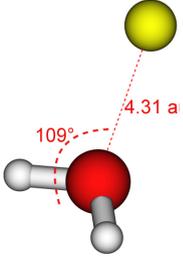
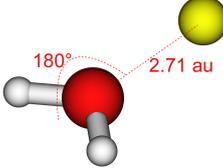
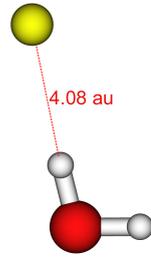
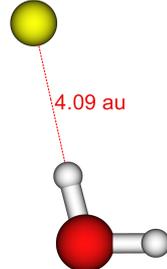
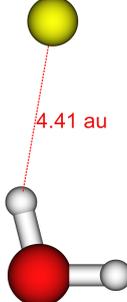
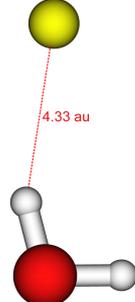
Référence	Modèle de Turi & Borgis	Pseudopotentiel
		
$E=-175.96437589\text{ ua}$	$E=-99.40740878\text{ ua}$	$E=-99.40123213\text{ ua}$
Modèle hybride	Densité gelée (SCF)	Densité gelée (SOCI)
		
$E=-99.40175340\text{ ua}$	$E=-99.40062600\text{ ua}$	-99.40072854 ua

FIGURE 4.16 – Test des potentiels sur $F(\text{H}_2\text{O})_{1,a}$, 3 centres polarisables.

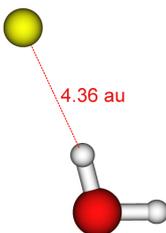
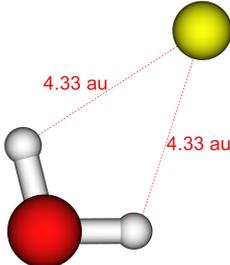
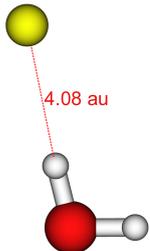
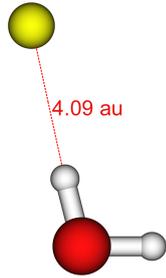
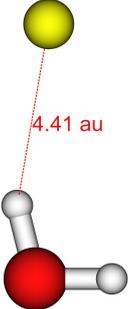
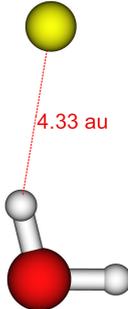
Référence	Modèle de Turi & Borgis	Pseudopotentiel
		
E=-175.96253058 ua	E=-99.40083973 ua	E=-99.40123213 ua
Modèle hybride	Densité gelée (SCF)	Densité gelée (SOCl)
		
E=-99.40175340 ua	E=-99.40062600 ua	E=-99.40072854 ua

FIGURE 4.17 – Test des potentiels sur $F(H_2O)_{1,b}$, 3 centres polarisables.

Test sur $F(H_2O)_{1,a}$ et $F(H_2O)_{1,b}$ Les observations sur les tests menés avec les isomères à une molécule d'eau pour F sont assez similaires à celles effectués avec OH. Nous remarquons que la géométrie 1a obtenue avec le pseudopotentiel ajusté est complètement différente de celle attendue. On amène le fluor en face d'un hydrogène. La surface d'énergie potentielle est très plane et le temps requis pour la relaxation est très important. D'ailleurs, le potentiel hybride accentue cette tendance en augmentant la pente amenant le fluor en face d'un hydrogène de l'eau plus rapidement que pour le cas du pseudopotentiel à densité ajustée. Il en ressort que l'on favorise clairement la liaison avec un hydrogène dans le cas du pseudopotentiel ajusté et hybride. Or selon le calcul *ab-initio*, c'est la liaison avec l'oxygène de l'eau qui devrait être la plus favorable. Ce test confirme bien le fait qu'il y a un problème de différence entre le potentiel coulombien et le potentiel d'échange. Et plus particulièrement, il y a un problème dans l'évaluation de l'échange. Le fait de projeter l'échange entraîne une perte d'information qui engendre une erreur sur la forme du potentiel évalué. La figure 4.18 illustre les proportions de l'erreur effectuée avec le potentiel coulombien issu de la densité ajustée combinée avec le potentiel d'échange projeté par rapport au calcul à densité gelée.

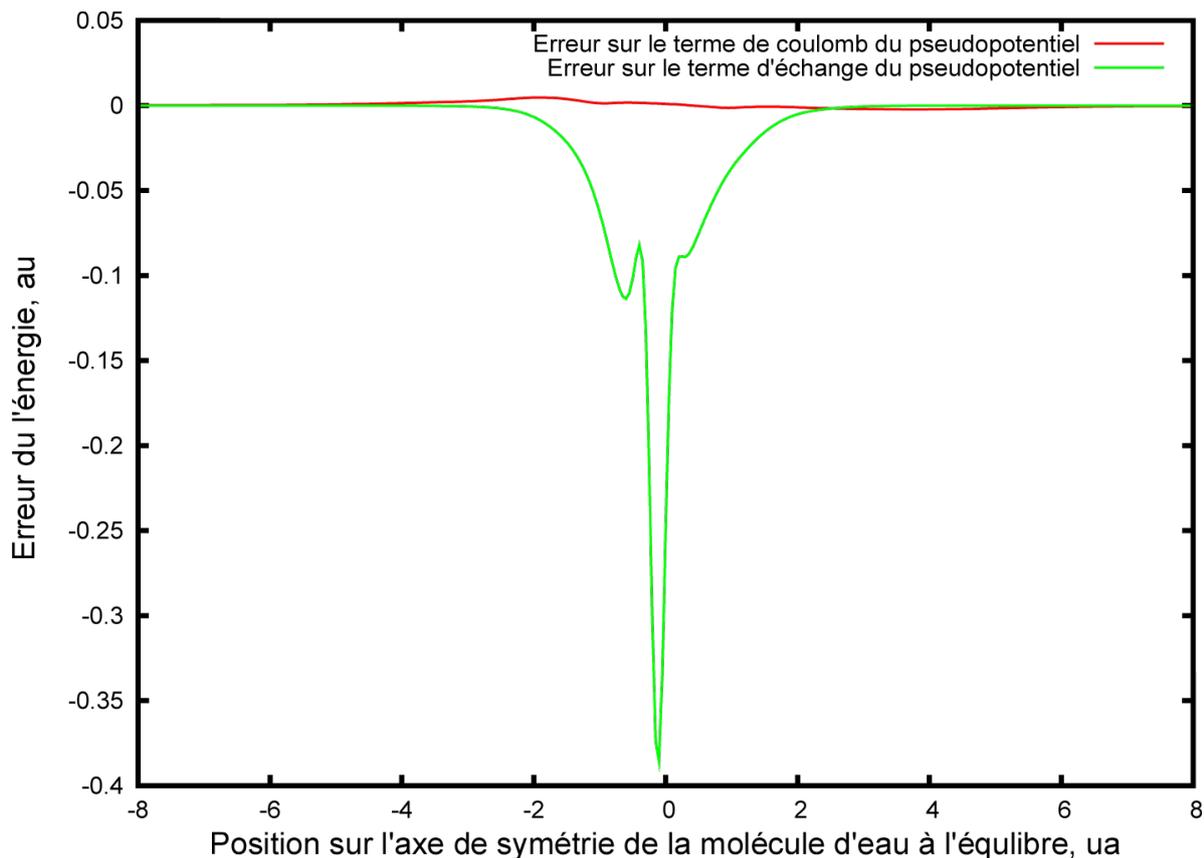


FIGURE 4.18 – Erreur sur les potentiels de Coulomb et d'échange du pseudopotentiel ajusté par rapport au pseudopotentiel à densité gelée, pour une charge d'onde S, d'exposant 25 ua. L'erreur sur le cœur pour l'échange est compensé partiellement par la répulsion de Pauli.

Lorsque l'on regarde les géométries que l'on obtient avec le pseudopotentiel à densité gelée, ce type de problème ne survient pas car l'échange et le coulomb sont calculés de façon équivalente à partir de la même densité. Ceci laisse supposé que l'on a certainement un problème de self-interaction. Normalement, les termes de type $V_{\mu\mu\mu\mu}^{coul}$ s'annulent avec les termes $V_{\mu\mu\mu\mu}^{ex}$. Or, du fait que l'on génère de deux manières différentes le terme coulombien et le terme d'échange, la différence entre $V_{\mu\mu\mu\mu}^{coul}$ et $V_{\mu\mu\mu\mu}^{ex}$ est non-nulle, et probablement non-négligeable par endroit. Ainsi, le potentiel devient trop attractif.

Nous ajoutons un mot sur l'impact de la forme de polarisation dans l'allure géométrique des systèmes traités dans cette section. En ce qui concerne OH^- et F^- , le fait de passer d'une polarisation de 3 à 1 centre n'impacte pas l'allure des géométrie. La polarisation n'étant dans ce cas qu'une faible correction sur l'énergie totale. En revanche, en ce qui concerne OH et F, les choses diffèrent. Ainsi, l'ordre des isomères devient identique à celui obtenu avec les calculs *ab-initio*. Ceci signe la grande sensibilité de ces systèmes à la façon dont ils sont décrit.

4.4.2 Effet de description sur l'énergie

Nous allons maintenant regarder les énergies de liaison soluté-eau pour les différentes paramétrisations de pseudopotentiel. La structure électronique du soluté est calculé au travers d'un calcul CASSCF.

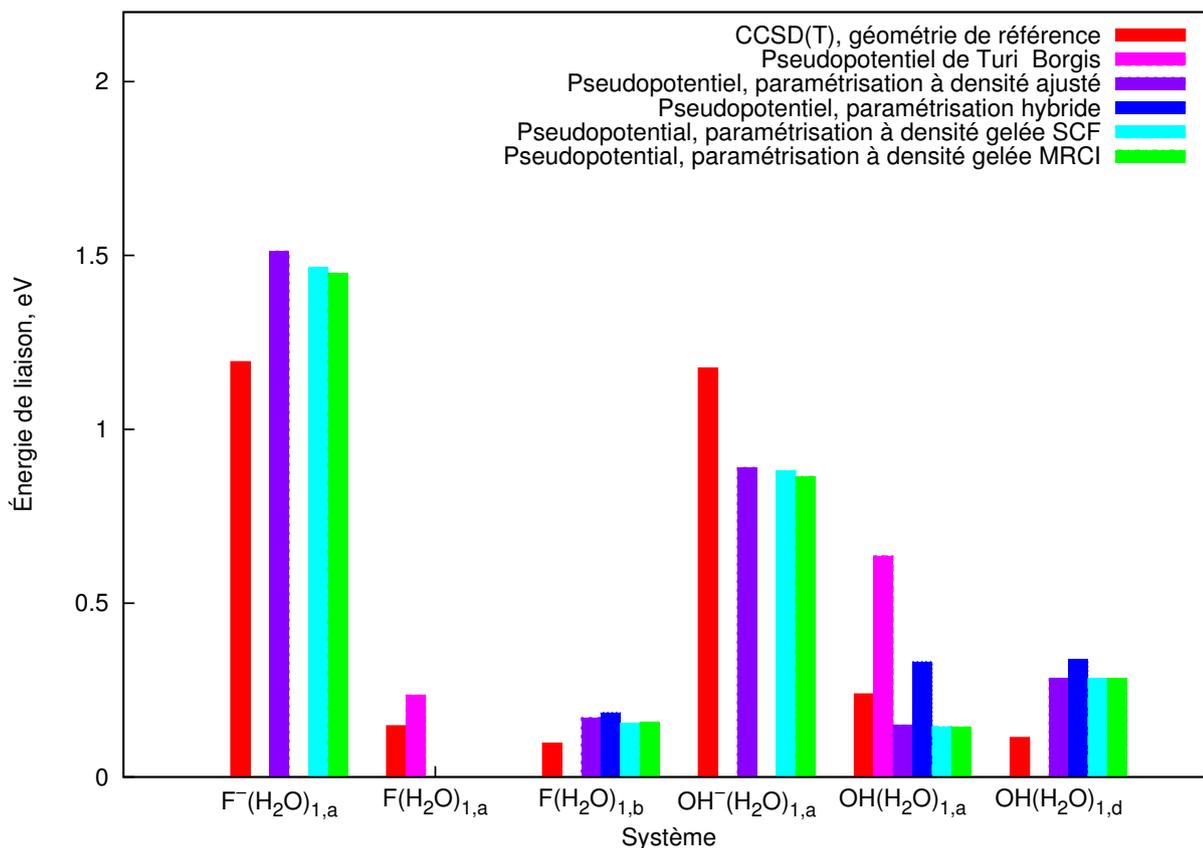


FIGURE 4.19 – Diagramme des énergies de liaisons obtenus avec les différentes version de pseudopotentiel, pour les systèmes tests. Calcul effectué avec un centre polarisable.

En regardant le diagramme 4.19, on s'aperçoit que pour les deux seuls cas géométriques reproduits par le modèle de Turi et Borgis, l'énergie de liaison évaluée est trop importante. Pour ce qui est de F^- et OH^- , nous voyons que l'énergie obtenue avec le pseudopotentiel ajusté est proche de celle obtenue avec le pseudopotentiel à densité gelée. Cette énergie est un peu plus faible que celle déterminée avec le calcul de référence mais ceci est aussi due à la géométrie du calcul de référence, où l'eau est plus déformée et donc remonte l'asymptote. Cependant, elle reste un peu plus grande que l'énergie calculée avec les pseudopotentiels à densité gelée du fait de l'erreur sur la self-interaction, intrinsèque à cette version de pseudopotentiel. En ce qui concerne $F(H_2O)_{1,b}$ et $OH(H_2O)_{1,b}$, nous notons que l'énergie calculée avec le pseudopotentiel ajusté est surestimée. Cette surestimation est également un signe du problème de self-interaction que l'on rencontre avec le pseudopotentiel ajusté et hybride.

De façon plus générale, le pseudopotentiel à densité gelée (SCF) donne des résultats un peu plus faibles mais reste concluant. Le fait d'employer une densité SOCI dans le pseudopotentiel à densité gelée améliore les choses, en permettant au soluté de s'approcher de l'eau. De cette manière, on améliore la reproduction des énergies de liaison. D'autre part, nous remarquons que l'erreur sur les énergies, avec le pseudopotentiel ajusté, est plus forte pour les systèmes où la liaison s'effectue entre le soluté et un des hydrogènes de l'eau. Ceci indique que l'erreur sur l'échange est plus forte sur les hydrogène de l'eau.

Système	Référence	Turi & Borgis	Pseudopotentiel			
			ajusté	hybride	densité gelée (SCF)	densité gelée (SOCl)
$F^-(H_2O)_{1,a}$	1194,8		1512,7		1466,5	1449,3
$F(H_2O)_{1,a}$	147,5	235,5				
$F(H_2O)_{1,b}$	97,3		171,2	185,4	154,6	157,5
$OH^-(H_2O)_{1,a}$	1176,9		890,1		881,3	865,0
$OH(H_2O)_{1,a}$	239,1	636,3	149,5	331,9	145,7	144,4
$OH(H_2O)_{1,b}$	113,7		283,9	338,4	284,2	284,0

TABLE 4.3 – Énergie de liaisons pour des systèmes tests pour chacune des paramétrisations du pseudopotentiel. Calcul effectué à un centre polarisable. Les énergies sont données en meV.

En conclusion à cette partie, le pseudopotentiel ajusté est d'une part limité par sa description de l'échange, qui est trop attractif à courte portée sur les hydrogènes. Pour remédier à ce problème, nous pourrions agrandir la base d'extraction du terme non-local mais cela restera certainement insuffisant car en dehors de la base servant à décrire l'eau, les fonctions de base des autres molécules d'eau et du soluté viennent se projeter sur ce terme d'échange. De plus, nous pensons que nous avons un effet d'auto-interaction qui tendrait à rendre l'interaction plus attractive qu'elle ne devrait l'être. Pour corriger cet effet, nous pourrions nous inspirer de ce qui est fait en DFT, pour ajouter un terme correctif au terme non-local, qui tendrait à annuler la self-interaction. Enfin, du point de vue du pseudopotentiel en lui-même, au vu des résultats obtenus avec le pseudopotentiel à densité gelée (SOCl), nous envisageons à l'avenir d'employer une paramétrisation basée sur une densité SOCl.

Chapitre 5

Dynamique moléculaire sur état excité et simulation Monte-Carlo.

Dans le chapitre qui suit, à l'aide des outils développés durant de travail de thèse, nous allons effectuer une première étude sur la dynamique des états excités $F^-(H_2O)_n$ et $OH^-(H_2O)_n$. En se basant sur ce qui a été observé dans la littérature pour $I^-(H_2O)_n$ et d'après l'étude statique *ab-initio* de F^- et OH^- , nous allons tout d'abord tenter d'imaginer le comportement dynamique de ces systèmes. Nous passerons ensuite à la dynamique effectuée avec notre modèle et nous analyserons les données obtenues. Nous compléterons enfin l'étude avec une partie consacrée à la simulation Monte-Carlo de $(H_2O)_n^-$ où nous montrerons notre capacité à associer à un spectre les effets d'isomérisation pour un pic donné. Ces résultats seront discutés et comparés à des mesures d'EDV sur des petits agrégats.

5.1 Hypothèse : extrapolation sur la dynamique de F^- et OH^- dans le premier état excité.

Nous allons dans cette partie traiter du possible comportement dynamique de F^- et OH^- en se basant sur les résultats obtenus pour les propriétés électroniques et géométriques que nous avons étudiées dans le chapitre 2. Nous nous appuyerons également sur les études existant dans la littérature sur I^- . Nous considérons la solvatation complète de l'anion (F^- , OH^- et I^-), dans l'état fondamental. Dans ce cas, que ce soit pour OH^- ou n'importe quel halogénure, l'anion considéré réorganise la première sphère de solvatation en créant 3 ou 4 liaisons hydrogènes avec les molécules d'eau les plus proches. Les halogénures vont diffuser dans le liquide, tout en maintenant au moins 3 liaisons hydrogènes. En ce qui concerne OH^- , il existe une autre voie de diffusion qui lui est propre. Du fait de sa nature chimique proche de l'eau, et de la faible barrière d'énergie entre OH^- et l'hydrogène d'une molécule d'eau, OH^- pourra diffuser efficacement par transfert de proton. Les dynamiques sont initiées, comme pour la photo-excitation, en plaçant le soluté sur le premier état singulet excité à transfert de charge vers le solvant. A partir de ce point, le comportement du système varie selon l'anion considéré. Nous commençons par analyser le comportement de I^- dans le liquide en nous basant sur les études menées dans la littérature.

5.1.1 Dynamique sur l'état excité de $I^-(H_2O)_n$.

Différentes études de dynamique *ab-initio* ont été réalisées dans la littérature, soit au niveau CASSCF [71, 72, 83], soit au niveau DFT [55, 73]. Pour les études CASSCF, les dynamiques sont effectuées sur le premier état excité 1P . Tous les auteurs ont utilisés un espace CAS(4,3) réduit,

i.e. 4 électrons dans 3 orbitales. C'est un peu surprenant dans la mesure où l'on devrait avoir un espace CAS(6,4) permettant de décrire correctement la dégénérescence des trois niveaux 2P de l'halogène mais Timerghazin et Peshlerbe mentionnent dans leur calcul que l'usage d'un tel espace n'affecte pas la dynamique observée [144]. En ce qui concerne les études en DFT, la dynamique est réalisée sur le premier état excité 3P . Comme nous l'avons vu précédemment pour le fluor, la PES de ce premier état triplet est parallèle à la PES du premier état singulet excité. Les dynamiques sont effectuées pour une durée de 500 à 600 fs.

En se basant sur ces études réalisées aussi bien en CASSCF qu'en DFT pour $I^-(H_2O)_{n=1-5}$, la relaxation du système sur l'état excité est indépendante du niveau de calcul. Sur les premières femtosecondes après initiation de la dynamique, une rotation rapide des hydrogènes se liant à l'iode est observée sans pour autant que l'iode bouge. Cette rotation rapide est due à la répulsion entre les hydrogènes qui ne sont plus retenus par la charge qui était portée par l'anion. Ce mouvement de rotation rapide entraîne une descente importante dans l'EDV sur l'état excité. Le système acquiert une grande quantité d'énergie cinétique et la structure de l'eau est encore peu favorable pour lier l'électron. Cette énergie cinétique acquise va permettre de réorganiser les molécules d'eau autour de l'électron. Le mouvement de l'iode neutre est plus lent car ce dernier est beaucoup plus lourd que les molécules d'eau qui l'environnent. L'électron s'éloigne le plus possible de l'iode neutre et à environ 200 fs, l'interaction de l'iode avec l'électron excédentaire devient négligeable et on constate une remontée de l'EDV. On a une séparation complète de l'électron excédentaire et de l'iode neutre. À plus long terme, les agrégats étudiés tendent à former une chaîne sur laquelle l'iode est fixé, loin de l'électron excédentaire. Malgré l'énergie cinétique fournie au système lors de l'excitation, les liaisons hydrogènes entre molécules d'eau semblent tenir et contribuer à la cohésion de l'agrégat. Le reste de la dynamique semble quant-à elle dominée par le mouvement du solvant. Cependant, à plus long terme, l'iode contribue à la stabilité du système en se polarisant avec l'eau, et en accroissant le dipôle global de l'agrégat.

En ce qui concernent les expériences de spectroscopie résolue en temps, les mesures effectuées par Kammrath *et al.* [11] sur des agrégats $I^-(H_2O)_{n=2-10}$ montrent une décroissance rapide de l'EDV sur une durée inférieure à la picoseconde, et une décroissance de l'EDV allant de 30 à 380 meV pour $n=5$ à 10. Sur ce temps court, le système se réorganise rapidement pour former $I \cdot (H_2O)_n^-$, d'où la forte décroissance de l'EDV. Pour des tailles inférieures, la diminution de l'EDV est trop faible pour être mesurée. L'EDV remonte ensuite à sa valeur maximale entre 450 et 1150 fs pour $n=5-10$. Ceci correspond à un détachement complet de l'électron pour se placer dans l'agrégat d'eau, et à une réorganisation de l'agrégat pour se stabiliser. Malgré tout, l'iode finit par se détacher complètement de l'agrégat d'eau d'où la diminution de 50 meV de l'EDV pour les temps longs. Cette valeur est à peu près identique pour l'ensemble des agrégats. Il ressort de cette étude que le système se relaxe en 1180 ± 354 fs et que le détachement complet de l'iode se produit beaucoup plus tard à environ 75 ± 15 ps [11].

Dans le liquide, en se basant sur l'étude menée par Iglev *et al.* [8] sur la dynamique de photo-ionisation, après avoir mené le système dans un état à transfert de charge, une paire de contact $(I \cdot e^-)_{aq}$ instable se forme au bout de 200 fs. L'électron se détache de l'iode neutre au bout de 540 fs pour une température de 70 °C à 700 fs pour 25°C pour former un complexe $(I/e^-)_{hyd}$. L'électron finit par complètement se solvater avec un rendement de $0,25 \pm 0,02$ (à 25 °C) à $0,53 \pm 0,02$ (à 75°C), ou bien il se recombine avec l'iode neutre parent avec une durée effective allant de 21 ± 2 à 16 ± 2 ps.

5.1.2 Analyse préliminaire de la dynamique de $F^-(H_2O)_n$ et $OH^-(H_2O)_n$.

En se basant sur le comportement dynamique de I^- détaillé ci-dessus, nous pouvons affirmer qu'après photo-excitation de OH^- ou de F^- , les liaisons liant les plus proches molécules d'eau au soluté se brisent à cause de la répulsion entre les hydrogènes de l'eau trop proches les uns

des autres. Étant sur une zone fortement répulsive de la surface d'énergie potentielle comme nous l'avons vu au chapitre 2 (cf. section 2.2.2), une grande quantité d'énergie cinétique est transmise au système. Cette énergie cinétique va se répartir entre le radical et les molécules d'eau qui étaient liées au soluté, et nous devrions observer la rotation des bras OH de l'eau telle que les bras OH pointe en direction opposée au soluté, permettant à l'électron de se localiser. Le radical OH et le fluor étant plus léger que l'iode, ces deux systèmes vont aussi se mettre à bouger de façon importante. Dans le cas du radical OH, une part de l'énergie cinétique acquise se traduit en énergie vibrationnelle. Dans le liquide, l'énergie cinétique acquise par le radical peut le propulser contre une molécule d'eau dans les premières centaines de femtosecondes. Les simulations sur les agrégats ne permettent pas en l'état actuel de connaître l'issue de cette dynamique dans le liquide.

Expérimentalement, une voie de recombinaison géminée rapide est observée pour OH^- après présolvatation de l'électron. Selon les mesures effectuées par Iglev *et al.*, cette voie rapide est observée pour OH^- au bout de 700 ± 200 fs avec un taux de $0,49 \pm 0,05$ [7]. Ce processus est indépendant de la température. Si aucune recombinaison géminée rapide ne se produit, la paire se refroidit en dissipant son surplus d'énergie cinétique à l'environnement proche, et l'électron tend à se solvater. A partir de là, l'électron excédentaire peut soit se recombiner avec le radical parent avec un temps caractéristique de 48 ps avec un rendement de $0,23 \pm 0,03$ pour le fluor [9], et avec un temps caractéristique de $14,5 \pm 2$ ps avec un rendement de $0,35 \pm 0,06$ pour OH [7] (soit $0,69 \pm 0,05$ par rapport à ce qui reste après la recombinaison géminée rapide). Sinon, l'électron finit par se détacher complètement du radical pour diffuser et se solvater complètement. L'efficacité avec laquelle on observe la recombinaison géminée dans ce cas dépend de la température du liquide, qui va permettre de rapprocher suffisamment ou non le radical d'une molécule d'eau. Le phénomène de recombinaison est plus important avec OH qu'avec F. On peut supposer que c'est grâce à l'inversion entre le fondamental de OH^- avec le premier état excité qui se produit pour certaines structures d'équilibre, ce qui n'est pas le cas pour le fluor.

5.2 Dynamique de $\text{F}^-(\text{H}_2\text{O})_{n=3,5}$ et $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_{n=3,5}$

Dans cette section, nous allons discuter des calculs de dynamique que nous avons effectué avec notre modèle sur le premier état excité pour $\text{F}^-(\text{H}_2\text{O})_{n=3,5}$ et $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_{n=3,5}$. La taille de ces agrégats est probablement insuffisante pour observer la recombinaison géminée. Néanmoins la dynamique sera instructive pour comprendre le comportement de l'électron excédentaire après photo-excitation. Les systèmes $\text{F}^-(\text{H}_2\text{O})_n$ et $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_n$ étant proches de $\text{I}^-(\text{H}_2\text{O})_n$, nous pouvons conjecturer une dynamique de relaxation comparable. Nous présenterons tout d'abord la façon dont les calculs ont été menés et nous présenterons ensuite les résultats obtenus pour F^- et OH^- .

5.2.1 Méthodologie.

Dans les calculs effectués, nous nous limitons à une description du soluté au niveau CASSCF avec un espace minimal pour éviter tout problème d'instabilité pouvant perturber le calcul de dynamique. Nous ne recourons donc pas à un calcul avec IC (interaction de configuration) car l'usage d'un espace tronqué engendre des instabilités de calcul. Ces instabilités sont dues aux orbitales virtuelles entrant ou sortant de l'espace actif et servant à faire l'IC. D'autre part, nous nous restreignons à un espace actif minimal pour le CASSCF, pour contraindre autant que possible le nombre de degrés de liberté dans l'optimisation des orbitales pouvant mener à des changements de nature, et enfin pour optimiser la vitesse du calcul. Les surfaces d'énergie potentielle obtenues sont suffisantes pour permettre une description assez fiable de la dynamique du système. Le calcul de dynamique s'effectue sur l'état ^1P pour le fluorure et sur l'état $^1\Pi$ pour OH^- . L'espace taillé pour le CASSCF est identique pour F^- et pour OH^- , et se présente sous la forme suivante :

	F ⁻	OH ⁻
Inactives	2	2
Actives	4	4
Électrons	6	6
Nombre de racines	4	3
Poids des racines	1,00	1,00
	0,20	0,10
	0,20	0,10
	0,20	

TABLE 5.1 – Tableau des paramètres servant à effectuer le CASSCF sur le premier état excité du singlet pour F⁻ et OH⁻.

La base employée pour décrire le soluté est une base aug-cc-pVDZ. Quand à la charge se délocalisant sur l'eau, elle est décrite à l'aide d'une base modifiée à partir de l'aug-cc-pVDZ. Nous avons eu recours à cette approche pour la description de la charge se délocalisant sur l'eau afin de réduire la taille du calcul et la consommation mémoire. De plus, la densité électronique de l'eau est elle même représentée sur cette base pour le pseudopotentiel. Les paramètres de la base modifiée servant à décrire la charge délocalisée sur l'eau sont donnés ci-dessous :

<i>s</i>	<i>p</i>	<i>s</i>		
11720,0	17,000	0.000710	-0.000160	
1759,00	3,8540	0.005470	-0.001263	
400,800	1,0460	0.027837	-0.006267	
113,700	0,2753	0.104800	-0.025716	
37,0300		0.283062	-0.070924	
13,2700		0.448719	-0.165411	
5,02500		0.270952	-0.116955	
1,01300		0.015458	0.557368	
0,30230		-0.002585	0.572759	1.000000
		<i>p</i>		
		0.043018		
		0.228913		
		0.508728		
		0.460531	1.000000	

(a) Exposant de la base pour l'oxygène de l'eau (b) Coefficient de contraction pour la base de l'oxygène de l'eau

TABLE 5.2 – Base $9s4p.3s2p$ pour l'oxygène de l'eau, employée pour la description de la charge transférée vers l'eau. Seul les coefficients non-nuls sont donnés.

s
13.0100
1.96200
0.44460
0.12200
0.03675
0.01100
0.00333

(a) Exposant de la base pour les hydrogènes de l'eau

s	
0.019685	
0.137977	
0.478148	
0.501240	1.000000
	1.000000
	1.000000
	1.000000

(b) Coefficient de contraction pour la base des hydrogènes de l'eau

TABLE 5.3 – Base $7s.5s$ pour les hydrogènes de l'eau, employée pour la description de la charge transférée vers l'eau. Seule les coefficients non-nuls sont donnés.

Concernant la description de l'interaction entre le soluté et l'eau, nous employons le pseudopotentiel à densité SOCI gelée. Nous effectuons le choix de cette version de pseudopotentiel pour avoir la description la plus fiable du système. De plus, au vue de la taille des systèmes étudiés, le rapport entre temps de calcul et précision reste encore raisonnable. En ce qui concerne la description de la polarisation, nous employons la description à trois centres polarisables. La dynamique du système est intégrée par la méthode de Beeman [145]. Le pas de temps employé pour la dynamique est de 20 ua, soit environ 0.48 fs et ce pour une durée avoisinant 1 ps. Toujours dans un souci de stabilité, nous décrivons essentiellement des systèmes deutérés, pour amortir le mouvement rapide des hydrogènes. Nous précisons par la suite si le système observé est deutéré ou non. Les points de départ des calculs de dynamique que nous effectuons correspondent aux géométries d'équilibre du fondamental. Nous considérons la transition du fondamental vers le premier état excité 1P comme étant de type Franck-Condon, c'est à dire verticale et instantanée, sans effet du mouvement des noyaux.

A l'heure actuelle, l'évaluation des forces s'effectue de façon numérique via la méthode des différences finies centrées. Nous parallélisons le calcul des énergies servant à effectuer l'évaluation pour chacun des déplacements, pour un centre donné. Aussi, pour gagner du temps de calcul, la densité du système au pas de temps précédent est réutilisée pour initialiser le nouveau calcul CASSCF. De cette manière, le calcul CASSCF démarre plus près du minimum et nécessite moins d'itérations pour converger vers une solution.

5.2.2 Dynamique de $F^-(H_2O)_{n=3,5}$.

5.2.2.a $F^-(H_2O)_3$

Le premier système que nous étudions et qui nous servira de référence est $F^-(H_2O)_3$, avec pour point de départ l'isomère 3a du fondamental (cf. section 2.2). Ce genre de structure n'est pas lié après photo-excitation en temps normal mais ceci importe peu dans le cas présent. L'intérêt est d'avoir une idée du comportement de ce type de système. Le calcul est effectué sans ajout de température. Les résultats sont résumés sur les figures 5.1 à 5.3.

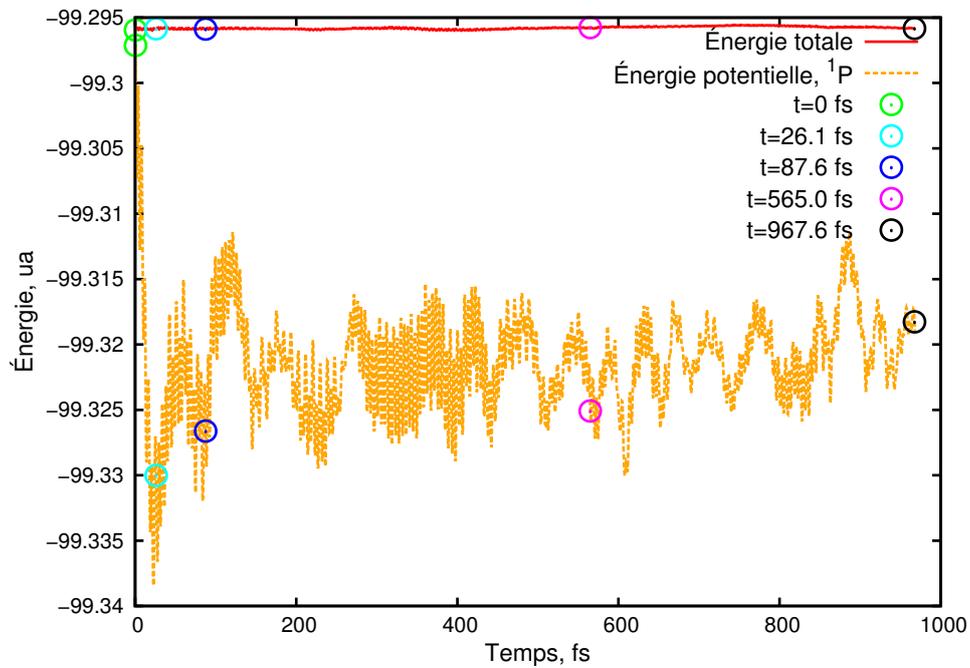


FIGURE 5.1 – Évolution de l'énergie potentielle de $F^-(H_2O)_3$ au cours de la dynamique. Les ronds indiquent l'énergie aux instants t reportés sur la figure 5.3.

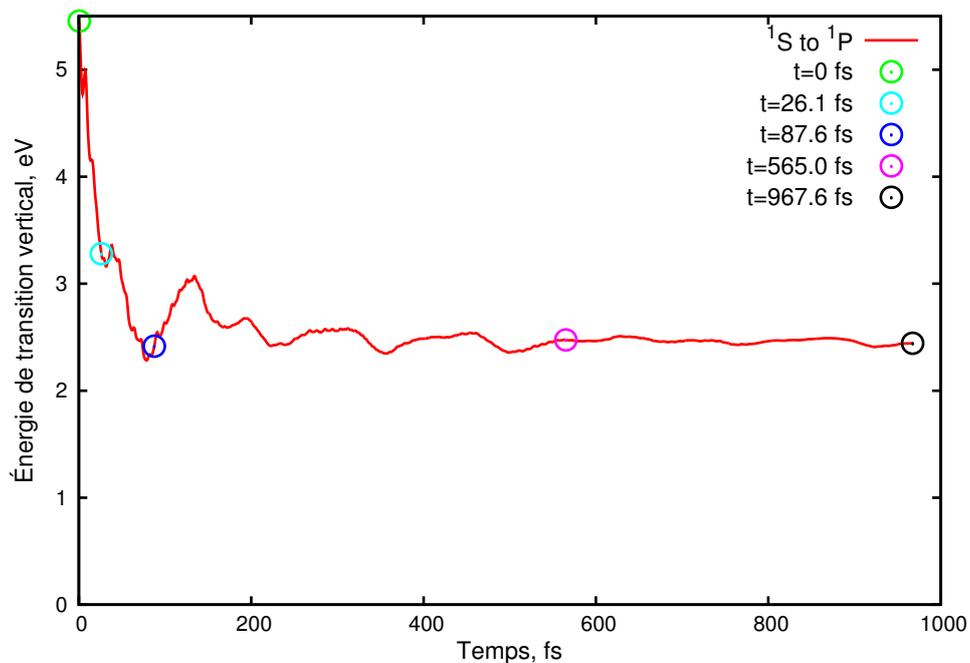


FIGURE 5.2 – Évolution de l'énergie de transition verticale de l'état 1S vers le premier état excité 1P au cours du temps de la dynamique de $F^-(H_2O)_3$. Les ronds indiquent l'énergie aux instants t reportés sur la figure 5.3.

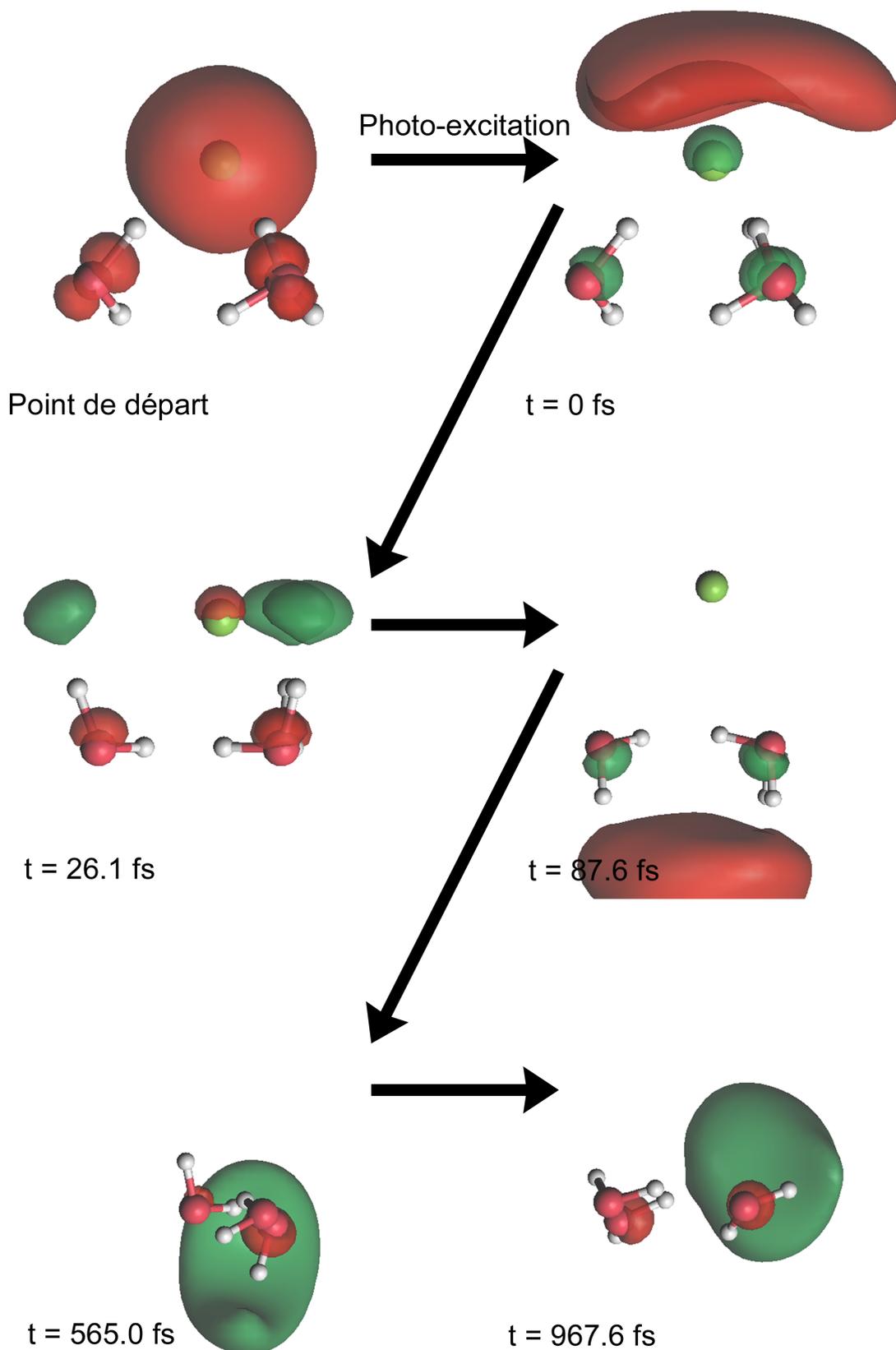


FIGURE 5.3 – Évolution de $F^-(H_2O)_3$ au cours de la dynamique. Les lobes rouges et vert représentent la façon dont l'électron excédentaire se répartit dans le système au cours de la dynamique.

D'après la figure 5.1, nous constatons une forte décroissance de l'énergie potentielle jusqu'à 23 fs, avant de remonter se stabiliser. Nous injectons donc une énergie cinétique de 1.157 eV dans le système après photo-excitation. Cette énergie cinétique va se répartir sous différentes formes

comme l'oscillation des hydrogènes de l'eau d'une part, et à travers le mouvement individuel des molécules composant le système. Nous observons deux régimes d'oscillations sur cette figure. Le premier correspond simplement au mouvement d'oscillation rapide des hydrogènes et l'autre, plus long, correspond à la réorganisation du système. En regardant la variation de géométrie du système, nous constatons d'après la figure 5.3 que l'énergie cinétique injectée est suffisante pour éjecter le fluor neutre et commencer à évaporer une molécule d'eau, sur des temps plus longs. En ce qui concerne la figure 5.2, comme pour l'énergie potentielle, nous observons une forte décroissance de l'énergie de transition, signant le rapprochement de l'état du fondamental vers le premier état excité 1P . Cette décroissance en énergie est d'environ 3,171 eV et se termine à environ 78,4 fs, avant de remonter. L'énergie de transition finit par tendre vers une valeur constante d'environ 2,5 eV, énergie qui correspond à l'énergie de transition à l'asymptote de $F^- (^1S) + (H_2O)_3 \rightarrow F (^2P) + (H_2O)_3^-$.

D'après la figure 5.3, avant photo-excitation, la densité électronique est répartie de façon à peu près uniforme et isotrope sur le F^- , avec un peu de charge transférée sur les oxygènes des molécules d'eau. L'interaction de type charge-charge entre le F^- et les hydrogènes de l'eau qui portent une charge partielle positive domine la répulsion que l'on peut observer entre les hydrogènes de l'eau. Le F^- empêche l'eau de se coordonner et minimise son énergie en se liant avec trois hydrogènes.

À $t = 0$ fs, l'énergie de transition déterminée avec notre calcul est de 5,455 eV contre 6.771 eV avec un calcul CASPT2 avec une base augmentée de fonctions diffuses (cf. table 2.8, section 2.2.2.c). Par rapport au calcul de référence *ab-initio*, nous manquons très certainement de corrélation dynamique, en particulier dans l'état fondamental. D'autre part, l'énergie de détachement verticale, bien que négative, est de -1.743 eV. Cette valeur semble importante comparée à la valeur *ab-initio* de référence qui est de -0.142 eV pour l'EDV. On observe une différence comparable dans le calcul des énergies de transition du fondamental vers le premier état excité. Un tel décalage peut s'expliquer en partie par la nature du calcul CASSCF effectué. Il est difficile de trouver un jeu de poids permettant d'avoir des orbitales qui décrivent aussi bien le fondamental que le premier état excité, car les orbitales du fondamental sont de nature très différentes de celles du premier état excité. Une des solutions envisageable pour la suite serait d'effectuer une IC des simples et des doubles excitations avec un espace d'orbitale complet. Ainsi, nous retrouverions le bon écart en énergie entre les états d'une part, et la bonne position relative des états du chargé avec le neutre.

Concernant l'allure de l'orbitale de l'électron excédentaire, nous constatons une répartition très différente de la densité par rapport à ce qui est observée dans le fondamental. La distribution de l'électron excédentaire n'est plus du tout répartie de façon isotrope autour du neutre, mais se place derrière le fluor en débordant sur les bords en direction des hydrogènes de l'eau qui étaient liés à F^- . Un peu de charge reste malgré tout sur le fluor et sur les oxygènes de l'eau. L'électron excédentaire prend cette configuration qui lui est favorable car le dipôle total des molécules d'eau génère un puits dans lequel l'électron se loge au début de la dynamique. En ce qui concerne le fluor neutre créé, ce dernier ressent aussi le dipôle de l'agrégat d'eau, mais étant faiblement polarisable, le dipôle induit contribue peu au dipôle global, ce qui n'aide pas à lier et localiser d'avantage l'électron, d'où un électron très diffus. Dans cette situation, plus aucune charge n'est présente pour maintenir les hydrogènes de l'eau liés au fluor et la répulsion entre hydrogène domine l'interaction entre le fluor et les hydrogènes, ce qui amène le système à s'ouvrir et fournir une grande quantité d'énergie cinétique au système, en faisant tourner les molécules d'eau.

À $t = 26,1$ fs, nous constatons une forte descente de l'énergie de transition ($\sim 3,28$ eV) et de l'énergie potentielle. On observe le début du basculement des hydrogènes précédemment liés au fluor vers l'extérieur. Cette libération des hydrogènes amène l'électron excédentaire à se positionner sur ces hydrogènes libres. Le transfert de charge du fluor avec l'agrégat d'eau n'est pas complet et il reste un peu de charge excédentaire sur le fluor.

À $t = 87,6$ fs, l'énergie de transition verticale est au plus bas avec une énergie de transition d'environ 2,416 eV. C'est d'ailleurs à ce moment que la charge excédentaire est complètement

transférée du fluor vers l'agrégat d'eau. La structure obtenue à ce moment pour l'agrégat d'eau est typique de ce que l'on observe pour les agrégats d'eau négativement chargés (cf. section 4.1, figure 4.1, isomère 3a). L'énergie cinétique transmise au fluor est en revanche importante, si bien que l'on observe le détachement du fluor neutre de l'agrégat.

À $t = 565,0$ fs, l'agrégat d'eau négativement chargé formé s'est réorganisé en une chaîne, structure favorable pour l'électron car maximisant le dipôle de l'agrégat. Quant au fluor, ce dernier est complètement détaché et n'interagit plus avec l'agrégat. D'un point de vue énergétique, nous observons que l'énergie de transition du fondamental vers le premier état excité stagne.

À $t = 967,6$ fs, dernier point de la dynamique, le système commence à évaporer une molécule d'eau. Du fait de l'arrangement entre l'agrégat à deux molécules d'eau et la molécule d'eau seule, l'électron se trouve entre les deux systèmes en formation. Cependant, les structures à deux molécules d'eau sont capables de lier l'électron à l'inverse de la molécule d'eau seule. Il est probable que $(\text{H}_2\text{O})_2^-$ se forme au bout de 1 ps, mais cette voie entre en compétition avec l'ionisation adiabatique.

Globalement, il ressort que l'on solvate l'électron dans le cas présent. L'énergie cinétique libérée lors de la photo-excitation a permis d'éjecter le fluor neutre et de former le système $(\text{H}_2\text{O})_3^-$ avec une quantité importante d'énergie interne, si bien que sur la fin de la dynamique, nous commençons à observer l'évaporation d'une molécule d'eau. Dans un environnement confiné comme le liquide, le fluor aura moins de liberté de mouvement, tout comme les molécules d'eau de la première sphère de solvation.

Nous avons testé l'impact sur la dynamique le fait de passer d'atomes d'hydrogène à des atomes de deutérium. À temps court, le mouvement globale de rotation des molécules d'eau est plus lent, entraînant un transfert de charge de F^- vers l'eau plus lent passant de 87 fs à 120 fs. Le fait d'avoir des atomes de deutérium limite le mouvement de vibration des molécules d'eau. L'énergie cinétique de l'eau se traduit plus fortement par le déplacement et la rotation des molécules d'eau que par la vibration des bras OD. À long terme, ceci se traduit par une formation de chaîne plus rapide et l'évaporation plus rapide d'une molécule d'eau.

Il ressort aussi de cette dynamique à trois molécules d'eau, un comportement assez similaire à ce qui est observé pour $\text{Cl}^-(\text{H}_2\text{O})_3$ et $\text{I}^-(\text{H}_2\text{O})_3$ dans l'étude de dynamique *ab-initio* de Kolaski *et al.* [71] sur le premier état excité du singulet. La façon dont l'agrégat d'eau s'ouvre et forme une chaîne est également observée pour Cl^- et I^- . La différence notable est le temps nécessaire pour éjecter le radical neutre, et le temps nécessaire pour ouvrir l'agrégat et former la chaîne. Le processus dynamique semble plus rapide avec F^- et bien plus lent avec I^- . Ceci s'explique d'une part par l'inertie plus importante de l'iode comparée au fluor, et à la quantité d'énergie cinétique libérée selon l'anion. Il semble que l'énergie cinétique libérée soit plus importante dans le cas du fluor que pour le chlore, et surtout que pour l'iode. Ceci s'explique par l'énergie de liaison qui est plus importante entre le fluor et l'eau, que pour l'iode et l'eau.

5.2.2.b $\text{F}^-(\text{D}_2\text{O})_5$

Pour analyser l'effet de la taille de l'agrégat sur le système, nous avons effectué la dynamique de $\text{F}^-(\text{D}_2\text{O})_5$, avec pour point de départ, l'isomère 5a du fondamental. Au contraire du cas précédent, cet isomère est lié dans son premier état excité. Nous avons fait le choix d'employer des atomes de deutérium à la place des hydrogènes pour augmenter un peu le pas de temps et ainsi nous obtenons les résultats présentés sur les figures 5.4 à 5.6 :

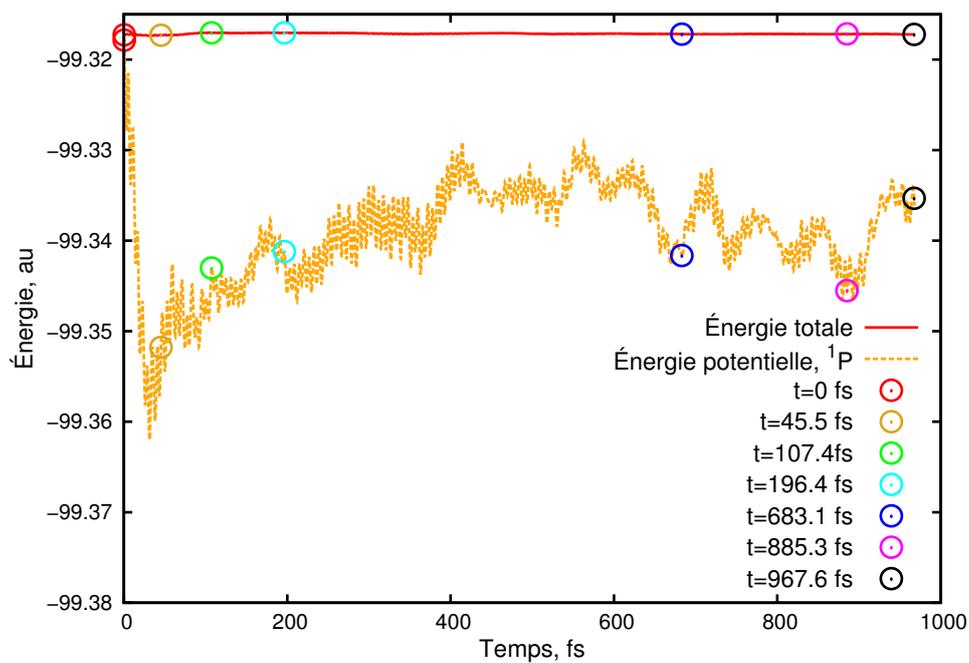


FIGURE 5.4 – Évolution de l'énergie potentielle de $F^-(D_2O)_5$ au cours du temps de la dynamique. Les ronds indiquent l'énergie aux instants t reportés sur la figure 5.6.

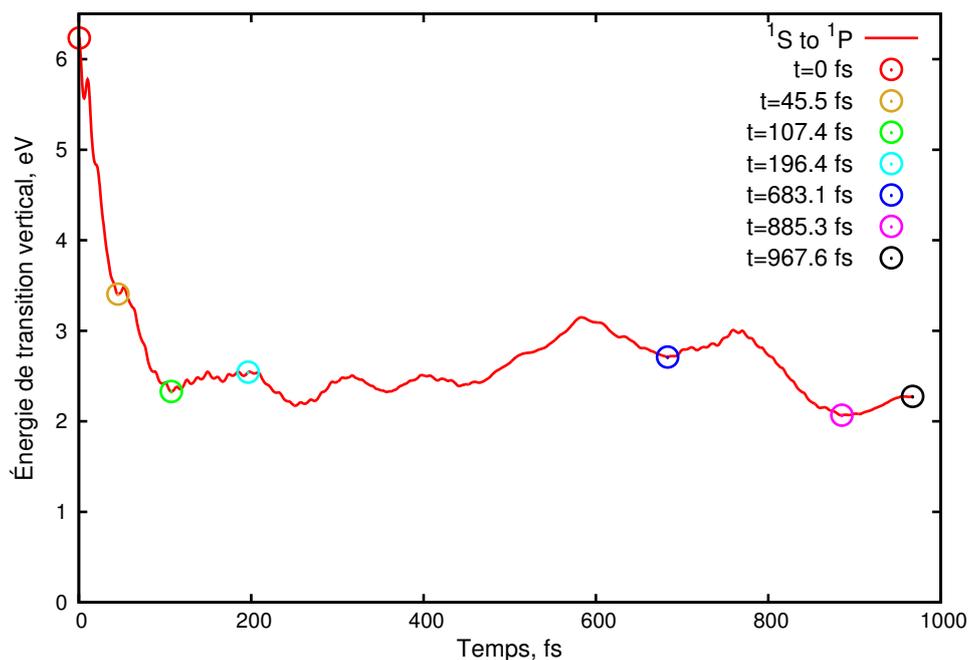


FIGURE 5.5 – Évolution de l'énergie de transition verticale de l'état 1S vers le premier état excité 1P au cours du temps de la dynamique de $F^-(D_2O)_5$. Les ronds indiquent l'énergie aux instants t reportés sur la figure 5.6.

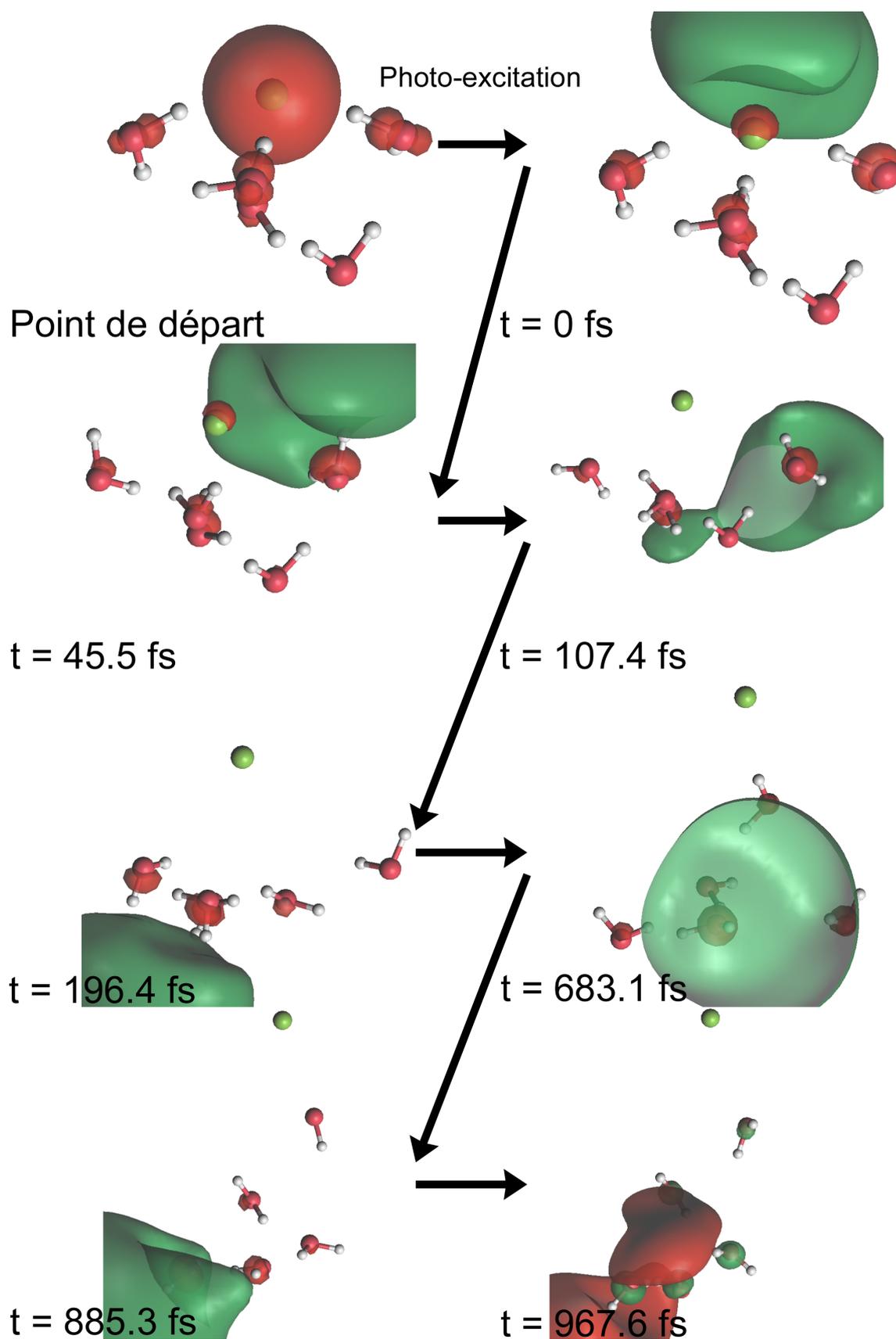


FIGURE 5.6 – Évolution de $F^-(D_2O)_5$ au cours de la dynamique. Les lobes rouge et vert représentent la façon dont l'électron excédentaire se répartit dans le système au cours de la dynamique.

Selon les figures 5.1 et 5.4, le fait de passer de 3 à 5 molécules d'eau n'influence pas de façon significative l'allure de l'énergie cinétique injectée au système. Par rapport au système à 3 molécules d'eau, l'énergie de transition au début de la dynamique à 5 molécules d'eau est un peu plus

grande d'après la figure 5.5. Cette énergie décroît fortement sur les 100 premières femtosecondes comme pour le cas à 3 molécules d'eau. L'évolution est cependant un peu plus chaotique, avec des remontés et des descentes dans l'énergie de transition jusqu'à la fin de la dynamique. En regardant la dynamique, nous constatons que le fluor ne se détache pas complètement de l'agrégat et reste un moment dans la périphérie de l'agrégat d'eau. Le fluor tend d'ailleurs à se lier à un hydrogène pendant un court instant durant la dynamique. Les fluctuations observées dans l'évolution de l'énergie de transition verticale sur la figure 5.5 signent la présence du fluor qui selon sa distance avec l'agrégat d'eau, permet de rapprocher la PES de l'état fondamental avec la PES du premier état excité. Le fluor tend malgré tout à se détacher complètement de l'agrégat sur les temps plus longs. Enfin, nous constatons qu'en terme de valeurs d'énergie de transition, le fait de passer de 3 à 5 molécules d'eau dans l'agrégat ne modifie pas de façon visible les valeurs d'énergie de transition.

Selon la figure 5.6, nous n'observons pas de différence importante dans le comportement de l'électron excédentaire à 3 et 5 molécules d'eau dans l'agrégat d'eau. Il apparait que le fluor n'influence pas le mouvement des molécule d'eau, mais que ce dernier subit le mouvement des molécules d'eau.

À $t = 0$ fs, juste après photo-excitation, l'électron excédentaire est d'avantage localisé derrière le fluor. Le dipôle de l'agrégat d'eau, et le dipôle induit du fluor étant un peu plus fort, l'électron est lié un peu plus fermement à l'agrégat. Le comportement qui suit à $t = 45.5$ fs et à $t = 107.4$ fs est assez similaire, à ce que l'on observe pour trois molécules, c'est à dire que l'on transfère rapidement la charge excédentaire du fluor vers l'eau. L'énergie cinétique injectée dans l'agrégat permet à celui-ci de se réorganiser en une structure qui sera plus favorable pour accueillir l'électron excédentaire. Cependant, du fait de l'asymétrie de l'agrégat de départ, au lieu de transférer l'électron excédentaire à l'ensemble des molécules d'eau, l'électron se transfère à une seule molécule d'eau qui présente un motif rapidement un motif favorable pour accueillir l'électron.

À $t = 196,4$ fs, trois molécules d'eau libèrent un hydrogène. Une couche de molécule d'eau sépare l'électron du fluor. On observe à partir de ce temps la solvatation de l'électron dans l'agrégat d'eau.

À $t = 683,1$ fs, le fluor se dirige vers un hydrogène libre d'une molécule d'eau éloignée de l'électron excédentaire. Le fluor neutre se lie à cet hydrogène mais l'énergie cinétique étant supérieur à l'énergie de liaison, le fluor finit par être éjecté.

À $t = 885,3$ fs, nous constatons que le système finit par former une chaîne de molécules d'eau comme dans le cas précédent. Cependant, le processus semble plus lent que pour le cas de l'agrégat à 3 molécules car selon la figure 5.3, une chaîne est formée à $t = 565,0$ fs et à $t = 967,6$ fs, la chaîne n'est toujours pas complètement formée. Le fait d'employer des atomes de deutérium ne doit pas influencer la temps de formation de la chaîne. Comme observé pour $F^-(H_2O)_3$, le fait de passer des atomes d'hydrogène à des atomes de deutérium limite le mouvement vibrationnel des molécules d'eau et à long terme, permet aux molécules d'eau de se réorganiser plus rapidement.

Il apparait qu'en augmentant la taille de l'agrégat, on tend à stabiliser un peu plus longtemps le fluor à la périphérie de l'agrégat d'eau. Le mouvement du fluor va être dirigé par celui des molécules d'eau. La taille de l'agrégat semble peu influencer la rapidité à laquelle l'électron est transféré du fluor à l'eau. Nous constatons que l'on solvate l'électron à partir de 200 fs, où l'on observe une couche de molécule d'eau entre le fluor et l'électron excédentaire. La trajectoire effectuée ici amène le fluor à se détacher complètement de l'agrégat, et à former un agrégat d'eau négativement chargé, qui en extrapolant un peu nos résultats, tend à prendre une forme de chaîne. À l'avenir et pour confirmer ces tendances, il sera intéressant d'augmenter la statistique en effectuant quelques trajectoires de plus à 5 molécules d'eau, et d'effectuer un calcul à 7 molécules d'eau car on entame dans ce cas la deuxième couche de solvatation.

La géométrie de départ servant à effectuer le calcul de dynamique pour $F^-(D_2O)_5$ est très

similaire à celle utilisée par Maket *al.* [72]. Au départ, la densité de l'électron excédentaire est plus concentrée derrière l'iode neutre que pour le fluor. Comme dans le cadre de notre étude pour F^- , les hydrogènes de l'eau tournent, et la charge se transfère sur la même molécule d'eau que dans notre étude, à cause de l'asymétrie de la géométrie de départ. Le transfert de l'électron de I^- vers l'agrégat s'effectue sur des durées similaires à celle observées pour F^- . La façon dont l'agrégat d'eau se réorganise semble peu différer de ce qui est observée pour $F^-(D_2O)_5$, avec la formation d'un anneau à 4 molécules sur lequel une molécule d'eau s'attache à la fin de la dynamique. Par contre, à cause de l'inertie de l'iode, celui-ci n'est pas encore éjecté de l'agrégat d'eau. Takahashi et Takayanagi [55] ont aussi effectué un calcul de dynamique sur $I^-(H_2O)_5$ et sur plus de géométries. Le transfert de l'électron excédentaire de l'iode vers l'agrégat s'effectue sur les mêmes durées observées et la dynamique qui suit concorde avec ce que nous observons.

5.2.3 Dynamique de $OD^-(D_2O)_{n=3,5}$.

5.2.3.a $OD^-(D_2O)_3$

Tout comme pour le fluorure, nous débutons l'étude de la dynamique de $OD^-(D_2O)_n$, avec comme point de départ l'isomère 3a du fondamental (cf. [81]). Nous choisissons de considérer des atomes de deutérium à la place des atomes d'hydrogène dans toute l'étude concernant OH^- pour faciliter l'intégration lors de la dynamique du système. Les résultats de la dynamique sont résumés dans les figures 5.7 à 5.9.

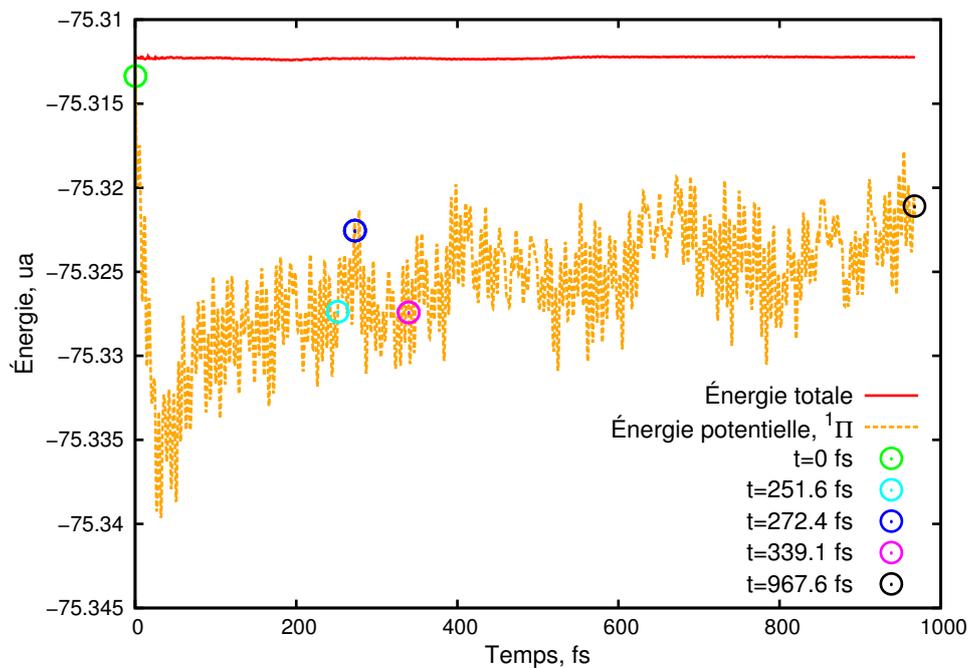


FIGURE 5.7 – Évolution de l'énergie potentielle de $\text{OD}^-(\text{D}_2\text{O})_3$ au cours de la dynamique. Les ronds indiquent l'énergie aux instants t reportés sur la figure 5.9.

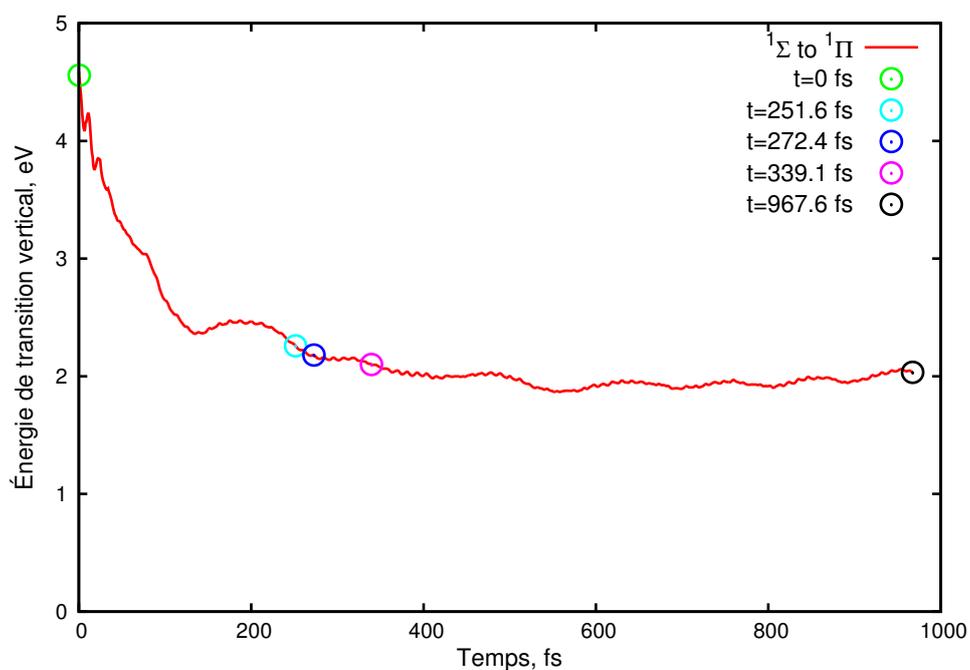


FIGURE 5.8 – Évolution de l'énergie de transition verticale de l'état $^1\Sigma$ vers le premier état excité $^1\Pi$ au cours du temps de la dynamique de $[\text{OD}^-(\text{D}_2\text{O})_3]^*$. Les ronds indiquent l'énergie aux instants t reportés sur la figure 5.9.

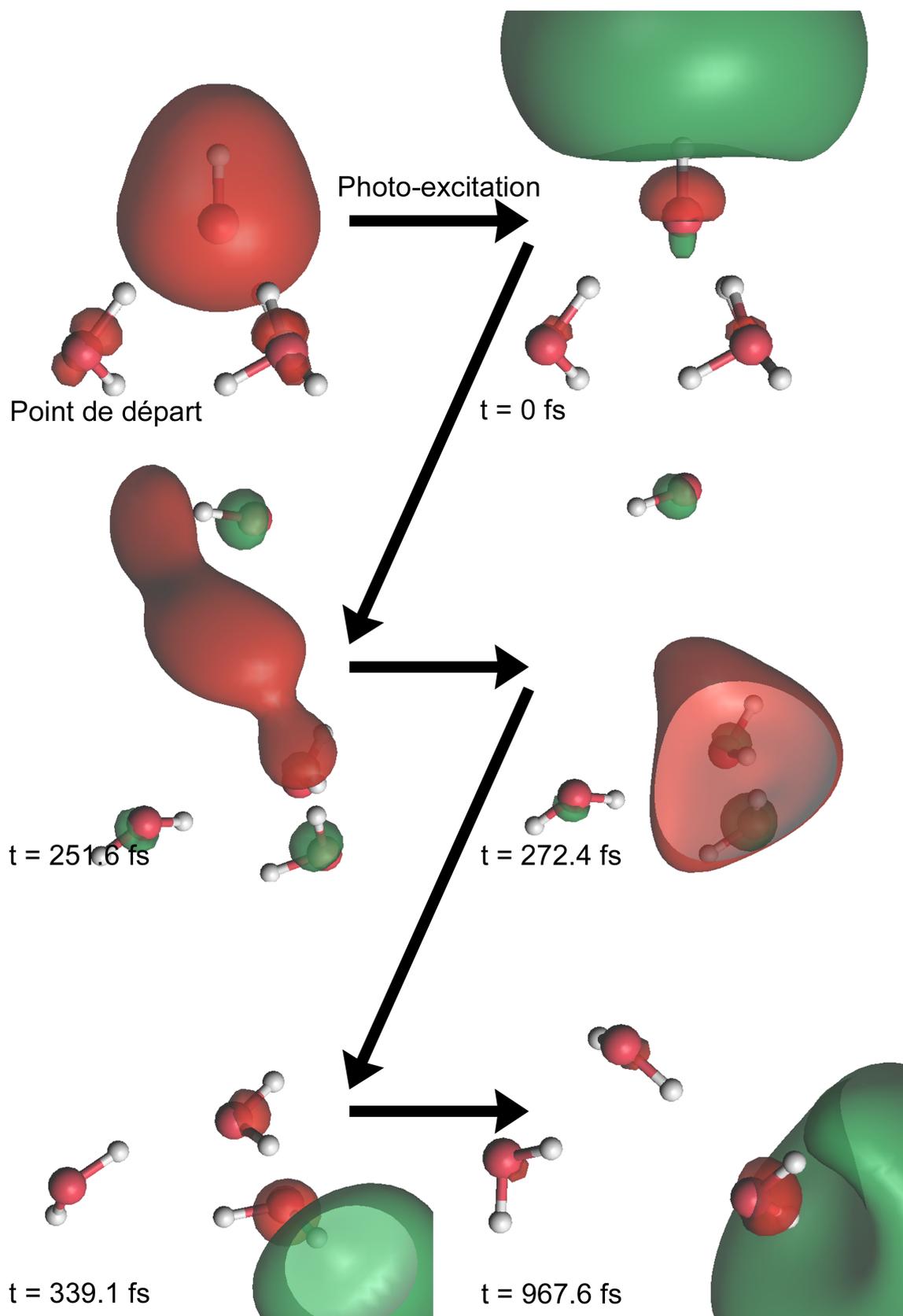


FIGURE 5.9 – Évolution de $\text{OD}^-(\text{D}_2\text{O})_3$ au cours de la dynamique. Les lobes rouges et vert représentent la façon dont l'électron excédentaire se répartie dans le système au cours de la dynamique.

Tout comme pour la dynamique de $\text{F}^-(\text{H}_2\text{O})_3$, nous observons une forte décroissance de l'énergie potentielle sur une durée de 31 fs selon la figure 5.7. L'énergie cinétique ainsi injectée au système est d'environ 0,748 eV, ce qui est un peu moins que ce qui est observé pour F^- . Cette

énergie cinétique va se traduire par la réorganisation de l'agrégat d'eau et la vibration des molécules d'eau et de OD^- . L'énergie cinétique ainsi injectée dans le système est suffisante pour évaporer le radical OD^- de l'agrégat en se basant sur ce que l'on observe sur la figure 5.9. En ce qui concerne l'évolution de l'énergie de transition verticale du fondamental vers le premier état excité du singulet, nous observons tout comme pour F^- , une décroissance de l'énergie d'environ 2,23 eV sur une durée d'environ 135 fs. L'énergie de transition remonte dès lors un peu avant de redescendre. La redescende de l'énergie de transition dans le cas présent traduit le mouvement de rotation du radical OD, où le deutérium tourne de l'extérieur de l'agrégat vers l'intérieur de manière à aligner favorablement le dipôle de OD avec la charge négative de l'agrégat. Une fois complètement tourné, le radical OD se détache complètement de l'agrégat. Du point de vue de l'évolution de l'énergie de transition, celle-ci tend vers une valeur asymptotique de 1,98 eV, énergie qui correspond à l'énergie de transition à l'asymptote de $\text{OD}^- (^1\Sigma) + (\text{D}_2\text{O})_3 \rightarrow \text{OD} (^2\Pi) + (\text{D}_2\text{O})_3^-$.

D'après la figure 5.9, avant photo-excitation, la densité électronique de OD^- a une forme de poire, avec un peu de charge se transférée sur les orbitales anti-liantes des molécules d'eau qui l'environnent. Ce que nous observons pour l'hydroxyde est identique à ce que nous observons pour le fluorure. L'anion va organiser dans sa première sphère de solvatation la façon dont les molécules d'eau se structurent en rompant la coordination des molécules d'eau entre elles.

À $t = 0$ fs, la photo-excitation est initiée. L'énergie de transition déterminée par notre modèle est d'environ 4,6 eV contre environ 4,8 eV selon Zanuttini *et al.* [81] pour la même structure. Au contraire du calcul effectué sur le fluorure, l'énergie semble plus en accord avec les calculs *ab-initio*. Concernant l'allure de l'orbitale de la charge excédentaire, celle-ci est localisée derrière le deutérium de OD^- , avec un peu de charge localisée sur les oxygènes de l'eau. Le radical OD ayant naturellement un dipôle de 1,8 D et présentant un site H libre, il est favorable pour l'électron de s'attacher ainsi au système. En comparaison avec $\text{F}^-(\text{H}_2\text{O})_3$, l'électron est bien mieux localisé sur $\text{OD}^-(\text{D}_2\text{O})_3$. Comme pour $\text{F}^-(\text{H}_2\text{O})_3$, la charge excédentaire se situant derrière le radical neutre OD, il n'y a plus de charge pour maintenir les atomes de deutérium des molécules d'eau aussi proches les unes des autres. Bien que l'interaction entre l'oxygène de OD avec les deutériums de l'eau soit attractive, la répulsion entre deutérium va l'emporter.

À $t = 251,6$ fs, le transfert de charge de OD vers l'agrégat d'eau débute, en même temps que le mouvement de rotation de OD s'amorce. Durant tout le temps de la dynamique, la charge excédentaire est restée sur le radical neutre, montrant que le dipôle de OD est suffisamment important pour garder la charge excédentaire pendant un moment. C'est le basculement de OD qui, comme un vase qui se renverserait, laisse s'écouler l'électron excédentaire vers l'agrégat d'eau. Nous constatons aussi que l'agrégat d'eau ne s'ouvre pas comme dans le cas de la dynamique de $\text{F}^-(\text{H}_2\text{O})_3$, mais que l'interaction de OD sur les molécules d'eau a perturbé leurs mouvements, et en particulier celui de la molécule d'eau recevant l'électron. Durant cet intervalle de temps, le radical OD s'est partiellement lié à cette molécule d'eau tout en s'éloignant. C'est cette interaction qui entraîne la rotation de OD et qui permet à OD de transférer sa charge vers l'eau. Du point de vue de l'énergie de transition verticale du fondamental vers le premier état excité du singulet, après avoir remonté, cette grandeur amorce sa décroissance.

À $t = 272,4$ fs, la charge est presque complètement transférée sur l'agrégat d'eau. Un restant de charge se trouve encore un peu sur l'oxygène de OD. Le radical OD poursuit sa rotation. La molécule d'eau accueillant l'électron prend un motif double accepteur.

À $t = 339,1$ fs, l'électron est totalement transféré de OD sur l'agrégat d'eau. Le radical OD se détache complètement de l'agrégat. L'agrégat d'eau est encore en train de se réorganiser. L'énergie de transition de l'état fondamental vers le premier état excité du singulet continue de décroître lentement. Cette décroissance signe la réorganisation de l'agrégat d'eau et la séparation du radical OD.

À $t = 967,6$ fs, soit la fin de la dynamique, l'agrégat d'eau négativement chargé finit par s'ar-

ranger en prenant la forme d'une chaîne. Bien que la trajectoire de $\text{OD}^-(\text{D}_2\text{O})_3$ soit différente de celle observée pour $\text{F}^-(\text{H}_2\text{O})_3$ et que celle observée pour $\text{Cl}^-(\text{H}_2\text{O})_3$ et $\text{I}^-(\text{H}_2\text{O})_3$ d'après l'étude de Kolaski *et al.* [71], l'agrégat est amené à former une chaîne, indépendamment de l'anion considéré. Cette chaîne se forme car dans un même temps, le radical tend à se séparer de l'agrégat. En se basant sur les résultats obtenus par Kolaski sur la dynamique de $(\text{H}_2\text{O})_3^-$ à 300 K, nous pouvons penser que l'électron excédentaire amène l'agrégat d'eau à adopter cette structure en chaîne. Il pourrait être intéressant de regarder la dynamique de $\text{F}(\text{H}_2\text{O})_3$ et $\text{OH}(\text{H}_2\text{O})_3$ en prenant les mêmes points de départ pour la dynamique et de regarder si la séparation du neutre amène elle aussi à la formation d'une chaîne pour l'eau.

De façon générale, comme pour F^- , l'électron se solvate lors de la dynamique sur le premier état excité de $\text{OD}^-(\text{D}_2\text{O})_3$. L'électron reste un moment sur le radical OD avant d'être transféré à l'agrégat d'eau uniquement lorsque le mouvement de rotation de OD débute. En ce sens, la formation d'une paire ($\text{OH}\cdot\text{e}^-$) sur les temps courts semble plausible. Cependant, en se basant sur les études visant à définir la forme de la sphère de solvatation de OH^- dans le liquide, il a été montré qu'il existe dans le liquide, une molécule d'eau acceptrice de proton au dessus de OH^- [3, 50]. Il est aussi tout à fait plausible que la charge excédentaire passe par cette molécule d'eau pour se localiser sur un site plus favorable. Le radical OD (et plus généralement OH) interagissant plus avec les molécules d'eau que le fluor, ce dernier perturbe le mouvement des molécules d'eau en participant à la coordination de ces dernières. Au contraire de F, le radical OH a la possibilité d'amener le système à une structure qui lui sera favorable pour permettre la recombinaison géminée.

5.2.3.b $[\text{OD}^-(\text{D}_2\text{O})_5]^*$

Pour déterminer un quelconque effet de taille sur le comportement du système, nous effectuons la dynamique de $\text{OD}^-(\text{D}_2\text{O})_5$. La géométrie de départ est l'isomère 5a déterminé par Zanuttini *et al.* [81]. Cette géométrie a été choisie pour sa ressemblance avec l'isomère $\text{F}^-(\text{H}_2\text{O})_{5a}$ sur lequel nous avons aussi effectué un calcul de dynamique. La dynamique est effectuée sur une durée de temps plus courte (environ 480 fs). Néanmoins l'essentiel des différences à trois et cinq molécules d'eau sont observées sur cet intervalle de temps.

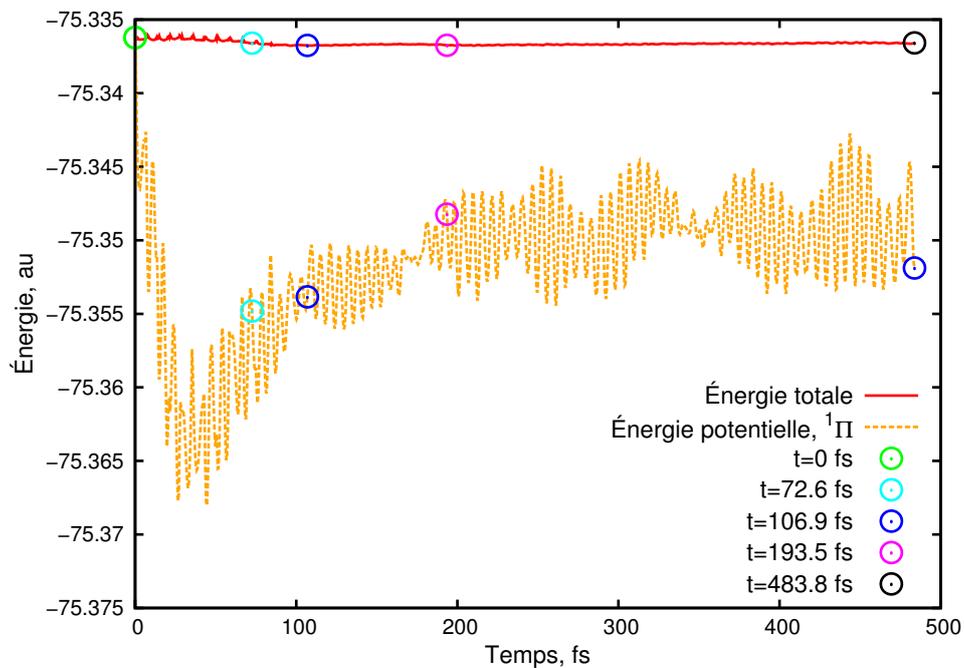


FIGURE 5.10 – Évolution de l'énergie potentielle de $\text{OD}^-(\text{D}_2\text{O})_5$ au cours de la dynamique. Les ronds indiquent l'énergie aux instants t reportés sur la figure 5.12.

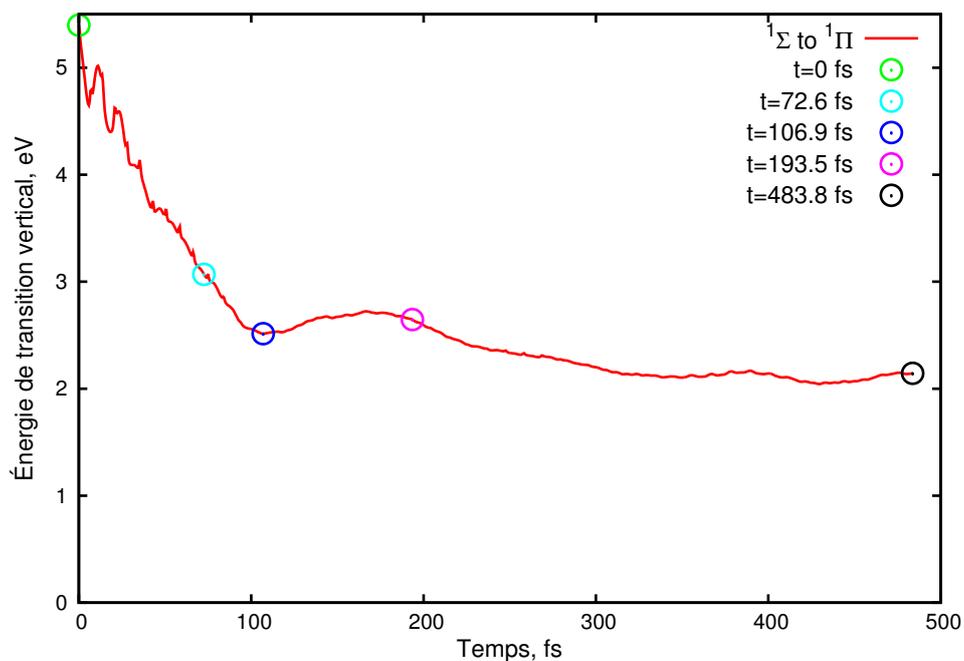


FIGURE 5.11 – Évolution de l'énergie de transition verticale $^1\Sigma$ vers le premier état excité $^1\Pi$ au cours du temps de la dynamique de $[\text{OD}^-(\text{D}_2\text{O})_5]^*$. Les ronds indiquent l'énergie aux instants t reportés sur la figure 5.12.

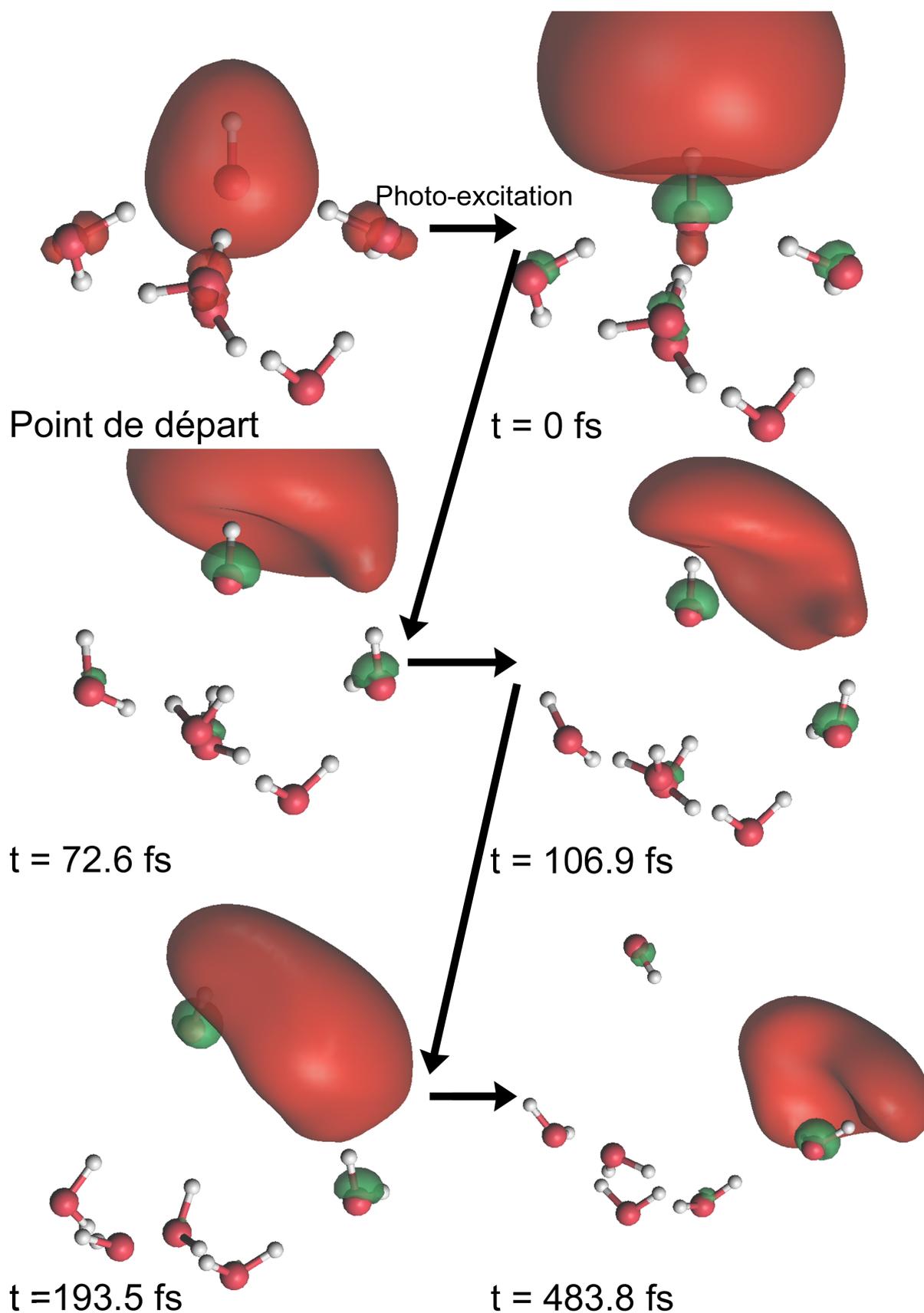


FIGURE 5.12 – Évolution de $\text{OD}^-(\text{D}_2\text{O})_5$ au cours de la dynamique. Les lobes rouge et vert représentent la façon dont l'électron excédentaire se répartie dans le système au cours de la dynamique.

Tout comme dans le cas de $\text{F}^-(\text{D}_2\text{O})_5$, le fait de passer de 3 à 5 molécules d'eau ne modifie pas de façon significative l'évolution de l'énergie du système. D'après la figure 5.10, l'énergie décroît de façon importante sur une durée d'environ 30 fs, en injectant une énergie cinétique d'à peu près

0,835 eV. L'énergie potentielle remonte pour fluctuer autour d'une valeur à peu près constante. En ce qui concerne l'énergie de transition verticale de l'état fondamental vers le premier état excité, le constat est similaire. La décroissance en énergie est cependant un peu plus importante (environ 2,88 eV) mais l'énergie de transition de départ est elle aussi plus importante (environ 5,4 eV à 5 molécules d'eau contre 4,6 eV à 3 molécules d'eau). Le temps observé pour la décroissance est un peu plus court cependant (environ 100 fs à 5 molécules d'eau contre 130 fs à 3 molécules d'eau). L'énergie remonte après cela avant de redescendre aux alentours de 165 fs. L'énergie semble tendre ensuite vers une valeur constante de 2,1 eV. Comme pour $\text{OD}^-(\text{D}_2\text{O})_3$, cette redescente de l'énergie de transition signe la rotation du radical OD. Cependant, le mouvement de rotation semble se produire un peu plus tôt. En examinant la dynamique du système, il apparaît que le radical OD n'interagit pas avec les molécules d'eau de l'agrégat et ne se lie pas à un deutérium de l'eau. Le fait que ce mouvement de rotation s'effectue plus tôt semble donc être surtout due à la géométrie de départ servant à initier la dynamique, qui est moins symétrique que $\text{OH}^-(\text{D}_2\text{O})_3$.

D'après la figure 5.12, avant photo-excitation, l'hydroxyde voit de sa charge légèrement transférée aux oxygènes des molécules d'eau se liant à l'hydroxyde, comme pour $\text{OD}^-(\text{D}_2\text{O})_3$. Nous n'observons pas de différence à ce niveau entre le cas à 3 et 5 molécules d'eau.

À $t = 0$ fs, nous constatons un comportement encore une fois similaire au cas à 3 molécules d'eau avec l'électron excédentaire se localisant fortement derrière le radical OD formé et se liant à celui-ci sur le deutérium libre.

À $t = 72,6$ fs, une des molécules d'eau présente un deutérium libre, comme pour la dynamique de $\text{F}^-(\text{D}_2\text{O})_5$. Le radical OD étant peu éloigné de ce deutérium, nous constatons que l'électron tend à aller sur ce deutérium, tout en restant principalement derrière le radical OD. Le transfert de charge de OD vers l'agrégat d'eau débute donc plus tôt que dans le cas à 3 molécules, du fait de la géométrie de départ pour l'agrégat à 5 molécules d'eau.

À $t = 109,9$ fs, l'électron excédentaire est partagé entre une molécule d'eau doublement acceptrice et le radical OD. D'un point de vue dynamique, c'est comme si le radical OD se comportait comme une molécule d'eau, où le radical OD présente un site favorable pour l'électron. Le dipôle de OD combiné à celui de la molécule d'eau double acceptrice est très favorable pour l'électron qui se lie fermement au système. À ce moment, le système a vu son énergie de transition verticale descendre bas. Au même moment, pour $\text{F}^-(\text{D}_2\text{O})_5$, l'électron est déjà complètement transféré sur la même molécule d'eau où l'électron est partagé pour $\text{OD}^-(\text{D}_2\text{O})_5$.

À $t = 193,5$ fs, la rotation de OD s'amorce tout en s'éloignant de l'agrégat d'eau. Tout comme pour le cas à trois molécules d'eau, la charge excédentaire semble se déverser sur la molécule d'eau doublement acceptrice. Sur une durée de dynamique à peu près similaire, l'électron est déjà présolvaté pour $\text{F}^-(\text{D}_2\text{O})_5$.

Enfin, à $t = 483,6$ fs, la charge est presque complètement transférée sur l'agrégat d'eau. Une petite part de la densité de l'électron excédentaire reste sur l'oxygène du radical OD. L'électron excédentaire se localise sur la molécule double acceptrice où a eu lieu le transfert. À ce moment de la dynamique, nous n'observons pas encore de solvation de l'électron, *i.e.* une séparation nette d'une couche de molécule d'eau entre l'électron excédentaire et le radical neutre comme ce qui est observé pour $\text{F}^-(\text{H}_2\text{O})_5$.

Pour conclure sur l'effet de taille, le fait de passer de 3 à 5 molécules affecte peu les propriétés dynamiques à courte durée. La rotation et le transfert de charge de OD vers l'agrégat d'eau s'effectuent sur des durées de temps assez similaires. Cependant, pour en être tout à fait sûr, plus de trajectoires devront être effectuées pour ce système. Aussi, il serait intéressant de faire le calcul à 7 molécules d'eau pour voir l'effet de la seconde couche de solvation sur la dynamique. Enfin, comparé à la dynamique de $\text{F}^-(\text{D}_2\text{O})_5$, la présence du dipôle de OD par rapport à F influe sur la dynamique en localisant l'électron excédentaire sur OD avant de tourner et de transférer la charge.

De plus, la solvatation de l'électron prend plus de temps avec OD que pour F.

5.2.4 Synthèse et discussion

Les calculs de dynamique effectués pour F^- et OD^- ne permettent pas d'étudier la recombinaison géminée car les systèmes sont trop petits. Cependant, nous avons constaté une grande similitude dans le comportement dynamique pour l'ensemble des halogénures. Les durées de transfert de charges et la forme prise par l'agrégat d'eau au cours de la dynamique sont identiques quel que soit l'halogénure considéré. La seule différence vraiment visible provient de la vitesse à laquelle le radical neutre est éjecté de l'agrégat. En effet, plus l'halogène considéré est lourd, plus celui-ci se détache lentement de l'agrégat du fait de l'inertie plus importante. Bien que nous n'ayons pas observé de recombinaison géminée, sur la base de nos observations et des études de la littérature, nous pouvons proposer un scénario pour la recombinaison géminée des halogénures. Après photo-excitation et thermalisation du système, le fluor va subir le mouvement de réorganisation des molécules d'eau l'entourant. De ce fait, le fluor pourrait s'approcher suffisamment d'une molécule d'eau pour que le recouvrement entre ses orbitales et celui de l'électron solvaté permette la recombinaison géminée. La recombinaison géminée est nécessairement un phénomène non-adiabatique, dans la mesure où la fonction d'onde change profondément de nature entre l'état excité et l'état fondamental. D'après l'étude de Staib et Borgis [51] sur la dynamique de Cl^- solvaté après photo-excitation l'électron reste à une distance à peu près constante du radical neutre tout au long de la dynamique qui est propagé sur 2 ps. La solvatation complète de l'électron nécessite de passer une barrière de potentiel qui dépend de la configuration du solvant, ce qui peut se faire par l'agitation thermique. En revanche l'électron ne peut se rapprocher du fluor et le recouvrement des orbitales reste limité. De ce fait, la recombinaison géminée ne s'effectue que sur des temps longs.

Le point important de notre étude concerne la différence entre OH^- et les halogénures. À cause du dipôle de OH, l'électron reste plus longtemps près du radical neutre, et le transfert de la charge ne s'effectue que lorsque le radical commence à tourner. Nous supposons un comportement similaire dans le liquide de par la nature de la première sphère de solvatation qui ne présente pas de site accepteur de charge du côté de l'hydrogène de OH^- . Puisqu'un processus de recombinaison géminée rapide et efficace est observé expérimentalement, ceci implique qu'au contraire des halogènes, le fait de rapprocher l'électron du radical ne doit pas être très défavorable. Nous pensons que la réorganisation rapide de la première sphère de solvatation conjuguée au fait que l'électron reste peu éloigné du radical amène le système dans une configuration géométrique permettant un rapprochement énergétique significatif de l'état fondamental vers le premier état excité. Ce rapprochement est favorisé par l'insertion de OH dans le réseau de l'eau à l'inverse des halogénures. Le rapprochement énergétique et le recouvrement des fonctions d'onde sont deux conditions nécessaires à la transition non-adiabatique, qui pourrait donc être efficace pour OH^- . Sur des durées plus importantes, là où le processus de recombinaison géminée est dépendant de la température, la recombinaison pourrait s'effectuer comme pour les halogénures. Ce scénario est en accord avec les expériences de Iglev [7] et permet de comprendre la spécificité de OH^- par rapport aux halogénures.

5.3 Simulation Monte-Carlo et spectre pour $(H_2O)_n^-$.

Dans cette partie, nous allons discuter des simulations Monte-Carlo à 1-électron que nous avons mené pour des agrégats d'eau négativement chargés $(H_2O)_{n=2-7}^-$. Comme nous avons pu voir dans la partie précédente, les dynamiques mènent à la formation d'agrégats d'eau négativement chargés. De plus, expérimentalement, l'usage d'anions pour créer des agrégats d'eau négativement chargés est assez courant. Il est donc intéressant de voir les spectres d'énergies obtenus avec le modèle, de les comparer à ceux qui existent dans la littérature et de comprendre l'effet d'isomérisation sur l'allure des spectres. Nous présenterons la manière dont les calculs de spectre ont été menés

puis nous présenterons les résultats obtenus. Nous montrerons aussi l'effet de la température sur l'allure des spectres.

5.3.1 Méthodologie.

Les simulations Monte-Carlo effectuées pour les systèmes $(\text{H}_2\text{O})_{n=2-7}^-$ sont initiées à partir des géométries déterminées par Herbert [105] pour les agrégats d'eau négativement chargés. La paramétrisation du pseudopotential employée dans nos calculs est la paramétrisation à densité SCF gelée avec une description de la polarisation à trois centres. La base pour l'eau employée correspond à celle utilisée pour le calcul de dynamique sur état excité de F^- et de OD^- (cf. table 5.2 et table 5.2). D'un point de vue expérimental, l'énergie interne des agrégats d'eau générés pour ces expériences de spectroscopie correspond à une température estimée entre 100 et 200 K. Nous effectuons donc des simulations Monte-Carlo à 150 K pour nos agrégats, avec pour objectif d'être proches des conditions expérimentales. Aussi, pour déterminer l'effet de la température sur l'allure des spectres, nous effectuons une deuxième série de spectre à 300 K. Les simulations Monte-Carlo comportent 20000 itérations chacune, avec 3-4 trajectoires par taille d'agrégat.

L'algorithme servant à effectuer la simulation Monte-Carlo est basé sur l'algorithme de Metropolis [146]. Nous désignons au hasard une molécule d'eau de l'agrégat et nous procédons à sa déformation, sa réorientation et son déplacement par rapport au reste de l'agrégat. L'algorithme calcule la nouvelle énergie du système et teste si l'énergie potentielle totale du système diminue, dans ce cas l'algorithme retient la géométrie. Dans le cas contraire, l'algorithme tire un nombre aléatoire entre 0 et 1, et teste si cette valeur aléatoire est inférieure à $\exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right)$. Dans ce cas, le mouvement est conservé sinon il est rejeté. L'opération se répète ainsi pendant un nombre fixé d'itérations, avec comme contrainte un taux d'acceptation de 50%. C'est à dire que lorsque l'on rejette un mouvement, nous réduisons l'amplitude du prochain mouvement à effectuer, et au contraire, lorsqu'un mouvement est accepté, nous augmentons légèrement l'amplitude du futur mouvement. À la fin, nous déterminons l'évolution de l'énergie de détachement vertical de l'électron excédentaire, qui est l'observable de référence en ce qui concerne les expériences de spectroscopie sur des agrégats d'eau négativement chargés. La résolution en énergie de nos spectres est de 5 meV, ce qui correspond à une bonne résolution énergétique sur le plan expérimental.

5.3.2 Interprétation et comparaison.

Selon les géométries calculés à la section 4.1, il faut au moins trois hydrogènes libres proches pour lier l'électron excédentaire. De plus, il faut employer une base de fonctions diffuses pour décrire correctement le comportement de l'électron solvaté. Nous compilons les trajectoires obtenues par taille d'agrégat et nous générons les spectres en EDV de l'électron excédentaire, normalisés par le nombre de points via Gnuplot. Nous comparons nos résultats aux mesures effectuées par Kim *et al.* [147] sur des agrégats d'eau négativement chargés. Nous obtenons les figures suivantes à 150 K :

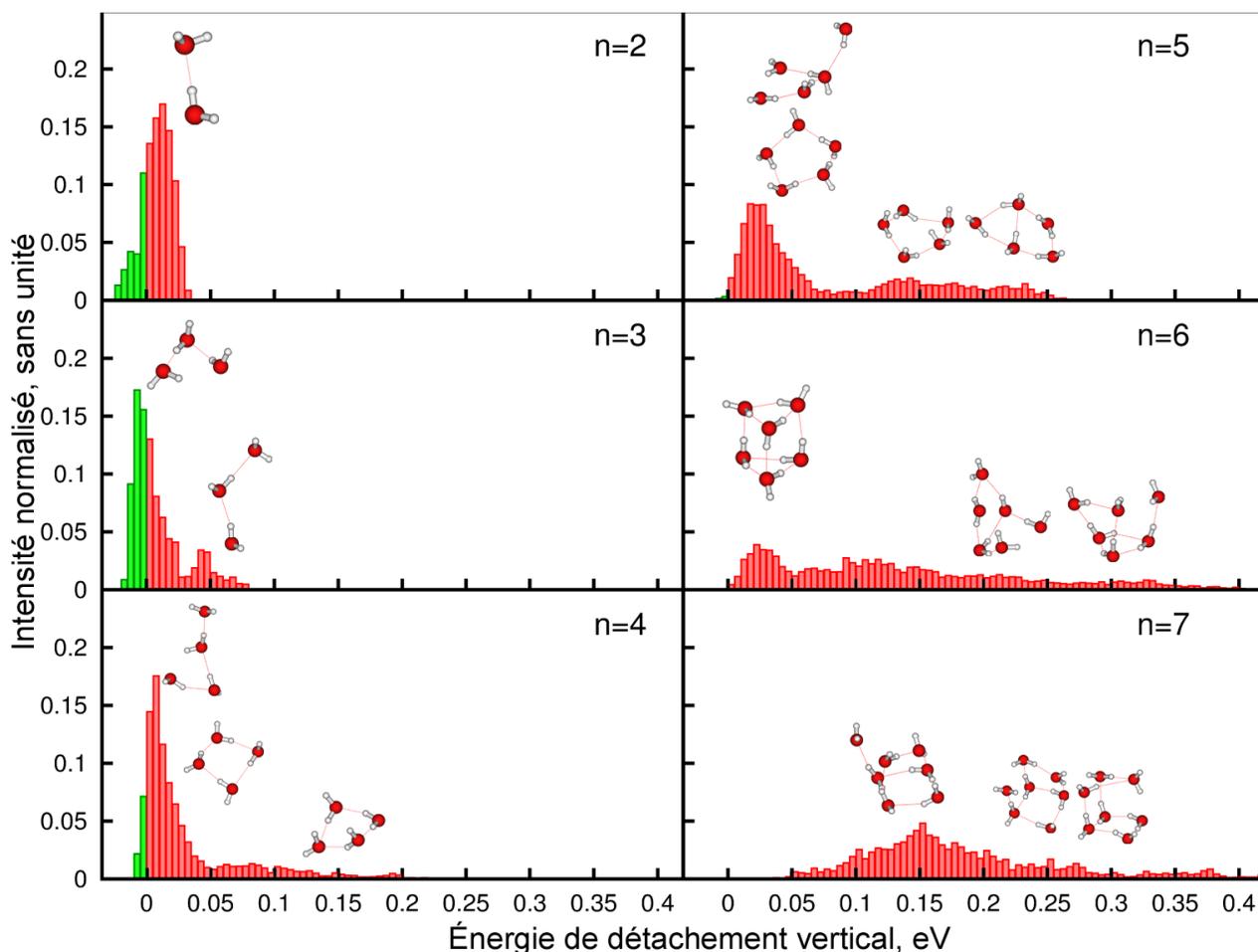


FIGURE 5.13 – Spectre en EDV de l'électron excédentaire pour $(\text{H}_2\text{O})_{n=2-7}^-$. Les barres en vert correspondent aux énergies pour lesquelles le système est censé s'ioniser spontanément de façon adiabatique. Pour les pics observés, des structures géométriques sont associées.

Il ressort de cette figure que nous obtenons deux pics pour l'ensemble des tailles d'agrégats. Un pic avec des faibles valeurs en énergie permettant le détachement adiabatique de l'électron et un autre où l'électron est plus lié. Cette observation est qualitativement cohérente avec les mesures de Kim *et al.* [147] qui eux aussi observent deux structures. Si nous nous intéressons au premier pic, nous constatons que pour les structures à 2 et 3 molécules, la possibilité d'ionisation adiabatique existe et représente une partie importante du pic. Le phénomène d'ionisation adiabatique se produit lorsque le système en explorant l'espace des phases, arrive sur une partie de la PES ne permettant pas de lier l'électron. Ainsi, on observe un détachement spontané de l'électron excédentaire du système. Ce phénomène est surtout vrai à trois molécules d'eau. Lorsque l'on regarde la géométrie que l'on obtient pour ce pic à 2 molécules d'eau, nous observons une structure linéaire double acceptrice de charge. Du fait du mouvement de bascule de la molécule d'eau double accepteur, dû à la compétition avec la structure plus favorable pour l'agrégat d'eau neutre, lorsque l'amplitude du mouvement devient trop fort, il y a possibilité pour l'eau d'éjecter l'électron. Pour ce qui est du cas à trois molécules d'eau, la structure associée est une structure cyclique. Ce cycle peut lier l'électron lorsque celui-ci présente ses trois hydrogènes libres dans le même sens, or, du fait de la répulsion entre les hydrogènes et de l'agitation thermique, le puits liant l'électron est suffisamment lâche pour permettre au système d'osciller vers les cas où l'électron excédentaire est éjecté du système. De ce fait, nous ne devrions pas observer ces structures expérimentalement. Or, le pic à deux molécules d'eau est bien présent expérimentalement. L'explication la plus plausible est que les plus gros agrégats évaporent des molécules d'eau et donc, finissent par arriver à deux molécules d'eau avant de se dissocier complètement lorsque l'énergie interne est grande, ou de se

stabiliser si l'énergie interne est faible. De façon plus générale, il ressort de nos spectres que le pic I (selon la convention employé dans l'article de Kim *et al.* [147]) correspond à des structures transitoires vers les géométries d'équilibre de l'eau, présentant peu d'hydrogènes libres et proches, avec un dipôle global faible d'où la faible énergie de détachement observée. Ces structures apparaissent seulement à cause de l'agitation thermique. L'évolution en taille est très faible car on a toujours un ou deux sites favorables pour l'électron avec un dipôle global lui aussi très faiblement favorable pour l'électron. De ce fait, l'électron interagit certainement plus avec l'agrégat au travers des forces de dispersion que par interaction charge-dipôle. Enfin, le fait que ces structures soient peu liantes et défavorables pour l'électron, l'orbitale de l'électron excédentaire doit être très diffuse.

Concernant le pic II, l'énergie de liaison est plus forte que pour le premier et ceci se voit à travers des structures bien plus favorables pour l'électron. Par exemple, pour le cas à trois molécules d'eau, le pic II est associé à une géométrie en chaîne maximisant le dipôle de l'agrégat et permettant de lier plus fermement l'électron excédentaire. À quatre molécules d'eau, c'est une structure plutôt cyclique avec quatre sites pour l'électron dont une molécule d'eau double acceptrice. Dans ce cas, on a plusieurs sites H qui se coordonnent pour accueillir l'électron excédentaire, et le dipôle de l'agrégat d'eau est optimisé lui aussi pour lier l'électron. Ces structures sont plus défavorable pour l'eau neutre. Les pics observés sont aussi plus étalés à cause du mouvement des hydrogènes qui tendent à se repousser, et aussi à cause de la grande sensibilité à l'orientation des hydrogène libres.

n	Expérience		Simulation	
	I	II	I	II
2	0,05	-	0,015	-
3	0,13	-	-0.01	0,045
4	-	-	0,007	~0,125
5	-	0,41	0,017	~0,230
6	0,21	0,48	0,015	-
7	0,24	0,49	-	0,150

TABLE 5.4 – Tableau comparant les EDV déterminées expérimentalement par Kim *et al.* [147] pour les deux types d'isomères mesurés aux EDV déterminé dans notre simulation. Les énergies sont données en eV.

En poussant un peu plus dans le détail, bien que l'on reproduisent qualitativement les deux pics observés expérimentalement, nous constatons un décalage important entre les valeurs mesurées et celles que nous déterminons (cf. tableau 5.4). Ce décalage en énergie trouve sa cause dans la description faite de l'interaction entre l'électron excédentaire et la densité de l'eau au travers de notre pseudopotentiel. L'électron est repoussé trop loin en moyenne, si bien que la contribution de l'énergie d'interaction charge-dipôle à l'énergie de liaison totale est plus faible. Cependant, expérimentalement, les agrégats produits peuvent avoir suffisamment d'énergie interne pour évaporer une molécule d'eau entre le moment où les agrégats sont sélectionnés en masse et que ceux-ci sont ionisés. D'autre part, la création d'isomères lors de la détente est quelque chose qui n'est pas maîtrisée. Une température est définie pour ces agrégats mais la réduction de l'énergie interne à un seul paramètre est certainement une contrainte trop forte. Enfin, le collage d'électron aux agrégats d'eau et d'argon formé amène ces systèmes sur des chemins de réactions pouvant encore modifier l'énergie interne des isomères produits. Concernant l'intensité des pics, nous n'effectuons pas de pondération selon les points qui nous ont servi à effectuer la simulation, or expérimentalement, les structures les plus favorables sont générées en plus grande quantité, fournissant un signal plus important. De plus, si nous regardons l'abondance en taille des agrégats créés, nous constatons que dans l'étude de Kim *et al.* [147], les agrégats à 3 et 5 sont très faiblement produits car il se peut que le système évapore rapidement une molécule d'eau. À 4 molécules d'eau, le signal étant trop faible, aucune mesure n'a d'ailleurs été effectuée. Enfin, expérimentalement, un ilot de stabilité est observé autour de 6-7 molécules d'eau. Cet ilot de stabilité signe certainement la présence d'un

nombre magique pour $(\text{H}_2\text{O})_n^-$. En regardant le genre de structures obtenues, nous constatons la formation de géométries de type prisme pour 6 molécules d'eau, avec une partie supérieure où les molécules d'eau ont toutes au moins un hydrogène libre, avec un alignement de dipôle favorable. Quant aux structures à 7, nous retrouvons des structures observées avec les halogénures, où l'électron vient combler un trou dans la structure cubique formée par l'eau. Ce genre de structures est caractéristique d'un nombre magique, où l'on complète une structure favorable pour le système.

Nous allons maintenant déterminer l'effet de la température sur l'allure des spectres. Nous procédons de la même façon qu'à 150 K, avec les mêmes géométries de départ mais avec une température de 300 K. Les spectres obtenus sont présentés sur la figure 5.14.

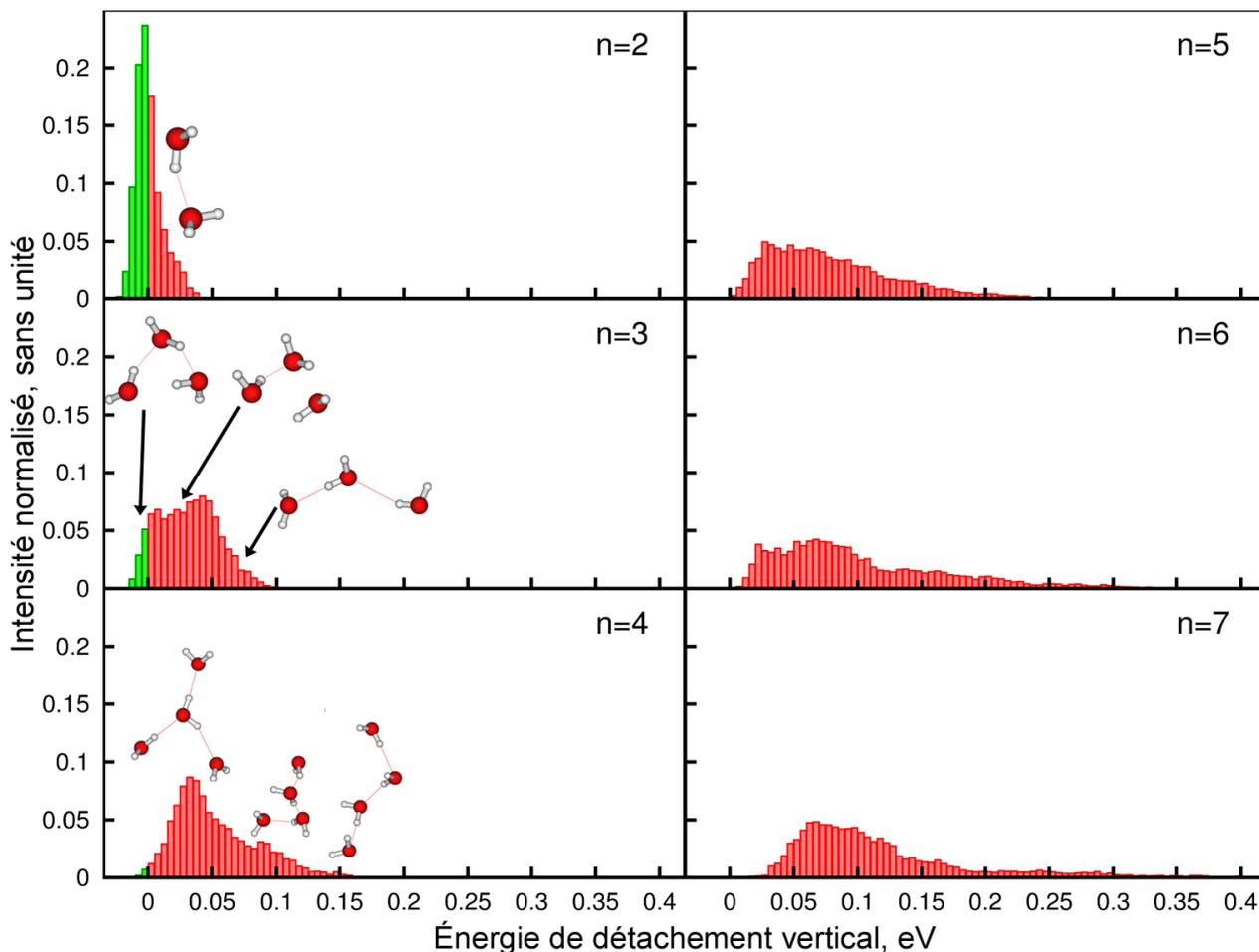


FIGURE 5.14 – Spectre en EDV de l'électron excédentaire pour $(\text{H}_2\text{O})_{n=2-7}^-$. Les barres en vert correspondent aux énergies pour lesquelles le système s'ionise de façon adiabatique. Seuls les pics pour $n = 2, 3$ et 4 ont été associés à des géométries. De plus, les spectres observés se convoluent avec les spectres de systèmes à plus petit nombre de molécules d'eau car les isomères ont tendances à évaporer des molécules d'eau.

Il apparait sur la figure 5.14 une diminution en intensité des pics correspondant aux géométries de type I au profit des pics correspondant aux géométries de type II. De plus, nous observons un effet d'étalement des pics, qui voient leurs largeurs s'agrandir par rapport à ce qui est observé à la figure 5.13. Le fait d'augmenter la température semble donc bien favoriser les structures liantes pour l'électron. Cependant, l'interprétation qui est faite des spectres présentés à la figure 5.14 doit être traitée avec prudence. En effet, en traitant les structures obtenues lors des simulations Monte-Carlo, il apparait que les trajectoires calculées mènent très souvent à l'évaporation d'une ou deux molécules d'eau. Ainsi, sur les spectres de différentes tailles. Lorsque l'on élimine les contributions dues à l'évaporation d'une molécule d'eau, nous obtenons le spectre représenté sur la figure 5.15.

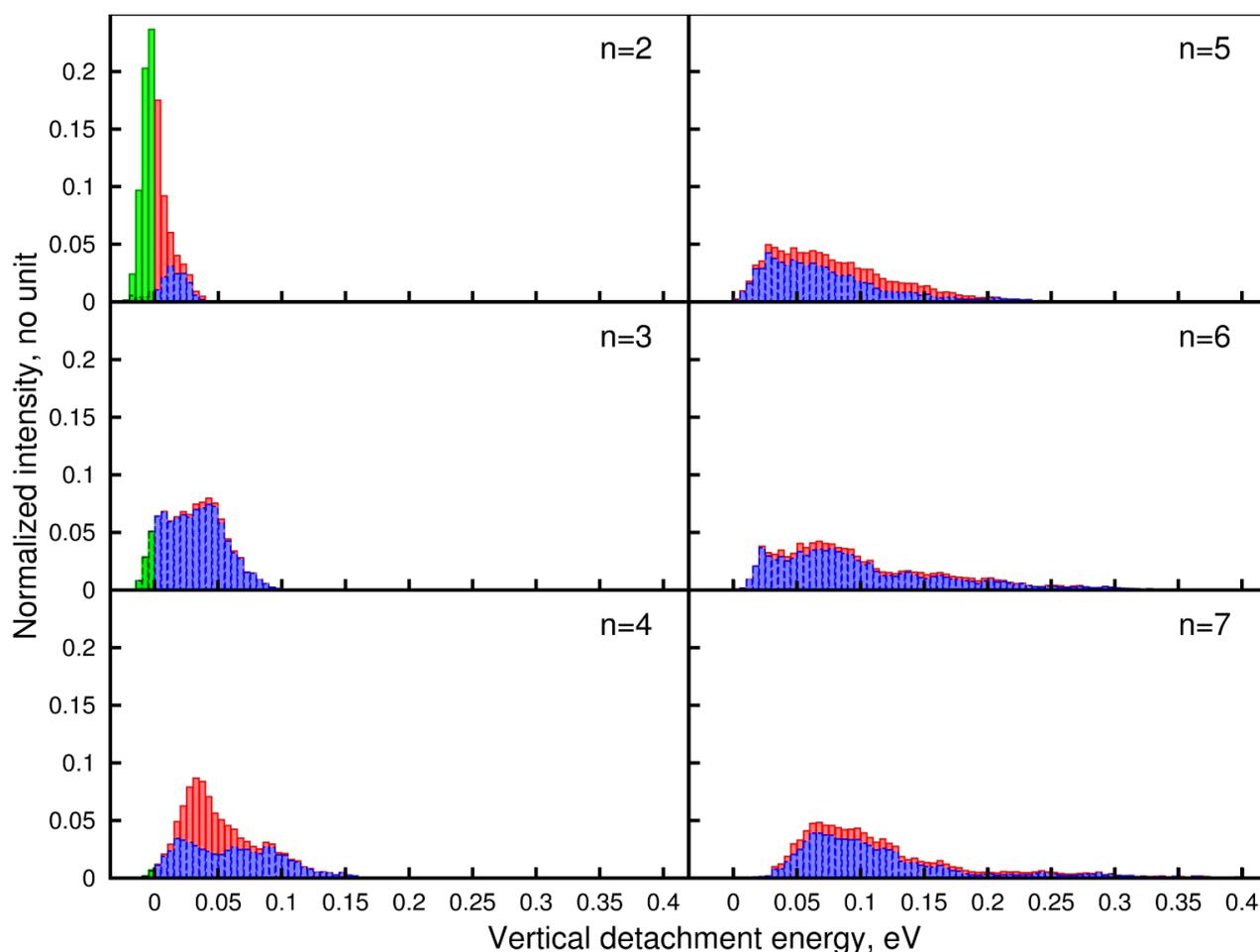


FIGURE 5.15 – Spectre en EDV de l'électron excédentaire pour $(\text{H}_2\text{O})_{n=2-7}^-$. Les barres en vert correspondent aux énergies pour lesquelles le système s'ionise de façon adiabatique. Les barres en rouge correspondent aux spectres avec la contribution des agrégats où une molécule d'eau s'évapore durant la simulation. Les bars en bleu correspondent aux spectres où on a éliminé cette contribution.

D'après la figure 5.15, la contribution de l'évaporation de molécules d'eau est très importante pour les petits agrégats à 2 et 4 molécules d'eau où l'allure des pics est changée de façon importante. Au delà, les structures étant plus liantes, on évapore moins facilement de molécules d'eau, et le spectre qui en résulte est moins perturbé. Nous n'associons pas de géométries aux pics car du fait de la température, il est difficile d'associer un pic à un type de géométrie en particulier. Nous confirmons l'effet de la température qui a tendance à étaler le spectre sur de grande valeurs d'EDV. On observe d'ailleurs pour la plus grande structure, une faible trainée dans le spectre pouvant aller jusqu'à 0,35 eV.

Chapitre 6

Conclusions et perspectives

Dans ce dernier chapitre, nous allons faire le bilan de l'étude menée durant ce travail de thèse. Nous allons d'abord résumer les différentes études menées et les contributions effectuées en terme de technique. Nous établirons enfin ce qui doit être encore fait en terme d'amélioration du modèle. Nous terminerons par les différentes études envisageables à l'avenir avec le modèle développé et l'état des connaissances acquises durant ce travail de thèse.

6.1 Conclusions

6.1.1 Modèle de solvation et pseudopotentiel

L'objectif de ce travail de thèse était l'étude de la dynamique d'un anion photo-excité microsolvaté dans un agrégat d'eau. Pour parvenir à effectuer cette étude, nous avons dû répondre aux limitations des méthodes de calculs actuelles. Les méthodes *ab-initio* d'une part sont coûteuses en temps de calcul et les études de dynamique sur le premier état excité dans la littérature portent uniquement sur l'iodure et les agrégats n'excèdent pas six molécules d'eau [55, 72, 83]. D'autres part, les potentiels modèles issus de la littérature sont peu transférables, et nécessitent une nouvelle paramétrisation à chaque fois que l'on change de soluté. Ceci nous a amené à développer un modèle permettant de traiter de n'importe quel système en solution dans de l'eau. Ce modèle employant une approche QM/MM se compose de trois niveaux d'approximation. Le soluté est décrit à l'aide au travers d'un calcul *ab-initio*. L'agrégat d'eau est décrit par le modèle TTM3-f [92], un modèle de champ de forces polarisables pour l'eau issu de la littérature. Et enfin l'interaction entre le soluté et l'eau est traitée à l'aide d'un pseudopotentiel pour l'eau transférable que nous avons développé durant ce travail de thèse.

Les outils nécessaires à notre étude étant inexistant, nous avons dû développer tous les codes de simulation. Le travail de développement a consisté à exprimer et poser formellement le problème, et développer les formules qui servent de base au modèle. Une fois ce premier travail effectué, il a fallu ensuite traduire ces expressions en un algorithme permettant la résolution des équations le plus efficacement possible, et coder ces algorithmes. En plus de l'étape de débogage, il est nécessaire de tester les méthodes implémentées dans le code. Il faut donc pour cela réfléchir à des tests de référence qui permettent de vérifier la stabilité du code, et surtout sa fiabilité. Une fois ceci effectué, il est toujours possible de travailler le programme pour que celui-ci soit plus efficace.

Le développement de notre modèle s'est effectué en plusieurs étapes. Nous avons développé un pseudopotentiel pour l'eau avec différentes paramétrisations correspondant à différents niveaux de précision, pour les besoins de notre étude. Les tests ont été menés sur des agrégats d'eau

négativement chargés. Avant de tester le modèle avec un code multi-électronique, il est nécessaire de vérifier la fiabilité du modèle sur un système mono-électronique. Comparé à ce qui existe dans la littérature [105, 109], il en ressort que notre description donne de meilleurs résultats en terme de géométrie et d'énergie. Cependant, ce type de système est régi par une combinaison assez fines d'interactions et les énergies d'interaction sont petites. Il ressort de cette étude que l'on repousse trop fortement l'électron et que la polarisation seule ne peut corriger complètement la tendance donnée par le pseudopotentiel.

Une fois les tests réussis pour la version du code à 1-électron, nous avons poursuivi les tests sur une version multi-électronique. Les tests ont été menés sur une grande gamme de solutés issus de différentes familles chimiques. Ces tests ont montré que le pseudopotentiel était capable de décrire toutes sortes de systèmes en interaction avec l'eau avec une précision suffisante pour analyser les effets du solvant sur le soluté. Les géométries relaxées ainsi que les énergies de liaison obtenues avec le modèle sont en accord avec les systèmes de référence *ab-initio*. Enfin, les tests plus poussés sur les systèmes d'intérêt pour notre étude ont mis en évidence la proportion d'erreurs effectuée selon la description employée. Il en ressort que la meilleure paramétrisation pour le pseudopotentiel est celle employant une densité SOCI gelée servant à générer le pseudopotentiel. Ceci ne signifie pas pour autant que la paramétrisation à densité ajustée est mauvaise, mais quelques corrections doivent être apportées pour décrire au mieux les systèmes qui font l'objet de ce travail de thèse, en particulier sur le terme d'échange. Concernant la méthode utilisée, il est possible de l'appliquer pour construire d'autres pseudopotentiels pour d'autres solvants.

Nous avons créé intégralement un code de structure électronique pour le soluté. L'intégration du pseudopotentiel à un logiciel de chimie quantique étant compliquée sans collaboration avec des auteurs de ces suites logicielles, nous avons fait le choix de développer notre propre code de structure électronique. Nous avons d'abord développé un module de calcul RHF, qui nous a été bien suffisant pour tester l'interaction d'un soluté avec l'eau. Mais il ne permet pas de traiter des états excités. Nous avons donc par la suite, développé un module de calcul d'interactions de configurations. Ce type de calcul permet de traiter correctement des systèmes à couche ouverte et des états excités. Nous sommes passés à une description de la structure électronique via un calcul CASSCF, qui mêle optimisation d'orbitales moléculaires et optimisation des coefficients à la base du calcul d'IC. De cette manière, nous avons une description équilibrée des états excités. Dans notre description, le calcul RHF est utilisé pour générer un premier jeu d'orbitales moléculaires qui est ensuite utilisé pour initier le calcul CASSCF. Le calcul enfin peut être complétée par une IC d'espace plus grand que celui employé pour effectuer le CASSCF.

Enfin, une fois la structure électronique obtenue, nous avons créé le code de dynamique moléculaire. La propagation de la dynamique nécessite la connaissance des gradients en énergie en fonction des coordonnées d'espace de chaque atome composant le système. Ces gradients sont calculés par la méthode des différences finies centrées, où un déplacement avant-arrière est effectué suivant chaque composante d'espace pour tous les atomes composant le système. Le calcul de ces gradients est parallélisé et un processus effectue le calcul d'énergie pour un déplacement donné sur un atome. La dynamique est propagée au moyen de l'algorithme de Beeman.

6.1.2 Étude *ab-initio*

Avant d'effectuer l'étude dynamique de F^- et OH^- dans des agrégats d'eau, nous avons effectué une étude statique des propriétés géométriques et électroniques de $F^-(H_2O)_{n=1-7}$ et $OH^-(H_2O)_{n=1-7}$. Pour cela, nous avons établi un catalogue de géométries relaxées dans l'état fondamental et le premier état excité triplet de $F^-(H_2O)_{n=1-7}$, et nous avons compilé les propriétés électroniques de ces systèmes (énergie de transition et énergie d'ionisation). En ce qui concerne les géométries et les propriétés de $OH^-(H_2O)_{n=1-7}$ dans l'état fondamental et le premier état excité, nous nous sommes basés sur l'étude de Zanuttini *et al.* [81]. Nous avons comparé les

propriétés de OH^- et F^- pour définir ce qui les différencie et nous avons testé l'effet de la base sur la description des états excités de $\text{F}^-(\text{H}_2\text{O})_{n=1-7}$. Ces données de référence nous ont permis de tester le pseudopotentiel que nous avons développé.

En ce qui concerne les géométries de l'état fondamental, il apparaît que les géométries obtenues pour $\text{F}^-(\text{H}_2\text{O})_n$ et $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_n$ sont très similaires. Ces anions ont un nombre de coordinations moyen avec l'eau de 4 molécules d'eau et restent préférentiellement à la surface de l'agrégat d'eau. Ils déstructurent complètement le réseau des molécules d'eau.

Concernant les propriétés électronique, $\text{F}^-(\text{H}_2\text{O})_n$ ne possède d'état excité lié qu'à partir de $n = 3$ molécules d'eau contre $n = 2$ pour $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_n$ et $n = 3$ pour $\text{I}^-(\text{H}_2\text{O})_n$. Cette différence s'explique par la présence du dipôle de OH qui permet à l'électron de se stabiliser et la faible polarisabilité de F qui acquiert avec l'eau un dipôle induit trop faible pour lier l'électron excédentaire. Au contraire du fluor, l'iode étant plus polarisable, le dipôle induit est suffisant pour tenir plus fortement l'électron. Il est nécessaire d'utiliser des fonctions diffuses sur les hydrogènes, pour obtenir des géométries liant l'électron excédentaire sur le premier état excité du singulet à partir de $n = 3$ molécules d'eau. Ceci indique qu'en plus d'être liée, l'orbitale sur laquelle l'électron excédentaire se situe après photo-excitation est très diffuse.

Pour les géométries du premier état excité du triplet, il apparaît au contraire de OH^- , que le fluor neutre ne participe pas à la coordination des molécules d'eau. Celui-ci va plutôt être placé à l'extérieur de l'agrégat et se lier faiblement à un oxygène d'une molécule d'eau au travers d'une liaison halogène. Cette observation concorde avec ce qui est observé pour l'iodure, et nous pouvons conjecturer que ce comportement est valable pour tous les halogénures après photo-excitation. Les agrégats obtenus pour $\text{F}^-(\text{H}_2\text{O})_n$ prennent des motifs similaires à ceux observés pour $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_n$. Les structures les plus stables pour $\text{F}^-(\text{H}_2\text{O})_n$ s'organisent préférentiellement en arbre avec ensuite, au moins $2n - 3$ liaisons entre molécules d'eau, et enfin une molécule d'eau double acceptrice, tout comme pour $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_n$.

Du point de vue de la structure électronique, les isomères du premier état excité triplet sont plus favorable pour lier l'électron que pour les isomères de l'état fondamental, à une même taille d'agrégat. Ceci provient de la structure de l'agrégat d'eau qui est favorable pour l'électron dans les géométries du premier état excité triplet. Pour ces géométries, il se produit une forte remontée de l'état fondamental aussi bien pour F^- que pour OH^- . La remontée de la PES de l'état fondamental est tellement importante que dans les géométries où l'on observe un motif en arbre plus chaîne pour OH^- , une inversion entre le premier état excité du singulet et l'état fondamental se produit, pouvant amener à une recombinaison géminée rapide pour OH^- . Aucune inversion d'état n'est observée pour F^- dans sa géométrie d'équilibre. Cependant, les géométries présentant le motif arbre plus chaîne pour F^- sont des géométries qui ont l'énergie de transition verticale de l'état fondamental vers le premier état excité la plus basse.

Enfin, nous avons remarqué la grande analogie entre les géométries obtenues pour $\text{F}^-(\text{H}_2\text{O})_{n=1-7}$ et $(\text{H}_2\text{O})_{n=1-7}^-$. Après comparaison des énergies de liaison de l'électron excédentaire, il apparaît que le fluor joue un rôle négligeable dans la liaison de l'électron excédentaire. Dans le cas de $\text{F}^-(\text{H}_2\text{O})_n$, le système se comporte sur le premier état excité du singulet comme un agrégat d'eau négativement chargé sur lequel vient se coller un fluor.

6.1.3 Dynamique et simulation Monte-Carlo

Grâce au code de dynamique que nous avons développé, nous avons été capable d'étudier la dynamique de $\text{F}^-(\text{H}_2\text{O})_{n=3,5}$ et de $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_{n=3,5}$. Sur la base des connaissances acquises lors de l'étude statique de $\text{F}^-(\text{H}_2\text{O})_{n=1-7}$ et $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_{n=1-7}$ tant sur les géométries de l'état fondamental que sur les géométries du premier état excité du triplet, il est possible de prévoir le comportement

dynamique de ces systèmes. Nous avons observé un comportement à courte durée similaire à ce qui est reporté dans la littérature pour l’iodure après photo-excitation, c’est à dire une forte décroissance de l’énergie de transition verticale de l’état fondamental vers le premier état excité sur une durée d’environ 100 fs. La différence à taille égale d’agrégat, et à géométrie similaire, provient de la présence du dipôle statique du radical OH. Pour F^- après photo-excitation, l’électron est transféré rapidement du radical neutre vers l’agrégat d’eau, en réorientant les hydrogènes de l’eau de façon à lui être favorable. Le processus dure environ 100 fs. Au contraire, pour OH^- , la présence d’un dipôle statique sur le radical OH maintient l’électron pendant un moment sur l’hydroxyle. Le transfert de charge vers l’eau s’effectue lorsque le radical OH initie un mouvement de rotation, où il va présenter son hydrogène de l’extérieur de l’agrégat vers l’intérieur. Dans tous les calculs de dynamique effectués, que se soit le fluor ou le radical OH, le radical neutre finit par se détacher complètement de l’agrégat d’eau. Le fluor apparait dans la dynamique comme un spectateur et subit le mouvement des molécules d’eau. Au contraire, OH perturbe le mouvement des molécules d’eau et cherche à participer à la coordination des molécules d’eau avant de se séparer complètement de l’agrégat.

En ce qui concerne les simulations Monte-Carlo menées sur les agrégats d’eau négativement chargés, nous avons reproduit qualitativement les spectres expérimentaux mesurés [147] sur la gamme d’agrégats explorée. Pour les spectres obtenus à 150 K, nous retrouvons la présence de deux pics, un associé à des agrégats très faiblement liés au travers des forces de dispersion et un autre correspondant à des agrégats où l’électron est plus fermement lié, grâce au dipôle de l’agrégat d’eau qui est favorable. Les simulations Monte-Carlo nous ont de plus permis d’associer des géométries pouvant correspondre aux pics observés pour les différentes tailles d’agrégats. Cependant, le modèle ne permet pas de reproduire quantitativement les valeurs en énergie des pics expérimentaux. L’erreur sur la valeur des pics est systématique et trouve probablement son origine dans la manière dont le pseudopotentiel repousse l’électron excédentaire.

En regardant l’effet de la température sur la manière dont se structurent les spectres, nous voyons qu’avec l’augmentation de la température, les pics s’élargissent et se moyennent. En passant de 150 à 300 K, on laisse plus de liberté au système d’aller d’un puit à un autre, et d’explorer des arrangements géométrique moins favorables pour l’agrégat négativement chargés. À 300 K, la température est même suffisante pour permettre au système d’évaporer une molécule d’eau dans certaines trajectoires Monte-Carlo, convoluant le spectre obtenu avec le spectre de structures plus petites. En éliminant cette contribution, l’allure des spectres à 2 et 4 molécules se trouve considérablement modifiée, laissant apparaître des pics qui étaient noyés par le signal des structures plus petites. Ceci illustre clairement la sensibilité de la mesure aux conditions de fonctions des agrégats, qui ne sont pas maîtrisées à l’échelle microscopique.

6.2 Perspectives

6.2.1 Amélioration du pseudopotentiel

Comme nous l’avons plusieurs fois mentionnées dans le manuscrit, des limitations persistent dans le pseudopotentiel. En ce qui concerne le pseudopotentiel obtenu en ajustant la densité, il existe une erreur importante provenant de la projection du terme d’échange. Comme nous avons pu le voir en section 4.4, sur la figure 4.18, cette erreur peut être vue comme un problème d’auto-interaction qui tend à rendre le potentiel trop attractif. Pour résoudre le problème, il peut être intéressant d’étudier les fonctionnelles proposées en DFT prenant en compte l’auto-interaction et ajouter un terme correctif si possible local. Une autre manière de résoudre le problème serait d’améliorer la description de l’échange en augmentant la taille de la base d’extraction. Enfin, un autre point sur lequel il faudra travailler est la représentation faite de la répulsion de Pauli dans

le modèle. Il apparaît que le système repousse trop fortement les électrons extérieurs, surtout lorsque ceux-ci sont localisés sur des orbitales très diffuses, à la frontière de la densité électronique de l'eau. Or, il semblerait que dans des cas comme les agrégats d'eau négativement chargés, l'électron pénètre un peu la densité électronique de l'eau. À l'avenir, il faudra donc réfléchir à un moyen de corriger ce terme de répulsion en permettant aux électrons externes à l'eau, de pénétrer un peu la densité électronique de l'eau. On atteint également ici les limites d'une représentation de l'eau à 0-électrons.

Au moment où ce travail de thèse a été effectué, l'évaluation des forces s'est effectuée de façon numérique via la méthode des différences finies centrées. La prochaine étape dans le développement du modèle sera la dérivation du pseudopotentiel et du calcul CASSCF pour une évaluation des forces analytiques. De cette manière, nous devrions gagner en temps de calcul sur la dynamique. Ceci combiné à un usage judicieux de la parallélisation, il sera possible de faire des calculs de dynamique plus rapide que ceux que nous avons déjà effectués et d'étudier des systèmes plus gros.

Enfin, à l'avenir, il pourrait être intéressant de faire usage du potentiel de Turi et Borgis en plus du pseudopotentiel développé. L'idée serait de décrire la première sphère de solvatation au moyen du pseudopotentiel développé dans ce travail de thèse et au delà, d'employer un potentiel moins coûteux. De cette manière, il serait possible de traiter des agrégats d'eau pouvant aller jusqu'à une centaine de molécules d'eau. De plus, il est possible et facile de considérer des molécules d'eau rigide. Il suffit juste dans ce cas d'employer la bonne densité pour la géométrie de l'eau à l'équilibre.

6.2.2 Systèmes et calcul envisageables

En terme d'études envisageable pour la suite, il serait intéressant de multiplier les trajectoires à 3 et 5 molécules d'eau pour $F^-(H_2O)_n$ et $OH^-(H_2O)_n$, en utilisant différents points de départ à la dynamique pour confirmer les tendances observées. Il serait aussi intéressant de pousser le calcul avec des trajectoires à 7 molécules d'eau. En effet, à partir de 7 molécules d'eau, l'agrégat entame la deuxième couche de solvatation et il est intéressant de voir l'impact sur la dynamique. En se basant sur ce que nous avons observé sur les géométries relaxées sur la surface d'énergie potentielle du premier état excité du triplet, il existe des structures à 7 molécules d'eau où le radical joue explicitement un rôle dans la coordination des agrégats d'eau. Nous pouvons imaginer qu'à 7 molécules d'eau de façon plus générale, l'énergie cinétique transmise au système ne sera plus suffisante pour évacuer le radical neutre et que celui ci va rester aux abords de l'agrégat. Dans ce cas, il est intéressant de voir l'impact sur la dynamique qu'exerce le radical neutre. Sur la base des améliorations proposées ci-dessus, nous pourrions imaginer étudier des agrégats complètement solvatés dans des agrégats d'eau d'une centaine de molécule d'eau. Ainsi, nous pourrions tendre vers l'un des objectifs du modèle, *i.e.* la recombinaison géminée rapide observée pour OH^- . Nous pourrions aussi imaginer une simulation Monte-Carlo permettant de traiter au choix l'électron en surface où à l'intérieur d'une cavité, et étudier l'organisation de l'eau autour de l'électron.

La méthode employée pour paramétrer le pseudopotentiel pour l'eau pouvant s'appliquer à d'autres systèmes, nous pourrions imaginer utiliser la même approche pour paramétrer des pseudopotentiels pour d'autres solvants. Et plus particulièrement dans le cas des gaz rares où la paramétrisation serait très simple du fait de la symétrie sphérique des atomes de gaz rare. Ainsi, il serait possible d'effectuer des calculs pour d'autres systèmes moléculaires dans des matrices de gaz rare pour une précision plus importante que celle obtenue dans les études effectuées auparavant par l'équipe SIMUL. D'autres solvants moléculaires peuvent être envisagés comme O_2 , N_2 , H_2 ou encore CH_4 .

Une étude qui pourrait être envisagée avec le modèle développé est l'étude de collisions atomiques entre un anion et l'agrégat d'eau. L'idée serait alors de calculer les croisements entre

surfaces d'énergie potentielle et les couplages non-adiabatiques existant pour ces systèmes. C'est un autre aspect de la recombinaison. On peut faire la dynamique en sens inverse, et ainsi étudier les couplages cinétiques entre F ou OH et $(\text{H}_2\text{O})_n^-$.

Enfin, nous pouvons également étudier des effets de surface, avec un certain nombre de molécules d'eau passives pour certaines réactions entre des halogènes et des surfaces de glace.

Annexes

Annexe A

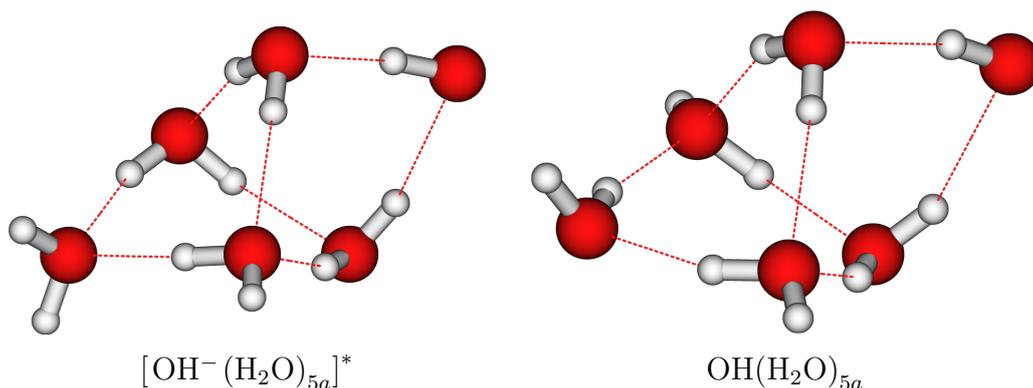
Étude préliminaire : Modèle radicalaire

Nous traitons dans cette annexe de l'étude préliminaire effectuée sur $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_n$. Nous allons d'abords présenter le modèle d'interaction $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_n$ puis les résultats issus de cette étude. Les résultats obtenus ont motivé la suite du travail de thèse concernant le développement d'un pseudopotentiel.

A.1 Description du modèle

A.1.1 Hypothèses

Ce premier modèle repose sur une hypothèse forte en considérant que la présence de l'électron ne perturbe pas la dynamique de $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_n$ après photo-excitation. C'est à dire que la dynamique du système dans l'état excité est équivalente à la dynamique du radical neutre OH pour le même point de départ. Cette hypothèse sur la comparaison des géométries obtenues pour $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_n$ dans le premier état excité du triplet (cf. Zanuttini *et al.* [81]) et les géométries relaxées pour $\text{OH}(\text{H}_2\text{O})_n$ (cf. figure A.1).



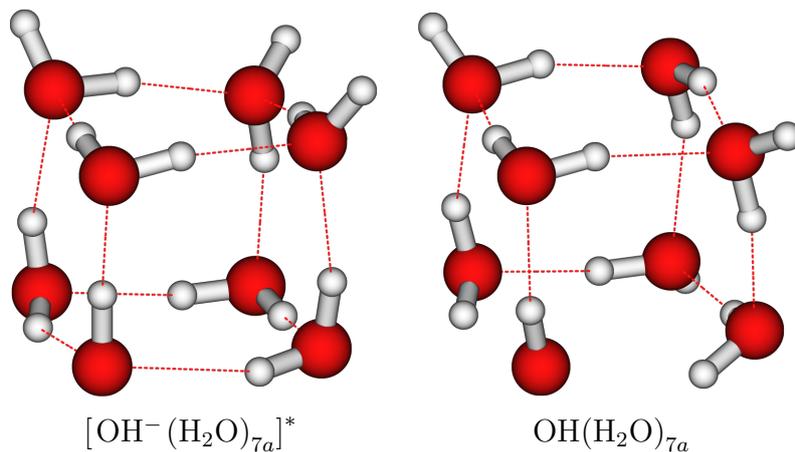


FIGURE A.1 – Géométries relaxées sur le premier état excité du triplet de $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_n$ [81] et géométries relaxées pour $\text{OH}(\text{H}_2\text{O})_n$.

D’après la figure A.1, la seule différence distinguant les structures de OH^- dans le premier état excité et les structures de OH réside dans la coordination des molécules d’eau. Dans le cas de $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_n$, les molécules d’eau se coordonnent de façon à libérer des bras OH pour accueillir l’électron excédentaire issue de la photo-excitation de OH^- . L’électron impactant faiblement la coordination de l’eau en réorientant les bras OH pour qu’il puisse se lier à l’agrégat, nous supposons que la dynamique du système neutre est semblable à la dynamique de OH^- après photo-excitation. Nous modéliserons donc la dynamique sur le premier état excité de $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_n$ comme étant la dynamique de $\text{OH}(\text{H}_2\text{O})_n$.

Nous faisons aussi l’hypothèse que la recombinaison géminée dépend uniquement de la manière dont le radical neutre formé après photo-excitation explore la première sphère de solvation. C’est à dire que l’énergie cinétique injectée dans le système doit permettre au radical neutre de se recombinaison sur des temps courts avec l’électron pré-solvaté, en réorganisant la première sphère de solvation dans une configuration géométrique favorable. Nous devons donc disposer d’un modèle de dynamique sur l’état fondamental pour décrire les arrangements géométriques de OH^- dans l’agrégat d’eau.

La dynamique est traitée en deux temps. La dynamique sur l’état fondamental et la dynamique du radical neutre pour la dynamique du premier état excité. Tout d’abord, une dynamique de thermalisation sur l’état fondamental puis la dynamique du radical neutre pour le premier état excité. La différence entre les deux régimes du modèle réside dans la description du soluté. Sur l’état fondamental, OH^- est traité au moyen d’un modèle à boules diffuses polarisables que nous avons développé pour cette étude. Le radical neutre est quant-à lui traité au travers du potentiel effectif développé par Galbis *et al.* sur OH [82]. Les molécules d’eau sont quant-à elles décrites au travers du modèle à charge mobile développé par Saint-Martin *et al.* [148]. Nous détaillons la composition du modèle à boules diffuses polarisables pour OH^- dans la section suivante. Nous invitons le lecteur à consulter les articles donnés en références pour plus de détails sur le modèle à charge mobile pour l’eau, et le potentiel effectif pour le radical OH .

A.1.2 Modèle à boules diffuses polarisables pour OH^-

Le potentiel d’interaction de OH^- en présence d’une molécule d’eau s’exprime de la façon suivante :

$$V_{\text{OH}^-}(\vec{r}) = V_e(\vec{r}) + V_r(\vec{r}) + V_{\text{pol}}(\vec{r}) \quad (\text{A.1.1})$$

Le premier terme correspond au terme d’interaction électrostatique, *i.e.* l’interaction purement coulombienne avec la densité électronique et les noyaux composant OH^- . Le second terme est un

terme de répulsion comprenant également des termes de dispersion. Le dernier terme correspond au terme de polarisation. La molécule OH^- étant très polarisable, nous ne pouvons négliger l'effet de la polarisation dans l'évaluation du potentiel.

A.1.2.a Terme électrostatique

Dans ce modèle, la densité de OH^- est approchée par de simples fonctions gaussiennes. La forme que nous proposons pour la partie électrostatique est basée sur la forme des orbitales $1\pi_x$ et $1\pi_y$ de l'oxygène, et l'orbitale 3σ . Ainsi, la forme approchée à la densité est la suivante :

$$\rho(r) = \rho_{1\pi_x}(\vec{r}) + \rho_{1\pi_y}(\vec{r}) + \rho_{3\sigma}(\vec{r})$$

où les différentes contributions s'expriment de la façon suivante :

$$\rho_{1\pi_x}(\vec{r}) = N_{\text{O}}^2 x_{\text{O}}^2 \exp(-2\lambda_{\text{O}} r_{\text{O}}^2) \quad (\text{A.1.2a})$$

$$\rho_{1\pi_y}(\vec{r}) = N_{\text{O}}^2 y_{\text{O}}^2 \exp(-2\lambda_{\text{O}} r_{\text{O}}^2) \quad (\text{A.1.2b})$$

$$\begin{aligned} \rho_{3\sigma}(\vec{r}) &= N_{\Sigma}^2 \left(\alpha^2 N_{\text{H}}^2 \exp(-2\lambda_{\text{H}} r_{\text{H}}^2) + \beta^2 N_{\text{O},\sigma}^2 z_{\text{O}}^2 \exp(-2\lambda_{\text{O}}^{\sigma} r_{\text{O}}^2) \right. \\ &\quad \left. + 2\alpha\beta N_{\text{O},\sigma} N_{\text{H}} z_{\text{O}} \exp(-\lambda_{\text{H}} r_{\text{H}}^2 - \lambda_{\text{O}}^{\sigma} r_{\text{O}}^2) \right) \\ &= N_{\Sigma}^2 \left(\alpha^2 N_{\text{H}}^2 \exp(-2\lambda_{\text{H}} r_{\text{H}}^2) + \beta^2 N_{\text{O},\sigma}^2 z_{\text{O}}^2 \exp(-2\lambda_{\text{O}}^{\sigma} r_{\text{O}}^2) \right. \\ &\quad \left. + 2\alpha\beta N_{\text{O},\sigma} N_{\text{H}} (z_{\text{P}} - Z_{\text{O}}) e^{-K} \exp(-\eta r_{\text{P}}^2) \right) \end{aligned} \quad (\text{A.1.3})$$

$$= N_{\Sigma}^2 (\rho_1(\vec{r}) + \rho_2(\vec{r}) + \rho_3(\vec{r})) \quad (\text{A.1.4})$$

et avec

$$\begin{aligned} N_{\text{H}} &= \left(\frac{2\lambda_{\text{H}}}{\pi} \right)^{3/4} ; \quad N_{\text{O}} = 4\lambda_{\text{O}} \left(\frac{2\lambda_{\text{O}}}{\pi} \right)^{3/4} ; \quad N_{\text{O},\sigma} = 4\lambda_{\text{O}}^{\sigma} \left(\frac{2\lambda_{\text{O}}^{\sigma}}{\pi} \right)^{3/4} \\ N_{\Sigma}^2 &= \frac{1}{\alpha^2 + \beta^2 + 2\alpha\beta S_{1s(\text{H}),2p_z(\text{O})}} ; \quad S_{1s(\text{H}),2p_z(\text{O})} = S = N_{\text{H}} N_{\text{O}} \int d^3\vec{r} z_{\text{O}} \exp(-\lambda_{\text{H}} r_{\text{H}}^2 - \lambda_{\text{O}}^{\sigma} r_{\text{O}}^2) \\ \vec{r}_{\text{O}} &= \vec{r} - \vec{R}_{\text{O}} ; \quad \vec{r}_{\text{H}} = \vec{r} - \vec{R}_{\text{H}} \\ \rho_1(\vec{r}) &= \alpha^2 N_{\text{H}}^2 \exp(-2\lambda_{\text{H}} r_{\text{H}}^2) \\ \rho_2(\vec{r}) &= \beta^2 N_{\text{O},\sigma}^2 z_{\text{O}}^2 \exp(-2\lambda_{\text{O}}^{\sigma} r_{\text{O}}^2) \\ \rho_3(\vec{r}) &= 2\alpha\beta N_{\text{O},\sigma} N_{\text{H}} (z_{\text{P}} - Z_{\text{O}}) e^{-K} \exp(-\eta r_{\text{P}}^2) \\ \eta &= \lambda_{\text{H}} + \lambda_{\text{O}}^{\sigma} ; \quad \vec{R}_{\text{P}} = \frac{\lambda_{\text{H}} \vec{R}_{\text{H}} + \lambda_{\text{O}}^{\sigma} \vec{R}_{\text{O}}}{\eta} ; \quad K = \frac{\lambda_{\text{H}} \lambda_{\text{O}}^{\sigma}}{\eta} R_{\text{OH}}^2 \end{aligned}$$

Les coefficients α et β sont les coefficients de l'orbitale 3σ approchée par combinaison linéaire des gaussiennes proposées pour l'orbitale $1s$ de l'hydrogène et l'orbitale $2p_z$ de l'oxygène. La manière dont ces coefficients sont fixés est détaillée par la suite, tout comme les valeurs des exposants des fonctions gaussiennes nous servant à approcher la densité de OH^- . À partir des expressions (A.1.2a), (A.1.2b) et (A.1.4), nous obtenons l'expression suivante pour le potentiel approché de OH^- :

$$\begin{aligned} V_e(\vec{r}) &= N_{\Sigma} \left(\int d^3\vec{s} \frac{\rho_1(\vec{s})}{|\vec{r} - \vec{s}|} + \int d^3\vec{s} \frac{\rho_2(\vec{s})}{|\vec{r} - \vec{s}|} + \int d^3\vec{s} \frac{\rho_3(\vec{s})}{|\vec{r} - \vec{s}|} \right) + \frac{1}{r_{\text{H}}} + \frac{4}{r_{\text{O}}} \\ &= V_{1\pi_x}(\vec{r}) + V_{1\pi_y}(\vec{r}) + V_{3\sigma}(\vec{r}) + \frac{1}{r_{\text{H}}} + \frac{4}{r_{\text{O}}} \\ &= V_{1\pi_{x,y}}(\vec{r}) + V_{3\sigma}(\vec{r}) + \frac{1}{r_{\text{H}}} + \frac{4}{r_{\text{O}}} \end{aligned}$$

avec

$$V_{1\pi_{x,y}}(\vec{r}) = \frac{\pi N_{\text{O}}^2}{\lambda_{\text{O}}} \left(\frac{1}{16\lambda_{\text{O}}^2 r_{\text{O}}^4} \left(r_{\text{O}}^2 - 3 \left(\frac{\vec{R}_{\text{OH}} \cdot \vec{r}_{\text{O}}}{R_{\text{OH}}} \right)^2 \right) \left(\sqrt{\frac{\pi}{2\lambda_{\text{O}}}} \frac{\text{erf}(\sqrt{2\lambda_{\text{O}} r_{\text{O}}})}{2r_{\text{O}}} - \exp(-2\lambda_{\text{O}} r_{\text{O}}^2) \right) \right. \\ \left. + \frac{1}{4\lambda_{\text{O}} r_{\text{O}}} \left(\sqrt{\frac{\pi}{2\lambda_{\text{O}}}} \text{erf}(\sqrt{2\lambda_{\text{O}} r_{\text{O}}}) - \frac{1}{r_{\text{O}}} \left(r_{\text{O}}^2 - \left(\frac{\vec{R}_{\text{OH}} \cdot \vec{r}_{\text{O}}}{R_{\text{OH}}} \right)^2 \right) \exp(-2\lambda_{\text{O}} r_{\text{O}}^2) \right) \right) \quad (\text{A.1.5})$$

$$V_{3\sigma}(\vec{r}) = T_1(\vec{r}) + T_2(\vec{r}) + T_3(\vec{r}) \quad (\text{A.1.6})$$

Les termes $T_1(\vec{r})$, $T_2(\vec{r})$ et $T_3(\vec{r})$ s'expriment de la façon suivante :

$$T_1(\vec{r}) = \frac{\pi \alpha^2 N_{\text{H}}^2 N_{\Sigma}^2}{r_{\text{H}}} \frac{1}{2\lambda_{\text{H}}} \sqrt{\frac{\pi}{2\lambda_{\text{H}}}} \text{erf}(\sqrt{2\lambda_{\text{H}} r_{\text{H}}}) \quad (\text{A.1.7a})$$

$$T_2(\vec{r}) = \frac{\pi \beta^2 N_{\text{O},\sigma}^2 N_{\Sigma}^2}{\lambda_{\text{O}}^{\sigma}} \left(\frac{1}{16\lambda_{\text{O}}^{\sigma 2} r_{\text{O}}^4} \left(3 \left(\frac{\vec{R}_{\text{OH}} \cdot \vec{r}_{\text{O}}}{R_{\text{OH}}} \right)^2 - r_{\text{O}}^2 \right) \left(\sqrt{\frac{\pi}{2\lambda_{\text{O}}^{\sigma}}} \frac{\text{erf}(\sqrt{2\lambda_{\text{O}}^{\sigma} r_{\text{O}}})}{2r_{\text{O}}} - \exp(-2\lambda_{\text{O}}^{\sigma} r_{\text{O}}^2) \right) \right. \\ \left. + \frac{1}{4\lambda_{\text{O}}^{\sigma} r_{\text{O}}} \left(\frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{2\lambda_{\text{O}}^{\sigma}}} \text{erf}(\sqrt{2\lambda_{\text{O}}^{\sigma} r_{\text{O}}}) - \frac{z_{\text{O}}^2}{r_{\text{O}}} \exp(-2\lambda_{\text{O}}^{\sigma} r_{\text{O}}^2) \right) \right) \quad (\text{A.1.7b})$$

$$T_3(\vec{r}) = S \frac{2\alpha\beta N_{\Sigma}^2}{r_{\text{P}}} \left(\frac{\vec{R}_{\text{OH}} \cdot \vec{r}_{\text{P}}}{\lambda_{\text{H}} r_{\text{P}} R_{\text{OH}}^2} \left(\frac{\text{erf}(\sqrt{\eta} r_{\text{P}})}{2r_{\text{P}}} - \sqrt{\frac{\eta}{\pi}} \exp(-\eta r_{\text{P}}^2) \right) + \text{erf}(\sqrt{\eta} r_{\text{P}}) \right) \quad (\text{A.1.7c})$$

En intégrant l'expression S , nous trouvons l'expression analytique simple suivante :

$$S = N_{\text{H}} N_{\text{O}} \int d^3 \vec{r} z_{\text{O}} \exp(-\lambda_{\text{H}} r_{\text{H}}^2 - \lambda_{\text{O}}^{\sigma} r_{\text{O}}^2) \quad (\text{A.1.8})$$

$$= 2 \left(\frac{2}{\eta} \right)^{3/2} \frac{\lambda_{\text{H}}}{\eta} R_{\text{OH}} e^{-k} \sqrt{\lambda_{\text{O}}^{\sigma}} (\lambda_{\text{O}}^{\sigma} \lambda_{\text{H}})^{3/4} \quad (\text{A.1.9})$$

Les valeurs α et β sont fixées tel que $\alpha^2 + \beta^2 = 1$, et sous la contrainte de reproduire le dipôle et le quadropôle de OH^- . En considérant la molécule OH^- alignée avec l'axe (O_z), les termes de dipôle et de quadropôle s'expriment dans le cadre de notre forme fonctionnelle pour la densité de OH^- comme suit :

$$D = z_{\text{H}} \left(1 - 2\alpha^2 N_{\Sigma}^2 \right) - 4\alpha\beta N_{\Sigma}^2 \frac{S}{\eta z_{\text{P}}} \left(\frac{1}{2} + \eta z_{\text{P}}^2 \right) \quad (\text{A.1.10})$$

$$Q_{xy} = Q_{yx} = Q_{xz} = Q_{zx} = Q_{yz} = Q_{zy} = 0 \quad (\text{A.1.11})$$

$$Q_{xx} = Q_{yy} = Q_0 = -\frac{2}{\lambda_{\text{O}}} - N_{\Sigma}^2 \left(\frac{\alpha^2}{2\lambda_{\text{H}}} + \frac{\beta^2}{2\lambda_{\text{O}}^{\sigma}} + \frac{2\alpha\beta S}{\eta} \right) \quad (\text{A.1.12})$$

$$Q_{zz} = -\frac{1}{\lambda_{\text{O}}} \left(1 + 4\lambda_{\text{O}} z_{\text{O}}^2 \right) + z_{\text{H}}^2 + 4z_{\text{O}}^2 - N_{\Sigma}^2 \left(\frac{\alpha^2}{2\lambda_{\text{H}}} \left(1 + 4\lambda_{\text{H}} z_{\text{H}}^2 \right) + \frac{\beta^2}{2\lambda_{\text{O},\sigma}} \left(3 + 4\lambda_{\text{O}}^{\sigma} z_{\text{O}}^2 \right) \right. \\ \left. + S \frac{2\alpha\beta}{\eta Z_{\text{OP}}} \left(3z_{\text{P}} - z_{\text{O}} + 2z_{\text{P}}^2 Z_{\text{OP}} \eta \right) \right) \quad (\text{A.1.13})$$

Les valeurs des composantes du dipôle et du quadrupôle de OH^- ont été calculées au niveau MRCI. Nous avons obtenus :

$$\begin{aligned} Q_{0,\text{ref}} &= -7,2368 \text{ ua} \\ Q_{zz,\text{ref}} &= -5,3756 \text{ ua} \\ D_{\text{ref}} &= 0,3169 \text{ ua} \end{aligned}$$

Pour déterminer les valeurs de α et β , nous commençons par fixer la valeur de $\lambda_{\text{O}}^{\sigma}$ tel que l'on respecte les conditions suivantes :

$$\begin{aligned} \langle Q_0 \rangle &= Q_0 - Q_{zz} = Q_{0,\text{ref}} - Q_{zz,\text{ref}} \\ \Delta Q_{zz} &= 2(Q_{zz} - Q_0) = 2(Q_{zz,\text{ref}} - Q_{0,\text{ref}}) \end{aligned}$$

Dès que l'on a déterminé une valeur de $\lambda_{\text{O}}^{\sigma}$ qui respecte ces conditions, nous regardons la concordance entre les valeurs de quadrupôle et de dipôle de référence et l'expression approchée des termes dépendant de β . Une fois que le terme $\lambda_{\text{O}}^{\sigma}$ est paramétré, nous effectuons la même démarche pour λ_{O} et enfin λ_{H} jusqu'à converger vers une même valeur de β pour le jeu de paramètres donné. Il nous suffit ensuite de relever la valeur de β et d'en déduire celle de α . Les valeurs des paramètres ainsi déterminées sont données dans le tableau suivant :

Paramètre	valeur
α	0,415984
β	0,909372
$\lambda_{\text{O}}^{\sigma}$	0,35 ua
λ_{O}	0,3425 ua
λ_{H}	0,38 ua

TABLE A.1 – Tableau des paramètres ajustables de la partie électrostatique du modèle à boules diffuses polarisables.

A.1.2.b Terme de répulsion :

Le terme de répulsion $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})$ employé dans notre modèle se base sur la forme proposée par Ufimtsev *et al.* [149]. Le potentiel de répulsion prend la forme suivante :

Pour l'oxygène de OH^- :

$$V_r^{\text{O-O}}(\vec{r}) = C_6 \left(\frac{1 - \exp(-\gamma_{\text{O}} r_{\text{O}})}{r_{\text{O}}} \right)^6 + A_{\text{O-O}} \frac{\exp(-\delta_{\text{O-O}} r_{\text{O}})}{r_{\text{O}}} \quad (\text{A.1.14a})$$

$$V_r^{\text{O-H}}(\vec{r}) = A_{\text{O-H}} \frac{\exp(-\delta_{\text{O-H}} r_{\text{H}})}{r_{\text{H}}} + \frac{B}{r_{\text{O}}} (x^2 + 2bx + c) \exp(-\omega r_{\text{O}}^2) \quad (\text{A.1.14b})$$

$$\text{avec } x = \cos(\theta) = \frac{\vec{R}_{\text{OH}} \cdot \vec{R}_{\text{O'H}'_i}}{R_{\text{OH}} R_{\text{O'H}'_i}}$$

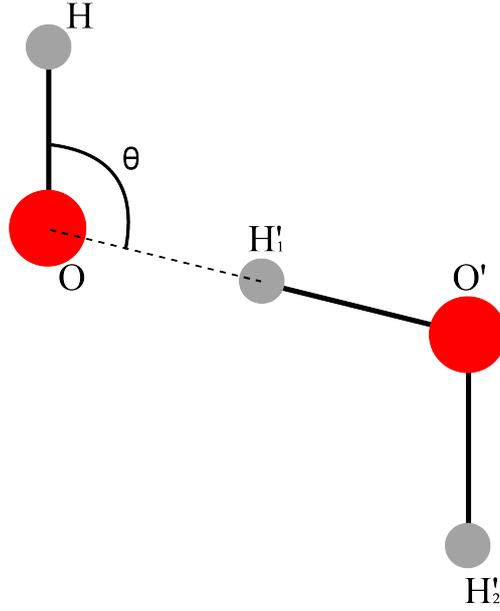


FIGURE A.2 – Schéma illustrant l'angle θ formé entre OH^- et un bras OH de la molécule d'eau.

Pour l'hydrogène de OH^- :

$$V_r^{\text{H-O}}(\vec{r}) = A_{\text{H-O}} \frac{\exp(-\delta_{\text{HO}} r_{\text{H}})}{r_{\text{H}}} \quad (\text{A.1.15a})$$

$$V_r^{\text{H-H}}(\vec{r}) = A_{\text{H-H}} \frac{\exp(-\delta_{\text{HH}} r_{\text{H}})}{r_{\text{H}}} \quad (\text{A.1.15b})$$

Les différents paramètres sont ajustés pour reproduire les tendances énergétiques observées pour OH^- interagissant avec une molécule d'eau. La valeur des paramètres pour le potentiel de répulsion est donnée dans le tableau qui suit :

Paramètre	valeur	Paramètre	valeur
C_6	-50,0 ua	γ_{O}	0,35 ua
$A_{\text{O-O}}$	475,0 ua	δ_{OO}	2,175 ua
$A_{\text{O-H}}$	13,5 ua	δ_{OH}	1,75 ua
B	80,0 ua	b	0,6016477441
c	0,275	ω	1,85
$A_{\text{H-O}}$	0,5 ua	δ_{HO}	1,00 ua
$A_{\text{H-H}}$	4,00 ua	δ_{HH}	2,00 ua

TABLE A.2 – Tableau des paramètres du terme de répulsion.

A.1.2.c Terme de polarisation :

La forme donnée à la polarisation de OH^- est formellement simple car elle reprend la forme usuelle de la polarisation par un champ électrique extérieur. Nous considérons le centre polarisable de OH^- comme étant sur l'oxygène. L'énergie de polarisation de OH^- due à l'action du champ électrique d'une molécule d'eau décrite par le modèle à charge mobile s'exprime de la façon suivante :

$$V_{\text{pol}}(\vec{r}) = \frac{1}{2} \vec{E} \bar{\alpha} \vec{E} \quad (\text{A.1.16})$$

et où le champ électrique généré par une des charges du modèle à charge mobile de l'eau s'exprime comme :

$$\vec{E}_i = \frac{Z_i}{r_i^3} \left(1 - \exp(-\gamma_i r_i^2) \right) \vec{r}_i \quad (\text{A.1.17})$$

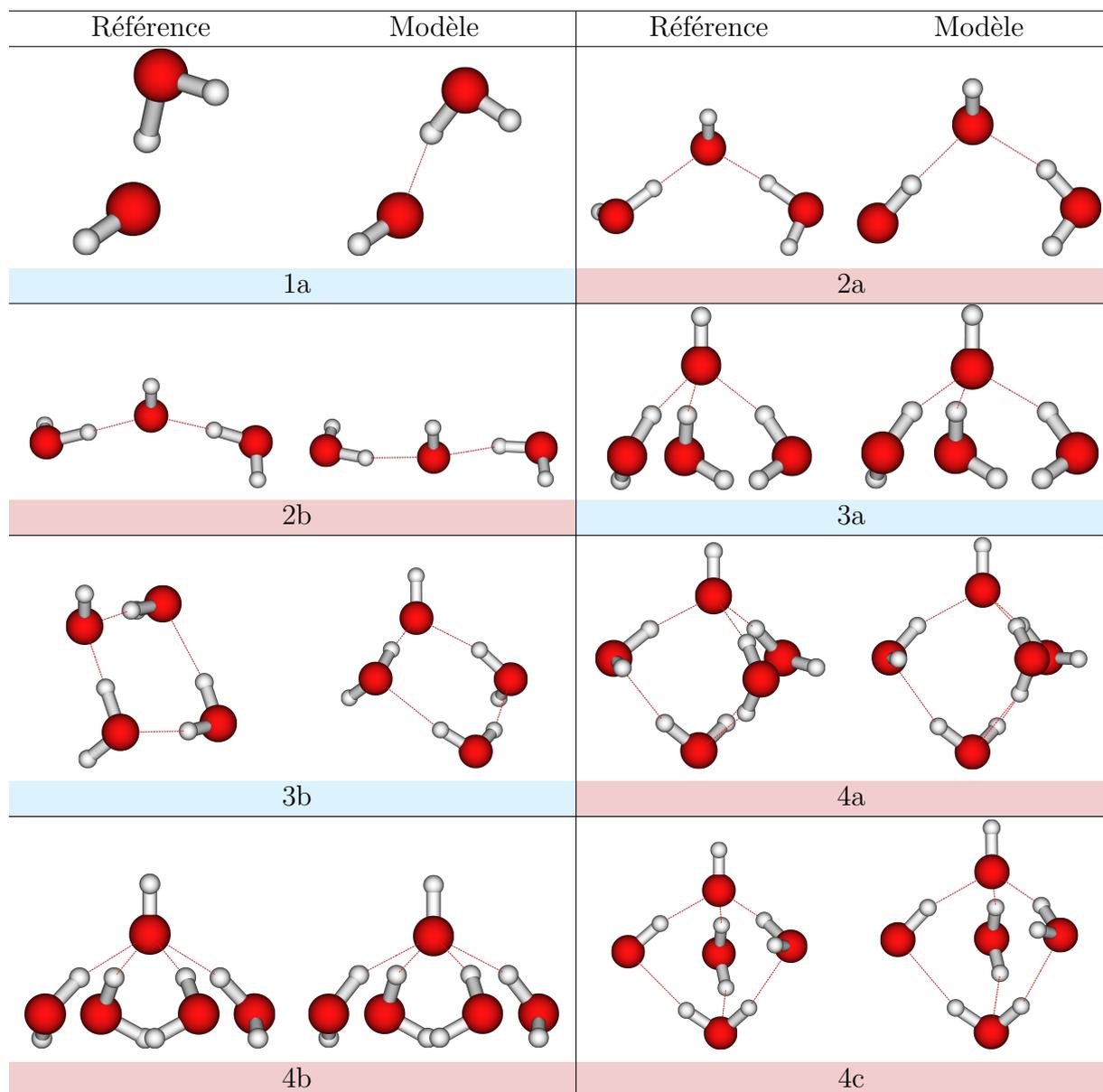
Les paramètres utilisés pour le calcul de la polarisation sont donnés dans la tableau suivant :

Paramètre	valeur	Paramètre	valeur	Paramètre	valeur
γ_O	0,15 ua	γ_H	0,15 ua	γ_{mobile}	0,15 ua
α_{xx}	28,6 ua	α_{yy}	28,6 ua	α_{zz}	21,7 ua

TABLE A.3 – Tableau des paramètres du terme de polarisation.

A.1.3 Test de la paramétrisation du modèle

Pour tester le modèle, nous avons effectué la comparaison entre un ensemble de géométrie pour $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_{n=1-7}$ dans l'état fondamental avec les géométries issues de l'étude de Zanuttini *et al.* [81]. Les géométries sont relaxées selon la méthode de quenching, *i.e.* que l'on annule les composantes de l'impulsion d'un atome dès que le mouvement est opposé à la force qui s'exerce sur celui-ci. Les géométries du modèle sont comparées aux géométries de références dans la figure ci-dessous.



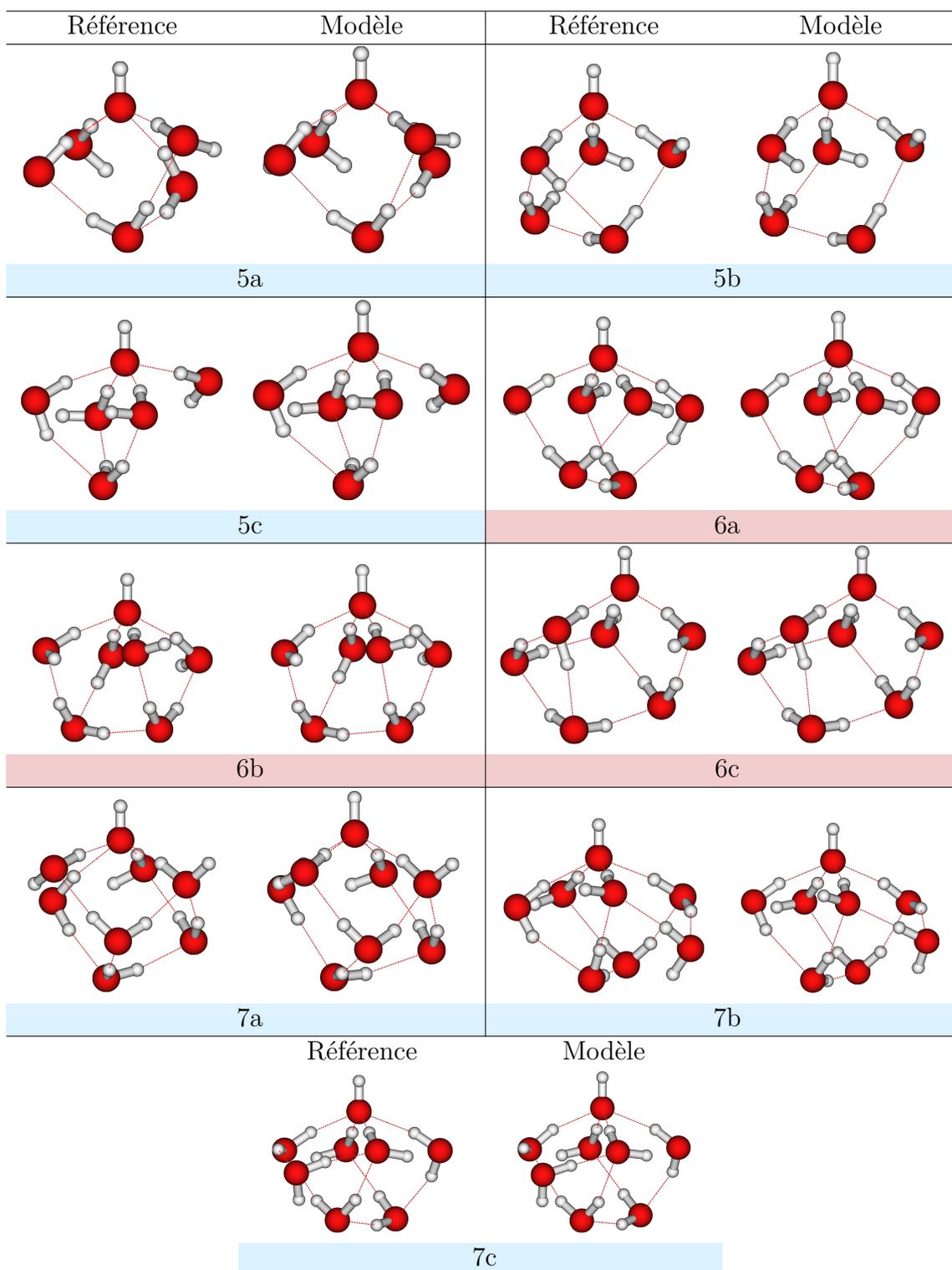


FIGURE A.3 – Comparaison des isomères relaxés avec le modèle classique développé pour OH^- aux isomères de références relaxé par Zanuttini *et al.* [81].

D'après la figure A.3, le modèle à boules diffuses polarisables est capable de reproduire fidèlement les isomères de référence. Quelques légères différences sont à noter dans l'angle formé par la liaison hydrogène entre OH^- et les molécules d'eau. De plus, nous observons quelques faibles variations dans l'orientation des hydrogènes libres de l'eau, dues au modèle à charges mobiles.

D'un point de vue énergétique, nous déterminons les énergies qu'il faut fournir aux isomères pour détacher l'hydroxyde de l'agrégat d'eau, sans modifier la géométrie de l'agrégat résiduel. Nous procédons ainsi pour ne pas avoir à relaxer les agrégats d'eau pour chacun des isomères de référence. Les énergies de référence sont calculées au niveau MRCI. Nous obtenons les énergies de

détachement de l'hydroxyde pour l'agrégat gelé :

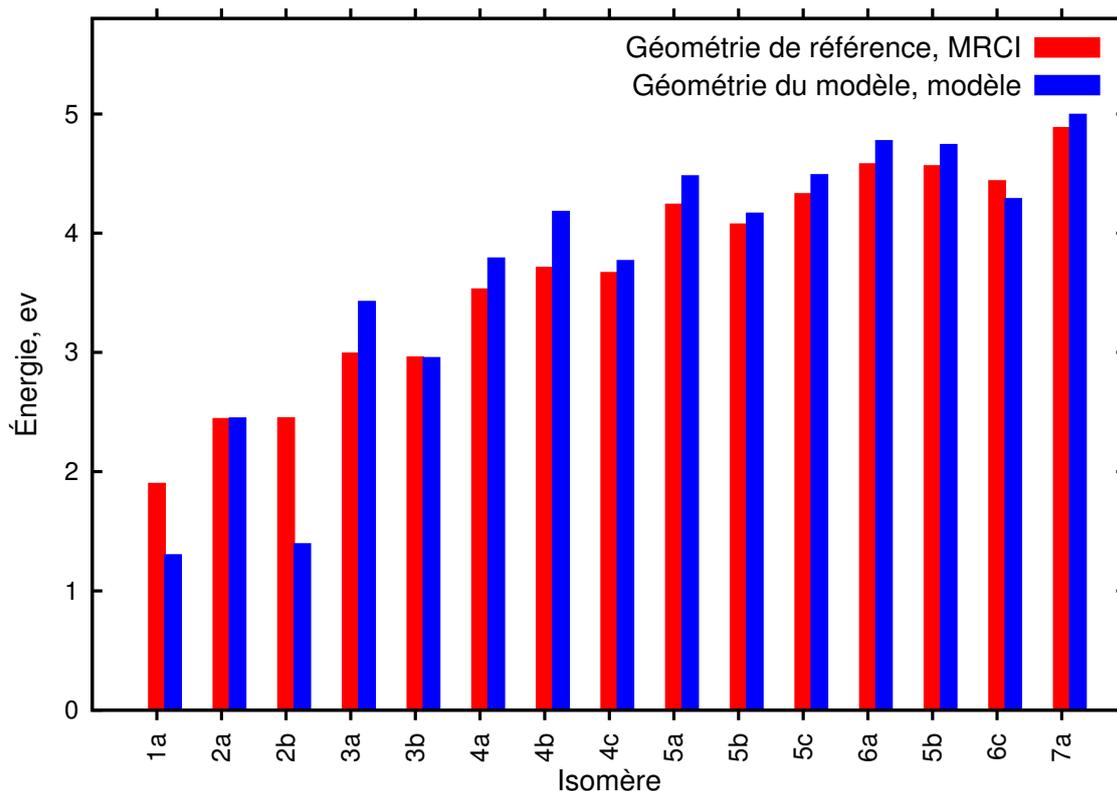


FIGURE A.4 – Comparaison des énergies de détachement de l'hydroxyde pour l'agrégat gelé entre calcul de référence MRCI et calcul avec le modèle classique décrivant OH^- en interaction avec un agrégat d'eau.

D'après la figure A.4, le modèle à boules diffuses polarisables est capable de reproduire les bonnes tendances énergétiques. L'énergie augmente avec la taille de l'agrégat comme ce qui est attendu avec les calculs *ab-initio*. De plus, nous reproduisons les variations énergétiques entre isomères d'une même taille d'agrégat. De façon générale, le modèle a tendance à surestimer un peu l'énergie, bien que cet effet tende à s'atténuer avec la taille de l'agrégat. Cependant, les isomères 1a et 2b au contraire des autres isomères sous-estiment fortement l'énergie. L'explication vient de l'allure géométrique de ces agrégats. Dans le cas de l'isomère 1a de référence, le bras OH de l'eau qui se lie à l'hydroxyde est fortement allongé, or le modèle atténue fortement cette déformation. En terme d'énergie de détachement de l'hydroxyde pour l'agrégat gelé, ceci revient à modifier la valeur de l'énergie à l'asymptote, en laissant la molécule d'eau dans une géométrie qui lui est plus favorable. Ainsi, l'énergie à l'asymptote est plus basse, et donc, l'énergie de détachement est elle aussi plus faible. L'explication est similaire pour l'isomère 2b, où cette fois-ci, c'est l'arrangement géométrique entre les molécules d'eau qui est légèrement plus favorable.

A.2 Résultats et limitations

A.2.1 Méthodologie

D'un point de vue numérique, l'évaluation de l'énergie et des forces étant rapide, il est possible d'effectuer des calculs de dynamique sur de grands agrégats d'eau. Nous menons nos calculs de dynamique sur des agrégats de 125 molécules d'eau comme illustré sur la figure A.5.

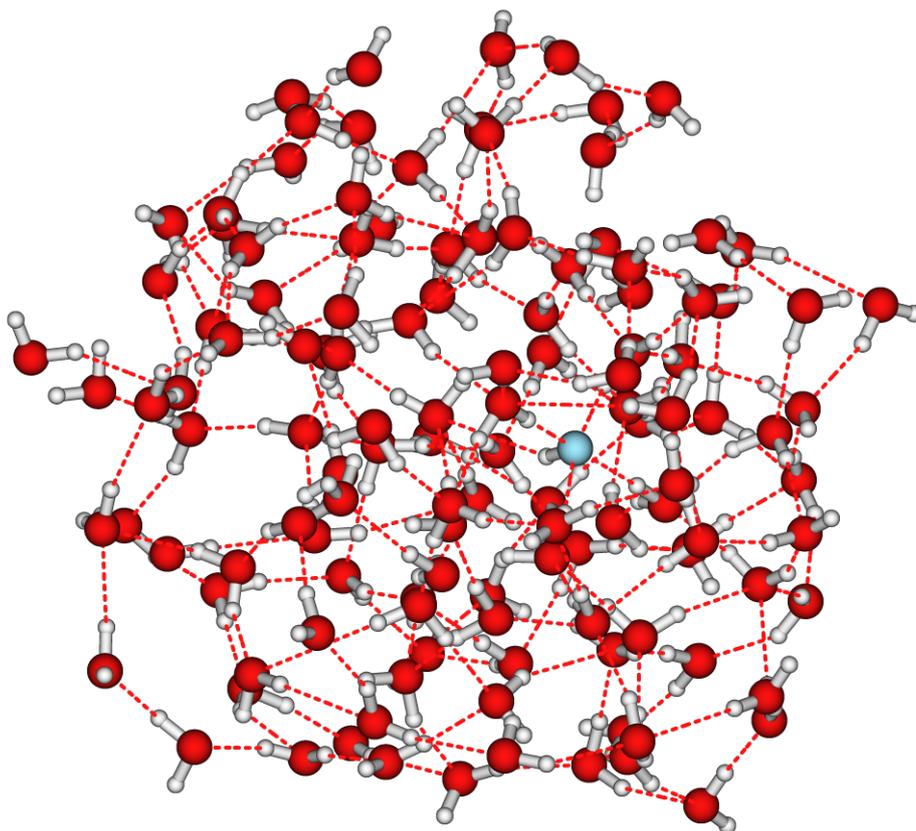


FIGURE A.5 – Exemple de $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_{125}$ servant à initier la dynamique. L'oxygène de OH^- est en bleu pour faciliter son repérage dans l'agrégat d'eau.

De par sa taille, l'agrégat d'eau permet de complètement solvater l'hydroxyde. Ainsi, la dynamique effectuée tend à se rapprocher des conditions en milieu liquide. Nous débutons l'étude en générant plusieurs trajectoires Monte-Carlo à une température de 300 K, et pour 1 million d'itérations nécessaire à la thermalisation de l'agrégat. Nous complétons ensuite ces trajectoires Monte-Carlo par un calcul de dynamique classique, sur une durée de 500 fs. Ainsi, nous obtenons autant de points de départ pour la dynamique sur le premier état excité que de trajectoires Monte-Carlo. Dans le cadre de notre modèle radicalaire, nous approchons la dynamique sur le premier état excité de OH^- comme étant celle du radical neutre. La dynamique du système est menée sur une durée de 500 fs, avec un pas de temps de 2,4 fs. Une fois la dynamique effectuée, nous étudions le mouvement du radical et nous déterminons les points intéressants pouvant mener à de la recombinaison géminée.

Une fois les points intéressants déterminés pour les différentes trajectoires, nous réalisons un calcul *ab-initio* pour déterminer la structure électronique du système sur l'état fondamental et sur le premier état excité. Nous n'effectuons pas le calcul pour l'ensemble des 125 molécules d'eau car celui-ci est inaccessible numériquement. Les molécules d'eau actives dans le calcul, *i.e.* comportant une base, sont uniquement les molécules d'eau de la première sphère de solvation de OH^- . Cette première sphère de solvation est composée de 7 à 10 molécules d'eau. L'influence des autres molécules d'eau est traitée au travers de charges ponctuelles issues du modèle à charge mobile de Saint-Martin *et al.* [148]. La base utilisée sur l'ensemble du système est une base aug-cc-pVDZ.

Le calcul de structure électronique débute par un premier calcul RHF. Ce premier calcul RHF fournit un jeu d'orbitales moléculaires qui sera utilisé par la suite dans un premier calcul RASSCF. Les orbitales générées de cette manière sont plus diffuses et les orbitales virtuelles sont mieux définies. Ainsi, nous disposons d'un jeu d'orbitales qui permettra une convergence plus rapide du calcul RASSCF. Nous commençons par déterminer la structure électronique de OH^- sur le

premier excité de l'état triplet. Nous menons deux calculs RASSCF. Le premier calcul RASSCF est effectué sur un espace minimal dans l'état triplet de OH^- . Du fait de la quasi-dégénérescence de ce premier état du triplet, nous devons optimiser les orbitales pour deux états à la fois. Le deuxième calcul reprend donc les orbitales du précédent calcul RASSCF et est mené sur un espace actif plus grand, toujours sur deux états. Nous terminons la détermination de la structure électronique sur le premier état excité du triplet de OH^- par un calcul MS-RASPT2. Nous déterminons enfin la structure électronique de OH^- dans l'état fondamental et le premier état excité du singulet. La démarche est similaire à celle employée pour le premier état excité du triplet. Nous effectuons un premier calcul RASSCF sur un espace actif minimal qui optimise les orbitales pour 3 états (un pour l'état fondamental et les deux autres pour le premier état excité quasi-dégénéré du singulet), suivi d'un second calcul RASSCF sur un espace actif plus étendu. Le calcul de structure électronique se termine par un calcul MS-RASPT2. Le tableau A.4 résume les différents espaces employés dans les calcul RASSCF effectués.

Spin	Minimal		Étendu	
	1	0	1	0
Gelée	$n + 1$	$n + 1$	$n + 1$	$n + 1$
Inactive	$4n + 2$	$4n + 2$	$4n + 2$	$4n + 2$
RAS2	3	3	2	2
RAS3	0	0	8	8
Électron	4 0 0	4 0 0	4 0 2	4 0 2
Racines	2	3	2	3

TABLE A.4 – Organisation des sous-espaces composant les calculs RASSCF dans la détermination de la structure électronique OH^- pour les différentes trajectoires déterminées. n correspond au nombre de molécules d'eau composant la première sphère de solvation.

A.2.2 Résultats et conclusion

Les résultats obtenus pour les différentes trajectoires convergent tous vers la même tendance. Dans la suite de cette étude, nous ne présenterons donc que les résultats obtenus pour une seule trajectoire qui est représentative de ce que nous avons observé pour l'ensemble de nos essais. Les résultats sont résumés sur les figures A.6 à A.7 :

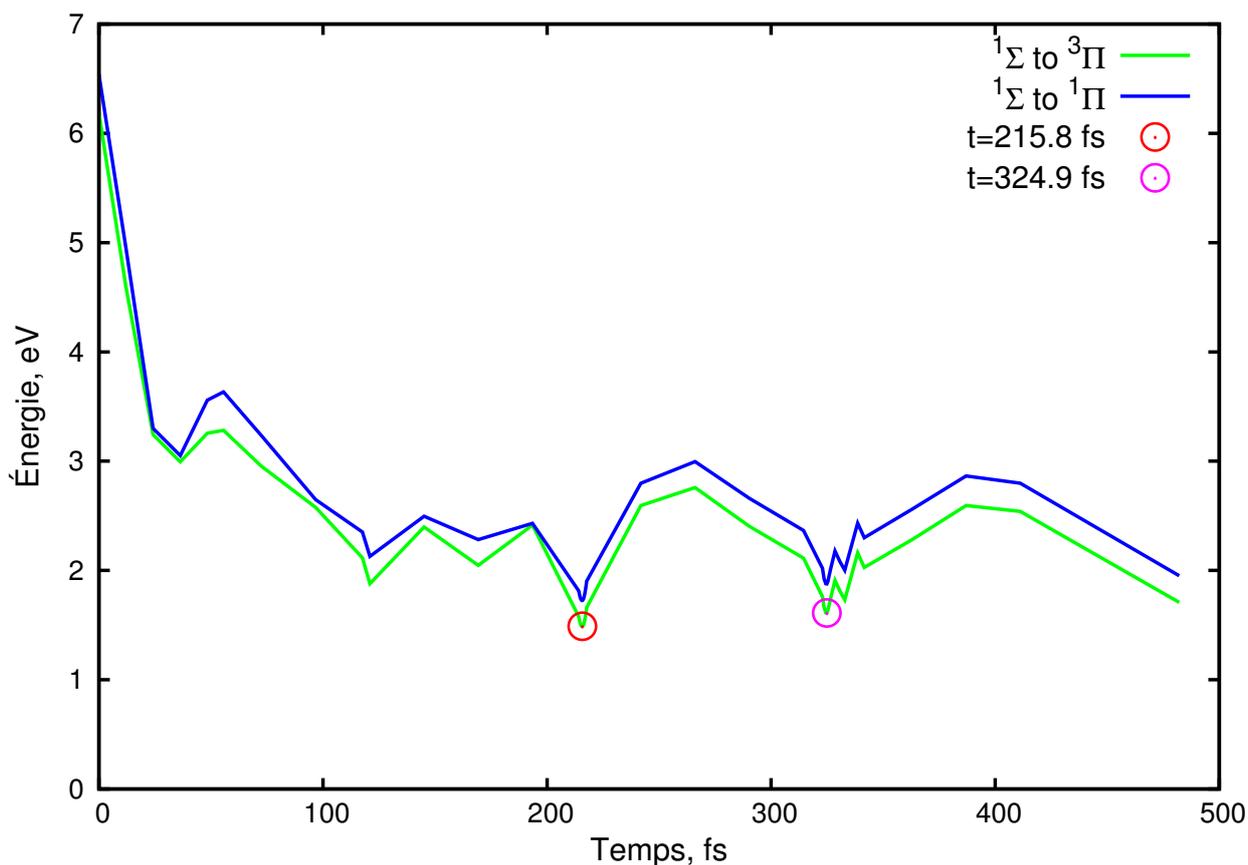


FIGURE A.6 – Évolution de l'énergie de transition verticale (ETV) de l'état $^1\Sigma$ vers le premier état excité $^3\Pi$ et vers le premier état excité $^1\Pi$. Les ronds indiquent l'énergie aux instants t où nous avons un motif qui nous semblait favorable pour la recombinaison gémignée.

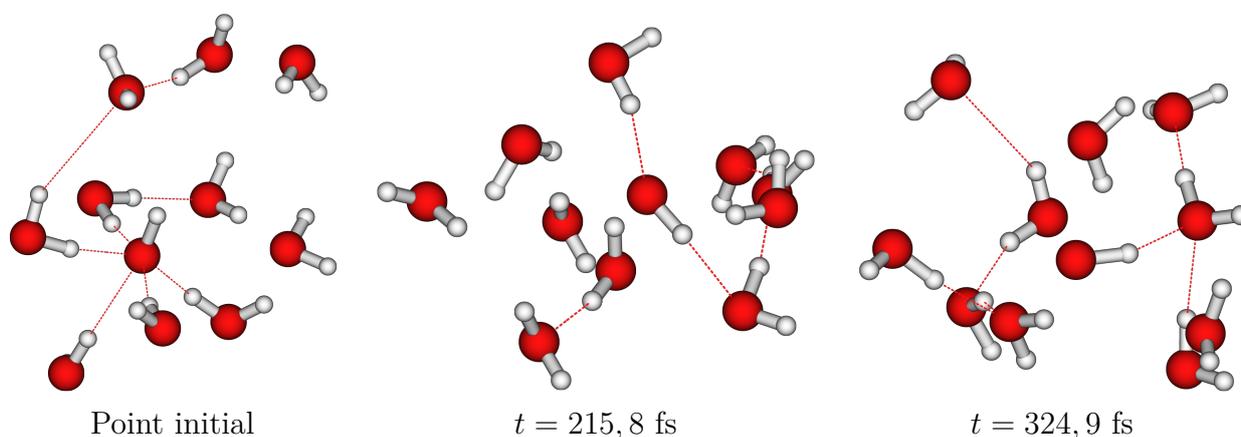


FIGURE A.7 – Arrangement géométrique de OH^- dans la première sphère de solvatation durant la dynamique aux instants semblant favorables à la recombinaison gémignée.

D'après la figure A.6, la surface d'énergie potentielle (SEP) du premier état excité triplet est très parallèle à la SEP du premier état excité singulet. La dynamique sur l'état excité est initiée dans une situation très défavorable pour le premier état excité avec OH^- effectuant quatre liaisons hydrogènes avec l'eau. La cavité dans laquelle se situe OH^- semble dépourvu d'eau au niveau de l'hydrogène de OH^- . Lorsque la dynamique est initialisée, la répulsion entre les hydrogènes l'emporte sur la liaison avec OH^- , laissant le radical libre. Ceci se traduit par une forte et rapide décroissance de l'ETV sur approximativement 100 fs. La première sphère de solvatation se réorganise fortement tandis que le radical OH tente de se lier à une molécule d'eau. L'énergie

continue de décroître pour atteindre un minimum vers 215,8 fs. On est passé de 6,18 eV à 1,48 eV. La décroissance est très importante. D'après la figure A.7, on observe un motif où le radical se coordonne à deux molécules d'eau. Malgré une forte descente en énergie, celle-ci n'est pas suffisante pour observer un rapprochement où mène un croisement entre le fondamental et le premier état excité singulet, qui permettrait la recombinaison géminée. Nous observons un deuxième minimum important avec un motif intéressant à 324,9 fs, pour une ETV de 1,61 eV. Encore une fois, ceci n'est pas suffisant pour espérer recombinaison l'électron. Il ressort de la figure A.7 que le radical OH ne s'approche pas assez des molécules d'eau pour pouvoir se recombinaison avec l'électron. Le constat est identique sur l'ensemble des trajectoires calculées, nous n'observons pas de conditions permettant la recombinaison géminée sur les durées observées. Or d'après Iglev *et al.* [7], la durée du processus pour la recombinaison géminée rapide observé pour OH⁻ est de l'ordre de 700 fs avec une efficacité de 0,5. Notre conclusion est qu'éliminer la présence de l'électron est une approximation trop forte, et que celui-ci doit suffisamment perturber l'eau sur les durées correspondant au temps caractéristique de la recombinaison géminée rapide.

Annexe B

Calcul des termes de potentiel

Dans ce chapitre annexes, nous allons simplement détailler le calcul des différents termes du pseudopotentiel développé. Nous allons montrer la démarche à suivre pour arriver à l'expression employé dans les algorithmes composant le pseudopotentiel.

B.1 Potentiel ionique

L'évaluation de l'interaction entre un électron et un noyau atomique est relativement simple et ne constitue pas un point critique dans l'évaluation du potentiel. De plus, le potentiel étant purement sphérique, ce dernier est invariant par rotation. Ainsi, le potentiel évalué correspond directement au potentiel dans le référentiel du laboratoire. Il existe plusieurs manières d'évaluer ce potentiel sans passer par l'évaluation explicite des intégrales mono-électroniques. Nous pouvons citer la méthode de récurrence de McMurchie-Davidson [150] qui consiste à décomposer l'intégrale mono-électronique en une triple somme d'intégrales de Gauss-Hermite. L'évaluation devient simple car l'intégrale de la fonction de Gauss-Hermite par le potentiel coulombien $1/r_C$ se calcule par récurrence, tout comme les coefficients issus de la décomposition. L'avantage de cette méthode est d'être précis mais elle n'est pas optimale du point de vue du coût numérique. En effet, l'évaluation par récurrence des intégrales nécessite un grand nombre d'évaluations. Dans notre cas, nous évaluons le potentiel ionique de la façon suivante :

$$V_{\mu\nu}^{ion} = 2\pi N_\mu N_\nu Z_C e^{-\mu R_{AC}^2} e^{-\nu R_{BC}^2} \sum_{n_x=0}^{a_x+b_x} \sum_{n_y=0}^{a_y+b_y} \sum_{n_z=0}^{a_z+b_z} h_{n_x} h_{n_y} h_{n_z} T_n \text{ avec } n = n_x + n_y + n_z \quad (\text{B.1.1})$$

Où T_n est une fonction hypergéométrique. L'avantage de cette forme est la simplicité de son évaluation. En effet, il suffit juste d'évaluer tous les T_n et les h_n pour calculer un éléments de matrice. De plus l'évaluation de ces termes nécessite moins de temps que celle utilisée dans la méthode de McMurchie-Davidson.

Nous allons démontrer dans la suite de ce qui suit, comment nous avons obtenu cette forme fonctionnelle. Nous allons évaluer analytiquement et explicitement l'intégrale mono-électronique.

$$V_{\mu\nu}^{ion} = \int d^3\vec{r} g_\mu(\vec{r}) \frac{Z_C}{r_C} g_\nu(\vec{r}) \quad (\text{B.1.2})$$

En utilisant le fait que l'on puisse exprimer $1/r_C$ comme suit :

$$\frac{1}{r_C} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{+\infty} dt \exp(-t^2 r_C^2) \quad (\text{B.1.3})$$

Nous réexprimons l'équation (B.1.2) en développant la nouvelle expression de $1/r_C$:

$$\begin{aligned}
V_{\mu\nu}^{ion} &= \int d^3\vec{r} g_\mu(\vec{r}) \frac{Z_C}{r_C} g_\nu(\vec{r}) \\
&= \frac{2Z_C}{r_C} \int_{-\infty}^{+\infty} dt \int d^3\vec{r} g_\mu(\vec{r}) \exp(-t^2 r_C^2) g_\nu(\vec{r}) \\
&= \frac{2Z_C}{\sqrt{\pi}} \int_0^{+\infty} dt I_{\mu\nu}(t^2)
\end{aligned} \tag{B.1.4}$$

avec :

$$I_{\mu\nu}(t^2) = N_\mu N_\nu \prod_{x,y,z} \int_{-\infty}^{+\infty} dx (x - X_A)^{i_x} (x - X_B)^{j_x} e^{-\mu(x-X_A)^2} e^{-\nu(x-X_B)^2} e^{-t^2(x-X_C)^2} \tag{B.1.5}$$

Du fait de l'invariance par translation, nous pouvons effectuer la triple intégrale par rapport au centre C .

$$\begin{aligned}
I_{\mu\nu}(t^2) &= N_\mu N_\nu \prod_{x,y,z} \int_{-\infty}^{+\infty} dx (x - X_{AC})^{i_x} (x - X_{BC})^{j_x} e^{-\mu(x_C - X_{AC})^2} e^{-\nu(x_C - X_{BC})^2} e^{-t^2 x_C^2} \\
&= N_\mu N_\nu e^{-\mu R_A^2} e^{-\nu R_B^2} \prod_{x,y,z} \int_{-\infty}^{+\infty} dx (x - X_{AC})^{i_x} (x - X_{BC})^{j_x} \\
&\quad \exp(-\mu x_C^2 + 2\mu x_C X_{AC} - \nu x_C^2 + 2\nu x_C X_{BC}) e^{-t^2 x_C^2} \\
&= N_\mu N_\nu e^{-\mu R_{AC}^2} e^{-\nu R_{BC}^2} \prod_{x,y,z} \int_{-\infty}^{+\infty} dx_C (x - X_{AC})^{i_x} (x - X_{BC})^{j_x} \\
&\quad \exp(-(\mu + \nu) x_C^2 + 2x_C (\mu X_{AC} + \nu X_{BC})) e^{-t^2 x_C^2} \\
&= N_\mu N_\nu e^{-\mu R_{AC}^2} e^{-\nu R_{BC}^2} \prod_{x,y,z} K_x(t^2)
\end{aligned} \tag{B.1.6}$$

où

$$\begin{aligned}
K_x(t^2) &= \int_{-\infty}^{+\infty} dx_C (x - X_{AC})^{i_x} (x - X_{BC})^{j_x} \exp(-(\eta + t^2) x_C^2 + 2\lambda_x x_C) \\
&\quad \text{avec } \eta = \mu + \nu \text{ et } \lambda_x = \mu X_{AC} + \nu X_{BC}
\end{aligned} \tag{B.1.7}$$

Il ne reste plus qu'à intégrer (B.1.7).

$$\begin{aligned}
K_x(t^2) &= \int_{-\infty}^{+\infty} dx_C (x - X_{AC})^{i_x} (x - X_{BC})^{j_x} \exp(-(\eta + t^2) x_C^2 + 2\lambda_x x_C) \\
&= \sum_{k_x=0}^{i_x+j_x} a_{k_x} \int_{-\infty}^{+\infty} dx x^{k_x} \exp(-(\eta + t^2) x^2 + 2\lambda_x x) \\
&= \sum_{k_x=0}^{i_x+j_x} a_{k_x} k_x! \exp\left(\frac{\lambda_x^2}{\eta + t^2}\right) \sqrt{\frac{\pi}{\eta + t^2}} \left(\frac{\lambda_x}{\eta + t^2}\right)^{k_x} \sum_{m=0}^{E(\frac{k_x}{2})} \frac{1}{(k_x - 2m)! m!} \left(\frac{\eta + t^2}{4\lambda_x^2}\right)^m \\
&= \sqrt{\frac{\pi}{\eta + t^2}} \exp\left(\frac{\lambda_x^2}{\eta + t^2}\right) \sum_{k_x=0}^{i_x+j_x} a_{k_x} k_x! \sum_{m=0}^{E(\frac{k_x}{2})} \frac{1}{(k_x - 2m)! m!} \frac{(\eta + t^2)^{m-k_x}}{4^m} \lambda_x^{k_x-2m} \\
&= \sqrt{\frac{\pi}{\eta + t^2}} \exp\left(\frac{\lambda_x^2}{\eta + t^2}\right) \sum_{n_x=0}^{i_x+j_x} h_{n_x} \left(\frac{1}{\eta + t^2}\right)^{n_x} \text{ avec } n_x = k_x - m
\end{aligned} \tag{B.1.8}$$

Il faut alors simplement générer les h_{n_x} .

En réinjectant la nouvelle expression de $K_x(t^2)$ dans $I_{\mu\nu}(t^2)$:

$$I_{\mu\nu}(t^2) = N_\mu N_\nu e^{-\mu R_{AC}^2} e^{-\nu R_{BC}^2} \left(\frac{\pi}{\eta + t^2}\right)^{3/2} \exp\left(\frac{\lambda^2}{\eta + t^2}\right) \prod_{x,y,z} \sum_{n_x=0}^{i_x+j_x} h_{n_x} \left(\frac{1}{\eta + t^2}\right)^{n_x}$$

Et donc en réinjectant la nouvelle expression de $I_{\mu\nu}(t^2)$ dans $V_{\mu\nu}^{ion}$, on obtient :

$$\begin{aligned}
V_{\mu\nu}^{ion} &= \frac{2N_\mu N_\nu Z_C}{\sqrt{\pi}} e^{-\mu R_{AC}^2} e^{-\nu R_{BC}^2} \int_0^{+\infty} dt \left(\frac{\pi}{\eta + t^2} \right)^{3/2} \exp\left(\frac{\lambda^2}{\eta + t^2} \right) \sum_l g_l \left(\frac{1}{\eta + t^2} \right)^l \\
&= 2\pi N_\mu N_\nu Z_C e^{-\mu R_{AC}^2} e^{-\nu R_{BC}^2} \int_0^{+\infty} dt \sum_{n_x=0}^{i_x+j_x} \sum_{n_y=0}^{i_y+j_y} \sum_{n_z=0}^{i_z+j_z} h_{n_x} h_{n_y} h_{n_z} \exp\left(\frac{\lambda}{\eta + t^2} \right) \left(\frac{1}{\eta + t^2} \right)^{n+\frac{3}{2}} \\
&= \boxed{2\pi N_\mu N_\nu Z_C e^{-\mu R_{AC}^2} e^{-\nu R_{BC}^2} \sum_{n=0}^{i+j} h_n T_n} \tag{B.1.9}
\end{aligned}$$

Où

$$h_n = h_{n_x} h_{n_y} h_{n_z} \text{ et } T_n = \int_0^{+\infty} dt \exp\left(\frac{\lambda}{\eta + t^2} \right) \left(\frac{1}{\eta + t^2} \right)^{n+\frac{3}{2}} \text{ est une fonction hypergéométrique.}$$

Le calcul de ces deux termes est simple et rapide. De cette façon, on évalue efficacement le potentiel coulombien.

B.2 Potentiel Coulombien

Dans un calcul *ab-initio*, l'évaluation des potentiels coulombien et d'échange sont les étapes les plus coûteuses en temps de calcul car elles nécessitent l'évaluation d'intégrale à quatre indices. Dans le pseudopotentiel que nous avons développé, l'évaluation du potentiel coulombien s'effectue au travers d'une intégrale à trois indices, réduisant ainsi le nombre de termes à évaluer et allégeant aussi le calcul. Cependant, l'évaluation de ce terme reste le plus lourd du pseudopotentiel de par sa forme qui nécessite malgré tout l'évaluation d'intégrales bi-électroniques à trois indices. Tout comme dans le cas des intégrales mono-électroniques, plusieurs méthodes utilisant les récurrences permettent d'évaluer le potentiel coulombien. L'une des principales limitations de ces méthodes est encore une fois, leur coût numérique. Dans notre cas, nous avons cherché une forme optimisant le calcul de ce terme et son coût numérique. Pour y parvenir, nous avons employé la transformée de Fourier du potentiel $\frac{1}{|\vec{r}-\vec{s}|}$ pour découpler les deux intégrales sur \vec{s} et sur \vec{r} . Après développement, nous arrivons à une forme employant une chaîne de récurrence dans l'évaluation du potentiel coulombien.

$$V_{\mu\nu\kappa}^c = \frac{N_\mu N_\nu N_\kappa}{\sqrt{\pi}} A \sum_{n_x}^{M_x} \sum_{n_y}^{M_y} \sum_{n_z}^{M_z} g_{n_x} g_{n_y} g_{n_z} T_n(\gamma, X_{PC}^2) \text{ où } n = n_x + n_y + n_z \tag{B.2.1}$$

$$T_n(\gamma, X_{PC}^2) = \left(\frac{1}{\gamma} \right)^{\frac{2n+1}{2}} \int_0^1 du u^{2n} \exp\left(-\frac{X_{PC}^2}{4\gamma} u^2 \right) \tag{B.2.2}$$

$$g_{n_x} = \sum_{i=0}^{M_x} C_{m_x} \sum_{j=0}^{E[\frac{m_x}{2}]} h_{ij} (-X_{PC})^{i-2j} \text{ et } i = m_x - j \tag{B.2.3}$$

$$C_{m_x} = \sum_{k_x}^{a_x+b_x} b_k \sum_{n=0}^{E[\frac{c_x}{2}]} (-1)^{c_x-n} \frac{h_{c_x n}}{\kappa^{c_x-n}} \text{ et } m_x = k_x + c_x - 2n \tag{B.2.4}$$

$$b_{k_x} = \sum_p \sum_{n=0}^{E[\frac{p}{2}]} a_p \frac{h_{pn}}{\eta^{p-n}} (-1)^n \text{ avec } k_x = p_x - 2n \tag{B.2.5}$$

$$A = \sqrt{\frac{\pi}{\kappa\eta}} \exp\left(-\frac{\mu\nu}{\eta} R_{AB}^2 \right) \tag{B.2.6}$$

Il nous suffit juste de générer les coefficients g_{n_x} et les T_n pour déterminer les valeurs de $V_{\mu\nu\kappa}^c$. Et pour déterminer la valeurs de $V_{\mu\nu}^c$, il suffit d'effectuer la somme suivante :

$$V_{\mu\nu}^c = \sum_{\kappa=1}^A C_{\kappa} V_{\mu\nu\kappa}^c$$

où les C_{κ} représentent les poids des fonctions gaussiennes décrivant la densité électronique dans le repère du laboratoire. Ces coefficients sont déterminés à partir des coefficients interpolé dans le repère associé à la molécule d'eau. Il suffit juste de tourner ces coefficients pour obtenir le potentiel coulombien dans le repère du laboratoire.

$$C_{\kappa} = \sum_{\kappa'=0}^A \mathcal{R}_{\kappa}^{\kappa'} C_{\kappa'} \quad (\text{B.2.7})$$

où $\mathcal{R}_{\kappa}^{\kappa'}$ correspond à un élément du tenseur de rotation.

Nous allons maintenant démontrer comment nous sommes parvenus à obtenir cette expression pour le potentiel coulombien. Comme nous l'avons déjà dit précédemment, nous effectuons la transformé de Fourier sur $\frac{1}{|\vec{r}-\vec{s}|}$ pour découpler \vec{r} et \vec{s} .

$$\frac{1}{|\vec{r}-\vec{s}|} = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3\vec{q} \frac{4\pi}{q^2} e^{i\vec{q}\cdot(\vec{r}-\vec{s})}$$

Ainsi, nous avons une expression pour le potentiel coulombien où l'intégrale sur \vec{s} est découplée de l'intégrale sur \vec{r} .

$$V_{\mu\nu\kappa}^c = \frac{1}{2\pi^2} \int d^3\vec{q} \frac{1}{q^2} \int d^3\vec{r} g_{\mu}(\vec{r}_A) g_{\nu}(\vec{r}_B) e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} \int d^3\vec{s} g_{\kappa}(\vec{s}_C) e^{-i\vec{q}\cdot\vec{s}} \quad (\text{B.2.8})$$

En exprimant $1/q^2$ suivant l'expression (B.1.3), on réécrit l'équation précédente comme suit :

$$V_{\mu\nu\kappa}^c = \frac{N_{\mu}N_{\nu}N_{\kappa}}{2\pi^2} \int_0^{+\infty} d\lambda \prod_{x,y,z} \int dq_x e^{-\lambda q_x^2} F_{\mu\nu}(q_x) R_{\kappa}(-q_x) \quad (\text{B.2.9})$$

avec :

$$F_{\mu\nu}(q_x) = e^{-\frac{\mu\nu}{\eta} X_{AB}^2} \sum_{p=0}^{a_x+b_x} a_p \int_{-\infty}^{+\infty} dx_p x_p^p e^{\eta(x_P - \frac{iq_x}{2\eta})^2} e^{-\frac{q^2}{4\eta}} \quad (\text{B.2.10})$$

$$R_{\kappa}(-q_x) = \int_{-\infty}^{+\infty} dx (x - X_C)^{c_x} e^{-\kappa x^2} e^{-iq_x x} \quad (\text{B.2.11})$$

$$\text{avec } \eta = \mu + \nu \text{ et } \vec{P} = \frac{\mu\vec{A} + \nu\vec{B}}{\eta}$$

Développons maintenant $F_{\mu\nu}(q_x)$, en effectuant le changement de variable suivant :

$$\zeta = \frac{x_P}{\sqrt{\eta}}$$

nous obtenons une expression dont l'intégrale est connue. Ainsi, nous obtenons :

$$F_{\mu\nu}(q_x) = e^{-\frac{\mu\nu}{\eta} X_{AB}^2} e^{-\frac{q^2}{4\eta}} e^{-iq_x X_P} \sqrt{\pi} \sum_{p_x=0}^{a_x+b_x} a_{p_x} \left(\frac{1}{\eta}\right)^{\frac{p_x+1}{2}} (2i)^{-p_x} H_{p_x} \left(-\frac{q_x}{2\sqrt{\eta}}\right) \quad (\text{B.2.12})$$

avec $H_{p_x}(x)$ est le polynôme de Hermite de degré p_x . De la même manière, on trouve que $R_\kappa(-q_x)$ s'exprime de façon similaire :

$$R_\kappa(-q_x) = e^{-iq_x X_C} e^{-\frac{q_x^2}{4\kappa}} \sqrt{\pi} \left(\frac{1}{\kappa}\right)^{\frac{c_x+1}{2}} (2i)^{c_x} H_{c_x} \left(\frac{q_x}{2\sqrt{\kappa}}\right) \quad (\text{B.2.13})$$

En effectuant maintenant le produit de $F_{\mu\nu}(q_x)$ avec $R_\kappa(-q_x)$, nous obtenons l'expression suivante :

$$F_{\mu\nu}(q_x) \cdot R_\kappa(-q_x) = e^{-\frac{\mu\nu}{\eta} X_{AB}^2} e^{-q_x^2 \gamma} e^{iq_x X_{PC}} \frac{\pi}{\sqrt{\eta\kappa}} \left(\frac{-i}{2\sqrt{\kappa}}\right)^{c_x} H_{c_x} \left(\frac{q_x}{2\sqrt{\kappa}}\right) \sum_{p_x=0}^{a_x+b_x} a_{p_x} \left(\frac{-i}{2\sqrt{\eta}}\right)^{p_x} H_{p_x} \left(-\frac{q_x}{2\sqrt{\eta}}\right) \text{ avec } \gamma = \frac{1}{4\eta} + \frac{1}{4\kappa} \quad (\text{B.2.14})$$

or

$$\frac{1}{2^{p_x}} H_{p_x}(x) = \frac{p_x!}{2^{p_x}} \sum_{n=0}^{E[\frac{p_x}{2}]} \frac{(-1)^n}{n!(p-2n)!} (2x)^{p_x-2n} = \sum_{n=0}^{E[\frac{p_x}{2}]} h_{p_x n} (2x)^{p_x-2n}$$

et donc $\sum_{p_x}^{a_x+b_x} a_{p_x} \left(\frac{-i}{\sqrt{\eta}}\right)^{p_x} \sum_{n=0}^{E[\frac{p_x}{2}]} h_{p_x n} \left(\frac{-q_x}{\sqrt{\eta}}\right)^{p_x-2n} = \sum_{k_x}^{a_x+b_x} b_{k_x} i^{k_x} q^{k_x}$ avec $k_x = p_x - 2n$

Ainsi, on obtient :

$$F_{\mu\nu}(q_x) \cdot R_\kappa(-q_x) = e^{-\frac{\mu\nu}{\eta} X_{AB}^2} e^{-q_x^2 \gamma} e^{iq_x X_{PC}} \frac{\pi}{\sqrt{\eta\kappa}} \left(\frac{-i}{2\sqrt{\kappa}}\right)^{c_x} H_{c_x} \left(\frac{q_x}{2\sqrt{\kappa}}\right) \sum_{k_x=0}^{a_x+b_x} b_{k_x} i^{k_x} q^{k_x} \quad (\text{B.2.15})$$

avec le coefficient b_{k_x} , qui se calcule de la façon suivante :

$$b_{k_x} = \sum_p \sum_{n=0}^{E[\frac{p}{2}]} a_p \frac{h_{pn}}{\eta^{p-n}} (-1)^n \text{ avec } k_x = p_x - 2n \quad (\text{B.2.16})$$

En développant le polynôme de Hermite $H_{c_x} \left(\frac{q_x}{2\sqrt{\kappa}}\right)$ en puissance de q , nous pouvons encore une fois réexprimer le produit $F_{\mu\nu}(q_x) \cdot R_\kappa(-q_x)$:

$$F_{\mu\nu}(q_x) \cdot R_\kappa(-q_x) = e^{-\frac{\mu\nu}{\eta} X_{AB}^2} e^{-q_x^2 \gamma} e^{iq_x X_{PC}} \frac{\pi}{\sqrt{\eta\kappa}} \left(\frac{-i}{\sqrt{\kappa}}\right)^{c_x} \sum_{n=0}^{E[\frac{c_x}{2}]} h_{c_x n} \left(\frac{q_x}{\sqrt{\kappa}}\right)^{c_x-2n} \sum_{k_x=0}^{a_x+b_x} b_{k_x} i^{k_x} q^{k_x} = A_x e^{-q_x^2 \gamma} e^{iq_x X_{PC}} \sum_{m_x=0}^{M_x} C_{m_x} (iq)^{m_x} \text{ où } M_x = a_x + b_x + c_x \text{ et } m_x = k_x + c_x - 2n \quad (\text{B.2.17})$$

avec :

$$A_x = \sqrt{\frac{\pi}{\kappa\eta}} \exp\left(-\frac{\mu\nu}{\eta} X_{AB}^2\right) \quad (\text{B.2.18})$$

$$C_{m_x} = \sum_{k_x}^{a_x+b_x} b_k \sum_{n=0}^{E[\frac{c_x}{2}]} (-1)^{c_x-n} \frac{h_{c_x n}}{\kappa^{c_x-n}} \text{ et } m_x = k_x + c_x - 2n \quad (\text{B.2.19})$$

Avec la forme obtenue pour le produit $F_{\mu\nu}(q_x) \cdot R_\kappa(-q_x)$, on peut maintenant facilement intégrer sur la variable q_x l'équation (B.2.8).

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dq_x e^{-\lambda q_x} F_{\mu\nu}(q_x) R_\kappa(-q_x) = A_x \sum_{m_x=0}^{M_x} C_{m_x} i^{m_x} \int_{-\infty}^{+\infty} dq_x q_x^{m_x} \exp\left(-\alpha \left(q_x - \frac{iX_{PC}}{2\alpha}\right)^2\right) e^{-\frac{X_{PC}^2}{4\alpha}}$$

avec $\alpha = \gamma + \lambda$

En effectuant le changement de variable suivant

$$\zeta_x = \frac{q_x}{\sqrt{\alpha}}$$

on trouve :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dq_x e^{-\lambda q_x} F_{\mu\nu}(q_x) R_\kappa(-q_x) = A_x \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} \exp\left(-\frac{X_{PC}^2}{4\alpha}\right) \sum_{m_x=0}^{M_x} C_{m_x} \left(\frac{\omega}{X_{PC}^2}\right)^{m_x} H_{m_x}(-\omega) \text{ avec } \omega = \frac{X_{PC}^2}{2\sqrt{\alpha}}$$

En factorisant la somme et le polynôme de Hermite, nous obtenons un développement en puissance de α . On obtient uniquement des puissances paires car $\omega^m H_m(-\omega)$ est un polynôme pair. Ainsi, on obtient :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dq_x e^{-\lambda q_x} F_{\mu\nu}(q_x) R_\kappa(-q_x) = A_x \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} \exp\left(-\frac{X_{PC}^2}{4\alpha}\right) \sum_{n_x=0}^{M_x} g_n \alpha^{-n} \quad (\text{B.2.20})$$

avec

$$g_n = \sum_{i=0}^{M_x} C_m \sum_{n=0}^{E[\frac{m}{2}]} h_{in} (-X_{PC})^{i-2n} \text{ et } i = m - n \quad (\text{B.2.21})$$

Ainsi, (B.2.8) se réécrit comme suit :

$$V_{\mu\nu\kappa}^c = \frac{N_\mu N_\nu N_\kappa}{\sqrt{\pi}} A_x A_y A_z \sum_{n_x}^{M_x} \sum_{n_y}^{M_y} \sum_{n_z}^{M_z} g_{n_x} g_{n_y} g_{n_z} T_n(\gamma, X_{PC}^2) \text{ où } n = n_x + n_y + n_z \quad (\text{B.2.22})$$

et avec

$$\begin{aligned} T_n(\gamma, X_{PC}^2) &= \frac{1}{2} \int_0^{+\infty} d\lambda \left(\frac{1}{\lambda + \gamma}\right)^{n+\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{X_{PC}^2}{4(\lambda + \gamma)}\right) \\ &= \left(\frac{1}{\gamma}\right)^{\frac{2n+1}{2}} \int_0^1 du u^{2n} \exp\left(-\frac{X_{PC}^2}{4\gamma} u^2\right) \text{ avec } u^2 = \frac{\gamma}{\gamma + \lambda} \end{aligned} \quad (\text{B.2.23})$$

qui correspond à la fonction de Boys $F_n\left(\frac{X_{PC}^2}{4\gamma}\right)$.

Ainsi, pour générer un élément de matrice coulombien, il faut calculer :

$$V_{\mu\nu}^c = \sum_{\kappa=0}^A C_\kappa V_{\mu\nu\kappa}^c \quad (\text{B.2.24})$$

où les $V_{\mu\nu\kappa}^c$ sont calculés à partir de l'équation (B.2.22). Pour utiliser cette équation, il faut générer tous les g_n , les C_m , les b_k et les a_p selon la chaîne des récurrences, les coefficients h_{ab} et les T_n . De plus, du fait que la matrice \widehat{V}_c soit hermitique, seul $\frac{N(N+1)}{2} A$ évaluations sont nécessaires.

B.3 Potentiel non-local

Une fois la matrice d'échange et de densité interpolées dans la base d'extraction, il faut effectuer la projection de ces matrices dans la base générale au moyen de l'expression (3.2.18).

$$V_{\mu\nu}^{nl} = \sum_{\alpha\beta}^n S_{\mu\alpha} V_{\alpha\beta}^{nl} S_{\beta\nu}$$

Il nous faut donc calculer dans ce cas la matrice de recouvrement entre les fonctions de la base générale et d'extraction. Les éléments de matrice sont simples à calculer et sont analytiques. Dans notre modèle, nous évaluons les éléments de la matrice de recouvrement suivant la formulation générale suivante :

$$S_{\mu\nu} = N_\mu N_\nu e^{-K} \left(\frac{\pi}{\eta} \right)^{3/2} \prod_{x,y,z} \sum_{\substack{a_x+b_x \\ p_x=0 \\ p_x \text{ pair}}} C_{p_x} \frac{1 \times 3 \times \dots \times (p_x - 1)}{(2\eta)^{p_x/2}} \quad (\text{B.3.1})$$

Ici, $V_{\mu\nu}^{nl}$ est un élément de matrice tourné dans le repère du laboratoire. La rotation de la matrice extraite et interpolée s'exprime simplement comme suit :

$$V_{\alpha\beta}^{nl} = \sum_{\alpha',\beta'}^n \mathcal{R}_\alpha^{\alpha'} V_{\alpha'\beta'}^{nl} \mathcal{R}_\beta^{\beta'} \quad (\text{B.3.2})$$

Nous allons maintenant démontrer comment arriver à l'expression (B.3.1). Pour cela, nous repartons de l'expression générale du recouvrement entre deux fonctions gaussiennes :

$$\begin{aligned} S_{\mu\nu} &= N_\mu N_\nu \prod_{x,y,z} \int_{-\infty}^{+\infty} dx x_A^{a_x} x_B^{b_x} \exp(-\mu x_A^2) \exp(\nu x_B^2) \\ &= N_\mu N_\nu S_{\mu\nu}^X S_{\mu\nu}^Y S_{\mu\nu}^Z \end{aligned}$$

Avec :

$$\begin{aligned} S_{\mu\nu}^X &= \int_{-\infty}^{+\infty} dx x_A^{a_x} x_B^{b_x} \exp(-\mu x_A^2) \exp(\nu x_B^2) \\ &= e^{-K_x} \int_{-\infty}^{+\infty} dx x_A^{a_x} x_B^{b_x} \exp(-\eta x_P^2) \end{aligned} \quad (\text{B.3.3})$$

et où :

$$\eta = \mu + \nu \quad ; \quad \vec{P} = \frac{\mu \vec{A} + \nu \vec{B}}{\eta} \quad ; \quad K_x = \frac{\mu\nu}{\eta} X_{AB}^2$$

Or, $x_A = x - X_A = x - X_P + X_P - X_A = x_P + X_{PA}$, de même que $x_B = x_P + X_{PB}$. Ainsi, nous réécrivons l'expression (B.3.3).

$$S_{\mu\nu}^X = e^{-K_x} \int_{-\infty}^{+\infty} dx (x_P - X_{PA})^{a_x} (x_P - X_{PB})^{b_x} e^{-\eta x_P^2} \quad (\text{B.3.4})$$

En effectuant le produit des deux polynômes sur x_A et x_B , nous pouvons reformuler les choses sous la forme d'un seul polynôme en x_P .

$$\begin{aligned} (x_P - X_{PA})^{a_x} (x_P - X_{PB})^{b_x} &= \sum_{i=0}^{a_x} \binom{a_x}{i} X_{PA}^{a_x-i} \sum_{j=0}^{b_x} \binom{b_x}{j} X_{PB}^{b_x-j} x_P^{i+j} \\ &= \sum_{p=0}^{a_x+b_x} C_p x_P^p \quad \text{où } C_p = \sum_{\substack{i,j \\ \text{tq } i+j=p}} \binom{a_x}{i} \binom{b_x}{j} X_{PA}^{a_x-i} X_{PB}^{b_x-j} \end{aligned} \quad (\text{B.3.5})$$

De cette manière, nous obtenons une forme facilement intégrable :

$$S_{\mu\nu}^X = e^{-K_x} \sum_{p=0}^{a_x+b_x} C_p \int_{-\infty}^{+\infty} dx x_P^p e^{-\eta x_P^2} \quad (\text{B.3.6})$$

Or

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx x_P^{2p} e^{-\eta x_P^2} = \frac{1 \times 3 \times \cdots \times (2p-1)}{(2\eta)^{p_x}} \sqrt{\frac{\pi}{\eta}}$$

et donc :

$$S_{\mu\nu}^X = e^{-K_x} \sum_{\substack{p_x=0 \\ p_x \text{ pair}}}^{a_x+b_x} C_p \frac{1 \times 3 \times \cdots \times (p_x-1)}{(2\eta)^{p_x/2}} \sqrt{\frac{\pi}{\eta}} \quad (\text{B.3.7})$$

Ainsi, on en déduit la forme employée pour l'évaluation du recouvrement :

$$S_{\mu\nu} = N_\mu N_\nu e^{-K} \left(\frac{\pi}{\eta} \right)^{3/2} \prod_{x,y,z} \sum_{\substack{p_x=0 \\ p_x \text{ pair}}}^{a_x+b_x} C_{p_x} \frac{1 \times 3 \times \cdots \times (p_x-1)}{(2\eta)^{p_x/2}}$$

B.4 Potentiel de polarisation

Comme expliqué plus haut, le potentiel de polarisation est un terme correctif que l'on ajoute au pseudopotentiel pour tenir compte de la déformation du nuage électronique de l'eau en présence d'une charge extérieure. En considérant une base de déterminants de Slater $\{|D_I\rangle\}$, un élément du potentiel de polarisation s'exprime comme suit :

$$\langle D_I | \hat{V}_{pol} | D_J \rangle = \langle D_I | \hat{V}_{pol}^{e^-e^-} | D_J \rangle + \langle D_I | \hat{V}_{pol}^{e^-N} | D_J \rangle + \langle D_I | \hat{V}_{pol}^{N-N} | D_J \rangle$$

avec le terme purement électronique :

$$\begin{aligned} \bullet \langle D_I | \hat{V}_{pol}^{e^-e^-} | D_J \rangle &= \frac{\alpha_M}{2} \sum_{i \neq j}^N \langle D_I | \vec{f}(i) \cdot \vec{f}(j) | D_J \rangle + \frac{\alpha_M}{2} \sum_{i=1}^N \langle D_I | \vec{f}(i) \cdot \vec{f}(i) | D_J \rangle \\ &= \frac{\alpha_M}{2} \sum_{i \neq j}^N \langle \phi_1 \cdots \mu \cdots \phi_N | \vec{f}(i) \cdot \vec{f}(j) | \phi'_1 \cdots \nu \cdots \phi'_N \rangle \\ &\quad + \frac{\alpha_M}{2} \sum_{i=1}^N \langle \phi_1 \cdots \mu \cdots \phi_N | \vec{f}(i) \cdot \vec{f}(i) | \phi'_1 \cdots \nu \cdots \phi'_N \rangle \\ &= \frac{\alpha_M}{4} \sum_{\mu \neq \nu}^N \sum_{\kappa \neq \lambda}^N (\langle \mu\nu | \vec{f}(1) \cdot \vec{f}(2) | \kappa\lambda \rangle - \langle \mu\nu | \vec{f}(1) \cdot \vec{f}(2) | \lambda\kappa \rangle) \\ &\quad + \frac{\alpha_M}{2} \sum_{i=1}^N \langle \mu | f^2(1) | \nu \rangle \\ &= \boxed{\frac{\alpha_M}{4} \sum_{\mu \neq \nu}^N \sum_{\kappa \neq \lambda}^N (\vec{f}_{\mu\kappa} \cdot \vec{f}_{\nu\lambda} - \vec{f}_{\mu\lambda} \cdot \vec{f}_{\nu\kappa}) + \frac{\alpha_M}{2} \sum_{\mu\nu}^N f_{\mu\nu}^2} \end{aligned}$$

le terme électron-noyau :

$$\begin{aligned}
\bullet \langle D_I | \hat{V}_{pol}^{e^- - N} | D_J \rangle &= \alpha_M \sum_{i,A} \langle D_I | \vec{f}(i) \cdot \vec{F}_A | D_J \rangle \\
&= \alpha_M \sum_{i,A} \langle \phi_1 \cdots \mu \cdots \phi_N | \vec{f}(i) \cdot \vec{F}_A | \phi_1 \cdots \nu \cdots \phi_N \rangle \\
&= \alpha_M \sum_{i,A} \langle \mu | \vec{f}(1) | \nu \rangle \cdot \vec{F}_A \\
&= \boxed{\alpha_M \sum_A \sum_{\mu\nu} \vec{f}_{\mu\nu} \cdot \vec{F}_A}
\end{aligned}$$

et le terme purement nucléaire :

$$\begin{aligned}
\bullet \langle D_I | \hat{V}_{pol}^{N-N} | D_J \rangle &= \frac{\alpha_M}{2} \sum_{A,B}^{N_a} \langle D_I | \vec{F}_A \cdot \vec{F}_B | D_J \rangle = \frac{\alpha_M}{2} \sum_{A,B}^{N_a} \langle D_I | D_J \rangle \vec{F}_A \cdot \vec{F}_B \\
&= \begin{cases} 0 & \text{if } I \neq J \\ \frac{\alpha_M}{2} \sum_{A,B} \vec{F}_A \cdot \vec{F}_B & \text{if } I = J \end{cases}
\end{aligned}$$

Le calcul des éléments de matrice ne nécessite que l'évaluation des intégrales du type $\vec{f}_{\mu\nu}$ et $f_{\mu\nu}^2$. Ces dernières se calculent de la façon suivante :

$$\boxed{\vec{f}_{\mu\nu} \cdot \vec{u}_x = 4\pi N_\mu N_\nu \exp\left(-\frac{\mu\nu}{\eta} R_{AB}^2\right) \sum_{l_x=1}^{L_x} \sum_{l_y=0}^{L_y} \sum_{l_z=0}^{L_z} h_{l_x} h_{l_y} h_{l_z} S_l^1} \quad (\text{B.4.1})$$

$$S_l^1 = \sum_{k=0}^2 (-1)^k \binom{2}{k} e^{-\delta^2/\eta - s_k^2} \delta^{-2l} s_k^{-2l} T_l(s_k^2) \quad (\text{B.4.2})$$

$$T_l(s_k^2) = \sum_{m=0}^{l-1} \binom{l-1}{m} (-1)^{l-1-m} F_{m+1}(s_k^2) \quad (\text{B.4.3})$$

et où

$$\begin{aligned}
L_x &= a_x + b_x + 1 \quad ; \quad L_y = a_y + b_y \quad ; \quad L_z = a_z + b_z \quad ; \quad l = l_x + l_y + l_z \\
\eta &= \mu + \nu \quad ; \quad \delta^2 = (\mu \vec{R}_{MA} + \nu \vec{R}_{MB})^2 \quad ; \quad s_k^2 = \frac{1}{\eta + k\gamma} \\
h_{l_x} &= \sum_{p_x=0}^{a_x+b_x+1} a_{p_x} d_{p_x-l_x} \quad ; \quad d_q = \frac{p_x! \delta_x^{p_x-2q}}{(p_x - 2q)! q! 4^q}
\end{aligned}$$

Et :

$$f_{\mu\nu}^2 = \lim_{\lambda \rightarrow 0} f_{\mu\nu}^2(\lambda) = \pi^{3/2} N_\mu N_\nu \exp\left(-\frac{\mu\nu}{\eta} R_{AB}^2\right) \sum_{l_x=0}^{L_x} \sum_{l_y=0}^{L_y} \sum_{l_z=0}^{L_z} h_{l_x} h_{l_y} h_{l_z} S_l^2 \quad (\text{B.4.4})$$

$$S_l^2 = \lim_{\lambda \rightarrow 0} S_l^2(\lambda) = \sum_{k=0}^4 (-1)^k \binom{4}{k} e^{-\tau_k} \left(\frac{1}{\zeta}\right)^{\frac{2l-1}{2}} T_{2l}(t_{k,0}) \quad (\text{B.4.5})$$

$$T_{2l}(t_{k,0}) = e^{t_{k,0}^2} \frac{\Gamma(l - \frac{1}{2})}{\Gamma(l + \frac{3}{2})} M\left(l - \frac{1}{2}, l + \frac{3}{2}; t_{k,0}^2\right) \quad (\text{B.4.6})$$

$$t_{k,0}^2 = \frac{\delta}{\sqrt{\eta + k\gamma}} \quad (\text{B.4.7})$$

et où $M\left(l - \frac{1}{2}, l + \frac{3}{2}; t_{k,0}^2\right)$ correspond à la fonction de Kummer, une fonction hypergéométrique confluyente.

Nous allons maintenant démontrer comment arriver à l'équation B.4.1. Pour cela, nous reprenons l'expression de $\vec{f}_{\mu\nu} \cdot \vec{u}_x$ sous sa forme d'intégrale.

$$\begin{aligned}\vec{f}_{\mu\nu} \cdot \vec{u}_x &= \int d^3\vec{r} g_\mu(\vec{r}_A) \vec{f}(\vec{r}_M) \cdot \vec{u}_x g_\nu(\vec{r}_B) \\ &= \int d^3\vec{r} g_\mu(\vec{r}_A) \frac{(1 - e^{-\gamma r_M^2})^2}{r_M^3} g_\nu(\vec{r}_B) x_M\end{aligned}$$

or

$$\frac{x_M}{r_M^3} = -\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{1}{r_M} \right) \text{ et } \frac{1}{r_M} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{-t^2 r_M^2}$$

et donc

$$\begin{aligned}\frac{x_M}{r_M^3} &= \frac{-1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} dt \frac{\partial}{\partial x} e^{-t^2 r_M^2} \\ &= \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} dt \frac{\partial r_M^2}{\partial x} t^2 e^{-t^2 r_M^2} \\ &= \frac{2x_M}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} dt t^2 e^{-t^2 r_M^2}\end{aligned}$$

En réinjectant cette nouvelle expression de $\frac{x_M}{r_M^3}$ dans $\vec{f}_{\mu\nu} \cdot \vec{u}_x$, nous obtenons :

$$\vec{f}_{\mu\nu} \cdot \vec{u}_x = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} dt t^2 \int d^3\vec{r} x_M g_\mu(\vec{r}_A) (1 - e^{-\gamma r_M^2})^2 g_\nu(\vec{r}_B) e^{-t^2 r_M^2}$$

Or selon la formule du binôme de Newton, nous pouvons écrire :

$$(1 - e^{-\gamma r_M^2})^2 = \sum_{k=0}^2 (-1)^k \binom{2}{k} e^{-k\gamma r_M^2}$$

Ainsi, on a :

$$\begin{aligned}\vec{f}_{\mu\nu} \cdot \vec{u}_x &= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sum_{k=0}^2 (-1)^k \binom{2}{k} \int_{-\infty}^{+\infty} dt t^2 \int d^3\vec{r} x_M g_\mu(\vec{r}_A) g_\nu(\vec{r}_B) e^{-(t^2+k\gamma)r_M^2} \\ &= \frac{2N_\mu N_\nu}{\sqrt{\pi}} \sum_{k=0}^2 (-1)^k \binom{2}{k} \int_{-\infty}^{+\infty} dt t^2 K_k^X(t) K_k^Y(t) K_k^Z(t)\end{aligned}$$

avec :

$$\begin{aligned}K_k^X(t) &= \int_{-\infty}^{+\infty} dx x_M x_A^{a_x} x_B^{b_x} e^{-\mu x_A^2} e^{-\nu x_B^2} e^{-(t^2+k\gamma)x_M^2} \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} dx x_M (x_M + X_{MA})^{a_x} (x_M + X_{MB})^{b_x} \\ &\quad \exp\left(-\mu x_M^2 + 2\mu X_{MA} x_M - \mu X_{MA}^2 - \nu x_M^2 + 2\nu X_{MB} x_M - \mu X_{MB}^2 - (t^2 + k\gamma) x_M^2\right) \\ &= e^{-(\mu X_{MA}^2 + \nu X_{MB}^2)} \int_{-\infty}^{+\infty} dx x_M (x_M + X_{MA})^{a_x} (x_M + X_{MB})^{b_x} e^{-\zeta x_M^2 + 2\delta_x x_M}\end{aligned}$$

avec $\zeta = \mu + \nu + t^2 + k\gamma$ et $\delta_x = -(\mu X_{MA} + \nu X_{MB})$. Or, nous pouvons réécrire le produit de $x_A^{a_x}$ et $x_B^{b_x}$ comme suit :

$$(x_M + X_{MA})^{a_x} (x_M + X_{MB})^{b_x} = \sum_{p_x} \mathfrak{a}_{p_x} x_M^{p_x}$$

Ainsi, nous ré-exprimons $K_k^X(t)$ de la façon suivante :

$$\begin{aligned}
K_k^X(t) &= e^{-(\mu X_{MA}^2 + \nu X_{MB}^2)} \sum_{p_x}^{a_x + b_x} a_{p_x} \int_{-\infty}^{+\infty} dx x_M^{p_x+1} e^{-\zeta x_M^2 + 2\delta x x_M} \\
&= e^{-(\mu X_{MA}^2 + \nu X_{MB}^2)} e^{\delta_x^2/\zeta} \sqrt{\frac{\pi}{\zeta}} \sum_{a_x + b_x}^{p_x} a_{p_x} \left(\frac{\delta_x}{\zeta}\right)^{p_x+1} \sum_{q=0}^{E[\frac{p_x+1}{2}]} \frac{(p_x+1)!}{((p_x+1)-2q)!q!} \left(\frac{\zeta}{4\delta_x}\right)^q \\
&= e^{-(\mu X_{MA}^2 + \nu X_{MB}^2)} e^{\delta_x^2/\zeta} \sqrt{\frac{\pi}{\zeta}} \sum_{l_x=1}^{L_x} h_{l_x} \left(\frac{1}{\zeta}\right)^{l_x}, \text{ avec } L_x = a_x + b_x + 1
\end{aligned}$$

et donc, on exprime $\vec{f}_{\mu\nu} \cdot \vec{u}_x$ comme suit :

$$\begin{aligned}
\vec{f}_{\mu\nu} \cdot \vec{u}_x &= \frac{4N_\mu N_\nu}{\sqrt{\pi}} \sum_{k=0}^2 (-1)^k \binom{2}{k} \int_{-\infty}^{+\infty} dt t^2 e^{-(\mu R_{MA}^2 + \nu R_{MB}^2)} e^{\delta^2/\zeta} \left(\frac{\pi}{\zeta}\right)^{3/2} \sum_{l_x=1}^{L_x} \sum_{l_y=0}^{L_y} \sum_{l_z=0}^{L_z} h_{l_x} h_{l_y} h_{l_z} \left(\frac{1}{\zeta}\right)^l \\
&= 4\pi N_\mu N_\nu e^{-(\mu R_{MA}^2 + \nu R_{MB}^2)} \sum_{l_x=1}^{L_x} \sum_{l_y=0}^{L_y} \sum_{l_z=0}^{L_z} h_{l_x} h_{l_y} h_{l_z} \sum_{k=0}^2 (-1)^k \binom{2}{k} \int_{-\infty}^{+\infty} dt t^2 e^{\delta^2/\zeta} \left(\frac{1}{\zeta}\right)^{l+3/2}
\end{aligned}$$

On factorise par $e^{\delta^2/\eta}$ et nous trouvons :

$$\begin{aligned}
\vec{f}_{\mu\nu} \cdot \vec{u}_x &= 4\pi N_\mu N_\nu e^{-\frac{\mu\nu}{\eta} R_{AB}^2} \sum_{l_x=1}^{L_x} \sum_{l_y=0}^{L_y} \sum_{l_z=0}^{L_z} h_{l_x} h_{l_y} h_{l_z} \sum_{k=0}^2 (-1)^k \binom{2}{k} e^{-\delta^2/\eta} \int_{-\infty}^{+\infty} dt t^2 e^{\delta^2/\zeta} \left(\frac{1}{\zeta}\right)^{l+3/2} \\
&= 4\pi N_\mu N_\nu e^{-\frac{\mu\nu}{\eta} R_{AB}^2} \sum_{l_x=1}^{L_x} \sum_{l_y=0}^{L_y} \sum_{l_z=0}^{L_z} h_{l_x} h_{l_y} h_{l_z} S_l^1
\end{aligned}$$

et

$$S_l^1 = \sum_{k=0}^2 (-1)^k \binom{2}{k} e^{-\delta^2/\eta} \int_{-\infty}^{+\infty} dt t^2 e^{\delta^2/\zeta} \left(\frac{1}{\zeta}\right)^{l+3/2}$$

On effectue le changement de variables suivant :

$$\begin{aligned}
s &= \frac{\delta}{\sqrt{\zeta}} \quad ; \quad t = \delta \sqrt{\frac{1}{s^2} - \frac{1}{s_k^2}} \quad ; \quad s_k = \frac{1}{\sqrt{\eta + k\gamma}} \quad ; \quad dt = \frac{\zeta^{3/2} ds}{t \delta} \\
t = 0 &\longrightarrow s = s_k \quad ; \quad t \rightarrow +\infty \longrightarrow s = 0
\end{aligned}$$

Ainsi, S_l^1 devient :

$$\begin{aligned}
S_l^1 &= \sum_{k=0}^2 (-1)^k \binom{2}{k} e^{-\delta^2/\eta} \int_{s_k}^0 ds \frac{\zeta^{3/2}}{t \delta} t^2 e^{s^2} \left(\frac{1}{\zeta}\right)^{3/2} \left(\frac{1}{\zeta}\right)^l \\
&= \sum_{k=0}^2 (-1)^k \binom{2}{k} e^{-\delta^2/\eta} \int_{s_k}^0 ds \frac{t}{\delta} e^{s^2} \left(\frac{1}{\zeta}\right)^l \\
&= \sum_{k=0}^2 (-1)^k \binom{2}{k} e^{-\delta^2/\eta} \delta^{-(2l+1)} \int_{s_k}^0 ds t e^{s^2} s^{2l} \\
&= \sum_{k=0}^2 (-1)^k \binom{2}{k} e^{-\delta^2/\eta} \delta^{-2l} \int_{s_k}^0 ds \sqrt{1 - \frac{s^2}{s_k^2}} s^{2l-1} e^{s^2}
\end{aligned}$$

On effectue de nouveau, un changement de variables de tel sorte que les bornes d'intégration aillent de 0 à 1 :

$$u = \sqrt{1 - \frac{s^2}{s_k^2}} \quad ; \quad ds = \frac{s_k^2 u}{s} du$$

Ceci nous amène donc à reformuler S_l^1 de la façon suivante :

$$\begin{aligned}
S_l^1 &= \sum_{k=0}^2 (-1)^k \binom{2}{k} e^{-\delta^2/\eta} \delta^{-2l} \int_0^1 du \frac{s_k^2 u}{s} u s^{2l-1} e^{s^2} \\
&= \sum_{k=0}^2 (-1)^k \binom{2}{k} e^{-\delta^2/\eta} \delta^{-2l} \int_0^1 du u^2 s_k^2 s^{2(l-1)} e^{s_k^2(1-u^2)} \\
&= \sum_{k=0}^2 (-1)^k \binom{2}{k} e^{-\delta^2/\eta} \delta^{-2l} s_k^{-2l} e^{-s_k^2} \int_0^1 du u^2 (1-u^2)^{l-1} e^{-s_k^2 u^2} \\
&= \sum_{k=0}^2 (-1)^k \binom{2}{k} e^{-\delta^2/\eta} \delta^{-2l} s_k^{-2l} e^{-s_k^2} T_l(s_k)
\end{aligned}$$

avec :

$$\begin{aligned}
T_l(s_k) &= \int_0^1 du u^2 (1-u^2)^{l-1} e^{-s_k^2 u^2} \\
&= \sum_{m=0}^{l-1} (-1)^{l-1-m} \binom{l-1}{m} \int_0^1 du u^{2(m+1)} e^{-s_k^2 u^2}
\end{aligned}$$

or

$\int_0^1 du u^{2(m+1)} e^{-s_k^2 u^2} = F_{m+1}(s_k^2)$, une fonction hypergéométrique qui peut être calculée par récurrence.

$$F_0(s_k^2) = \sqrt{\frac{\pi}{4s_k^2}} \operatorname{erf}(s_k)$$

Maintenant, nous allons démontrer comment arriver à l'expression (B.4.4). Pour cela, nous allons aussi repartir de l'expression de $f_{\mu\nu}^2$ sous forme d'intégrale.

$$\begin{aligned}
f_{\mu\nu}^2 &= \int d^3\vec{r} g_\mu(A) f^2(\vec{r}_M) g_\nu(B) \\
&= \int d^3\vec{r} g_\mu(\vec{r}_A) \frac{(1 - e^{-\gamma r_M^2})^4}{r_M^2} g_\nu(\vec{r}_B)
\end{aligned}$$

Pour éliminer le terme $\frac{1}{r_M^4}$, on effectue le développement suivant :

$$\frac{1}{r^4} = \frac{1}{r^4} \lim_{\lambda \rightarrow 0} e^{-\lambda r^2} = -\frac{1}{r^2} \lim_{\lambda \rightarrow 0} \int d\lambda e^{-\lambda r^2} = \lim_{\lambda \rightarrow 0} \int d\lambda \int d\lambda e^{-\lambda r^2}$$

Ainsi $f_{\mu\nu}^2 = \lim_{\lambda \rightarrow 0} f_{\mu\nu}^2(\lambda)$ avec :

$$f_{\mu\nu}^2(\lambda) = \int d\lambda \int d\lambda \int d^3\vec{r} e^{-\lambda r_M^2} g_\mu(\vec{r}_A) (1 - e^{-\gamma r_M^2} g_\nu(\vec{r}_B))$$

D'après la formule du binôme de Newton, nous pouvons exprimer le produit de la fonction de coupure avec $e^{-\lambda r_M^2}$ de la façon suivante :

$$\begin{aligned}
e^{-\lambda r_M^2} (1 - e^{-\gamma r_M^2})^4 &= e^{-\lambda r_M^2} \sum_{k=0}^4 (-1)^k \binom{4}{k} e^{-k\gamma r_M^2} \\
&= \sum_{k=0}^4 (-1)^k \binom{4}{k} e^{-(k\gamma + \lambda)r_M^2}
\end{aligned}$$

Ainsi, nous réécrivons $f_{\mu\nu}^2(\lambda)$ comme suit :

$$f_{\mu\nu}^2(\lambda) = \sum_{k=0}^4 (-1)^k \binom{4}{k} \int d\lambda \int d\lambda \int d^3\vec{r} g_\mu(\vec{r}_A) e^{-(k\gamma+\lambda)r_M^2} g_\nu(\vec{r}_B)$$

L'intégrale d'espace peut se décomposer comme le produit de trois intégrales parcourant chacune un des axes du repère cartésien.

$$f_{\mu\nu}^2(\lambda) = N_\mu N_\nu \sum_{k=0}^4 (-1)^k \binom{4}{k} \int d\lambda \int d\lambda K_k^X(\lambda) K_k^Y(\lambda) K_k^Z(\lambda)$$

avec :

$$\begin{aligned} K_k^X(\lambda) &= \int dx g_\mu(x_A) e^{-(k\gamma+\lambda)x_M^2} g_\nu(x_B) \\ &= \int dx x_A^{a_x} e^{-\mu x_A^2} x_B^{b_x} e^{-\nu x_B^2} e^{-(k\gamma+\lambda)x_M^2} \\ &= \int dx x_A^{a_x} x_B^{b_x} \exp\left(-\mu x_M^2 - \mu X_{MA}^2 - 2\mu x_M X_{MA} - \nu x_M^2 - \nu X_{MB}^2 - 2\nu x_M X_{MB} - (k\gamma + \lambda) x_M^2\right) \\ &= e^{-(\mu X_{MA}^2 + \nu X_{MB}^2)} \int dx x_A^{a_x} x_B^{b_x} e^{2\delta_x x_M - \zeta x_M^2} \end{aligned}$$

avec $\zeta = \mu + \nu + \lambda + k\gamma$ et $\delta_x = -(\mu X_{MA} + \nu X_{MB})$. Le produit de $x_A^{a_x}$ et $x_B^{b_x}$ peut se réécrire sous la forme d'un polynôme de x_M de la façon suivante :

$$x_A^{a_x} x_B^{b_x} = (x_M + X_{MA})^{a_x} (x_M + X_{MB})^{b_x} = \sum_{p_x=0}^{a_x+b_x} a_{p_x} x_M^{p_x}$$

Et ainsi, nous avons la nouvelle expression suivante pour $K_k^X(\lambda)$:

$$\begin{aligned} K_k^X(\lambda) &= e^{-(\mu X_{MA}^2 + \nu X_{MB}^2)} \sum_{p_x}^{a_x+b_x} a_{p_x} \int dx x_M^{p_x} e^{2\delta_x x_M - \zeta x_M^2} \\ &= e^{-(\mu X_{MA}^2 + \nu X_{MB}^2)} \sum_{p_x}^{a_x+b_x} a_{p_x} I_{p_x}(\zeta, \delta_x) \end{aligned}$$

En menant le calcul sur $I_{p_x}(\zeta, \delta_x)$, nous trouvons :

$$\begin{aligned} I_{p_x}(\zeta, \delta_x) &= \int dx x_M^{p_x} e^{2\delta_x x_M - \zeta x_M^2} \\ &= p! e^{\delta_x^2/\zeta} \sqrt{\frac{\pi}{\zeta}} \left(\frac{\delta_x}{\zeta}\right)^{p_x} \sum_{q=0}^{E[\frac{p_x}{2}]} \frac{1}{(p_x - 2q)! q!} \left(\frac{\zeta}{4\delta_x^2}\right)^q \\ &= e^{\delta_x^2/\zeta} \sqrt{\frac{\pi}{\zeta}} \sum_{q=0}^{E[\frac{p_x}{2}]} \frac{\delta_x^{p_x-2q} p!}{(p_x - 2q)! q! 4^q} \frac{1}{\zeta^{p_x-q}} \\ &= e^{\delta_x^2/\zeta} \sqrt{\frac{\pi}{\zeta}} \sum_{q=0}^{E[\frac{p_x}{2}]} d_q \frac{1}{\zeta^{p_x-q}} \quad \text{avec} \quad d_q = \frac{\delta_x^{p_x-2q} p!}{(p - 2q)! q! 4^q} \end{aligned}$$

et ainsi, nous pouvons réexprimer $K_k^X(\lambda)$ comme suit :

$$\begin{aligned} K_k^X(\lambda) &= e^{-(\mu X_{MA}^2 + \nu X_{MB}^2)} e^{\delta_x^2/\zeta} \sqrt{\frac{\pi}{\zeta}} \sum_{p_x}^{a_x+b_x} \sum_{q=0}^{E[\frac{p_x}{2}]} a_{p_x} d_q \frac{1}{\zeta^{p_x-q}} \\ &= e^{-(\mu X_{MA}^2 + \nu X_{MB}^2)} e^{\delta_x^2/\zeta} \sqrt{\frac{\pi}{\zeta}} \sum_{l_x=0}^{L_x} h_{l_x} \frac{1}{\zeta^{l_x}} \quad \text{avec} \quad L_x = a_x + b_x ; l_x = p_x - q \end{aligned}$$

$$\text{et } h_{l_x} = \sum_{p_x}^{a_x+b_x} a_{p_x} d_{p_x-l_x}$$

Et ainsi, nous obtenons pour $f_{\mu\nu}^2(\lambda)$:

$$f_{\mu\nu}^2(\lambda) = N_\mu N_\nu e^{-(\mu R_{MA}^2 + \nu R_{MB}^2)} \pi^{3/2} \sum_{k=0}^4 (-1)^k \binom{4}{k} \int d\lambda \int d\lambda \sum_{l_x}^{L_x} h_{l_x} \sum_{l_y}^{L_y} h_{l_y} \sum_{l_z}^{L_z} h_{l_z} e^{\delta^2/\zeta} \frac{1}{\zeta^{3/2+l}}$$

avec $l = l_x + l_y + l_z$. Nous factorisons l'expression précédente par $e^{\delta^2/\eta}$ avec $\eta = \mu + \nu$.

$$\begin{aligned} f_{\mu\nu}^2(\lambda) &= N_\mu N_\nu e^{-\frac{\mu\nu}{\eta} R_{AB}^2} \pi^{3/2} \sum_{l_x}^{L_x} h_{l_x} \sum_{l_y}^{L_y} h_{l_y} \sum_{l_z}^{L_z} h_{l_z} \sum_{k=0}^4 (-1)^k \binom{4}{k} e^{-\delta^2/\eta} \int d\lambda \int d\lambda e^{\delta^2/\zeta} \frac{1}{\zeta^{3/2+l}} \\ &= N_\mu N_\nu e^{-\frac{\mu\nu}{\eta} R_{AB}^2} \pi^{3/2} \sum_{l_x}^{L_x} h_{l_x} \sum_{l_y}^{L_y} h_{l_y} \sum_{l_z}^{L_z} h_{l_z} S_l^2(\lambda) \end{aligned}$$

et

$$S_l^2(\lambda) = \sum_{k=0}^4 (-1)^k \binom{4}{k} e^{-\delta^2/\eta} \int d\lambda \int d\lambda e^{\delta^2/\zeta} \frac{1}{\zeta^{3/2+l}}$$

Nous effectuons le changement de variable suivant pour $S_l^2(\lambda)$:

$$t_k = \frac{\delta}{\sqrt{\zeta}} \quad ; \quad \zeta = \frac{\delta^2}{t_k^2} \quad ; \quad d\lambda = d\zeta \quad ; \quad d\zeta = -\frac{2\delta^2}{t_k^2} dt_k$$

De cette manière, $S_l^2(\lambda)$ se réexprime de la façon suivante :

$$S_l^2(\lambda) = \sum_{k=0}^4 (-1)^k \binom{4}{k} e^{-\delta^2/\eta} 4\delta^{1-2l} \int \frac{dt_k}{t_k^3} \int dt_k t_k^{2l} e^{t_k^2}$$

or

$$\delta^{1-2l} = \left(t_k \sqrt{\zeta} \right)^{1-2l} = t_k^{1-2l} \zeta^{\frac{1-2l}{2}}$$

et en factorisant par $e^{t_k^2}$, $S_l^2(\lambda)$ prend la forme suivante :

$$\begin{aligned} S_l^2(\lambda) &= \sum_{k=0}^4 (-1)^k \binom{4}{k} e^{-\frac{k\gamma\delta^2}{\eta\zeta}} \zeta^{\frac{1-2l}{2}} 4 t_k^{1-2l} e^{-t_k^2} \int \frac{dt_k}{t_k^3} \int dt_k t_k^{2l} e^{t_k^2} \\ &= \sum_{k=0}^4 (-1)^k \binom{4}{k} e^{-\frac{k\gamma\delta^2}{\eta\zeta}} \zeta^{\frac{1-2l}{2}} T_{2l}(t_k) \end{aligned}$$

avec :

$$\begin{aligned} T_{2l}(t_k) &= 4 t_k^{1-2l} e^{-t_k^2} \int \frac{dt_k}{t_k^3} \int dt_k t_k^{2l} e^{t_k^2} \\ &= 4 t_k^{1-2l} e^{-t_k^2} J_{2l}(t_k) \end{aligned}$$

Pour évaluer le terme $J_{2l}(t_k)$, nous procédons à un développement en série de Taylor de l'expo-

nentiel qui se trouve dans la somme.

$$\begin{aligned}
J_{2l}(t_k) &= \int \frac{dt_k}{t_k^3} \int dt_k t_k^{2l} e^{t_k^2} \\
&= \sum_{i=0}^{+\infty} \frac{1}{i!} \int \frac{dt_k}{t_k^3} \int dt_k t_k^{2l+2i} \\
&= \sum_{i=0}^{+\infty} \frac{1}{i!} \int dt_k \frac{t_k^{2l+2i-2}}{2l+2i+1} \\
&= \sum_{i=0}^{+\infty} \frac{t_k^{2l+2i-1}}{i! (2l+2i+1) (2l+2i-1)} \\
&= \frac{1}{4} \sum_{i=0}^{+\infty} \frac{t_k^{2l+2i-1}}{i! \left(l+i+\frac{1}{2}\right) \left(l+i-\frac{1}{2}\right)}
\end{aligned}$$

En réinjectant l'expression de $J_{2l}(t_k)$ dans $T_{2l}(t_k)$, nous pouvons le réécrire sous la forme suivante :

$$T_{2l}(t_k) = e^{-t_k^2} \sum_{i=0}^{+\infty} \frac{t_k^{2i}}{i! \left(l+i+\frac{1}{2}\right) \left(l+i-\frac{1}{2}\right)}$$

En employant les propriétés de récurrences de la fonction $\Gamma(x)$, c'est à dire $\Gamma(x+1) = x\Gamma(x)$, nous réécrivons le dénominateur commun comme suit :

$$T_{2l}(t_k) = e^{-t_k^2} \sum_{i=0}^{+\infty} \frac{\Gamma\left(l+i-\frac{1}{2}\right)}{i! \Gamma\left(l+i+\frac{3}{2}\right)} t_k^{2i}$$

Cette expression s'identifie comme étant une fonction de Kummer $M(a; b; z)$, une fonction hypergéométrique confluente. En développant les coefficients de $\Gamma(x)$, nous trouvons :

$$T_{2l}(t_k) = e^{-t_k^2} \frac{\Gamma\left(l-\frac{1}{2}\right)}{\Gamma\left(l+\frac{3}{2}\right)} M\left(l-\frac{1}{2}; l+\frac{3}{2}; t_k^2\right)$$

En se basant sur les propriétés de récurrences suivante de la fonction hypergéométrique :

$$azM(a+1; b+1; z) = b(1-b+z)M(a; b; z) + b(b-1)M(a-1; b-1; z)$$

il devient très facile de calculer $T_{2l}(t_k)$ pour toute valeur de l . Seul la connaissance de $T_0(t_k)$ et $T_2(t_k)$ est nécessaire. Calculons donc $T_0(t_k)$ et $T_2(t_k)$ en intégrant par partie $J_{2l}(t_k)$:

$$\begin{aligned}
J_{2l}(t_k) &= \int \frac{dt_k}{t_k^3} \int dt_k t_k^{2l} e^{t_k^2} \\
&= -\frac{1}{2t_k^2} \int dt_k t_k^{2l} e^{t_k^2} + \frac{1}{2} \int dt_k t_k^{2l-2} e^{t_k^2}
\end{aligned}$$

Et donc, nous avons :

$$\begin{aligned}
J_0(t_k) &= -\frac{1}{2t_k^2} \int dt_k e^{t_k^2} + \frac{1}{2} \int dt_k t_k^{-2} e^{t_k^2} && \text{pour } l=0 \\
J_2(t_k) &= -\frac{1}{2t_k^2} \int dt_k t_k^2 e^{t_k^2} + \frac{1}{2} \int dt_k e^{t_k^2} && \text{pour } l=1
\end{aligned}$$

Ainsi, nous en déduisons les expressions suivantes pour $T_0(t_k)$ et $T_2(t_k)$:

$$\begin{aligned}
T_0(t_k) &= 4t_k e^{-t_k^2} J_0(t_k) \\
&= 4t_k e^{-t_k^2} \left(\frac{1}{2} \int dt_k t_k^{-2} e^{t_k^2} - \frac{1}{2t_k^2} \int dt_k e^{t_k^2} \right) \\
&= 2t_k e^{-t_k^2} \int dt_k t_k^2 e^{t_k^2} - \frac{2}{t_k} e^{-t_k^2} \int dt_k e^{t_k^2} \quad \text{or } \operatorname{erfi}(t_k) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int dt_k e^{t_k^2} \\
&= 2t_k e^{-t_k^2} \left(-t_k^{-1} e^{t_k^2} + 2 \int dt_k e^{t_k^2} \right) - \frac{\sqrt{\pi}}{t_k} e^{-t_k^2} \operatorname{erfi}(t_k) \\
&= \boxed{-2 + \sqrt{\pi} e^{-t_k^2} \operatorname{erfi}(t_k) \left(2t_k - \frac{1}{t_k} \right)}
\end{aligned}$$

et

$$\begin{aligned}
T_2(t_k) &= 4t_k^{-1} e^{-t_k^2} J_2(t_k) \\
&= 4t_k^{-1} e^{-t_k^2} \left(-\frac{1}{2t_k^2} \int dt_k t_k^2 e^{t_k^2} + \frac{1}{2} \int dt_k e^{t_k^2} \right) \\
&= -\frac{2}{t_k^3} e^{-t_k^2} \int dt_k t_k^2 e^{t_k^2} + \frac{2}{t_k} e^{-t_k^2} \int dt_k e^{t_k^2} \\
&= -\frac{e^{-t_k^2}}{t_k^3} \left(t_k e^{t_k^2} - \int dt_k e^{t_k^2} \right) + \sqrt{\pi} t_k^{-1} e^{-t_k^2} \operatorname{erfi}(t_k) \\
&= \boxed{-\frac{1}{t_k} + \sqrt{\pi} e^{-t_k^2} \operatorname{erfi}(t_k) \left(\frac{1}{2t_k^2} + 1 \right)}
\end{aligned}$$

Bibliographie

- [1] D. A. Skoog, D. M. West, F. J. Holler, and S. R. Crouch, *Fundamentals of Analytical Chemistry*. Cengage Learning, 2013.
- [2] A. DeFusco, J. Ivanic, M. W. Schmidt, and M. S. Gordon, “Solvent-induced shifts in electronic spectra of uracil,” *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 115, no. 18, pp. 4574–4582, 2011.
- [3] K. Hermansson, P. A. Bopp, D. Spångberg, L. Pejov, I. Bakó, and P. D. Mitev, “The vibrating hydroxide ion in water,” *Chemical Physics Letters*, vol. 514, no. 1, pp. 1–15, 2011.
- [4] L. Zhang, L. Wang, Y.-T. Kao, W. Qiu, Y. Yang, O. Okobiah, and D. Zhong, “Mapping hydration dynamics around a protein surface,” *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 104, no. 47, pp. 18461–18466, 2007.
- [5] M. Chaplin, “Do we underestimate the importance of water in cell biology?,” *Nature Reviews Molecular Cell Biology*, vol. 7, no. 11, pp. 861–866, 2006.
- [6] M. Smith and M. Symons, “The effect of environmental changes upon the ultra-violet absorption spectra of solvated anions,” *Discussions of the Faraday Society*, vol. 24, pp. 206–215, 1957.
- [7] H. Iglev, M. K. Fischer, A. Gliserin, and A. Laubereau, “Ultrafast geminate recombination after photodetachment of aqueous hydroxide,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 133, no. 4, pp. 790–795, 2010.
- [8] H. Iglev, A. Trifonov, A. Thaller, I. Buchvarov, T. Fiebig, and A. Laubereau, “Photoionization dynamics of an aqueous iodide solution : the temperature dependence,” *Chemical physics letters*, vol. 403, no. 1, pp. 198–204, 2005.
- [9] H. Iglev, R. Laenen, and A. Laubereau, “Femtosecond dynamics of electron photodetachment of the fluoride anion in liquid water,” *Chemical physics letters*, vol. 389, no. 4, pp. 427–432, 2004.
- [10] L. Lehr, M. Zanni, C. Frischkorn, R. Weinkauff, and D. Neumark, “Electron solvation in finite systems : femtosecond dynamics of iodide·(water) n anion clusters,” *Science*, vol. 284, no. 5414, pp. 635–638, 1999.
- [11] A. Kammrath, J. R. Verlet, A. E. Bragg, G. B. Griffin, D. M. Neumark, *et al.*, “Dynamics of charge-transfer-to-solvent precursor states in $i\text{-(water)}_n$ ($n= 3\text{--}10$) clusters studied with photoelectron imaging,” *Journal of Physical Chemistry A*, vol. 109, no. 50, pp. 11475–11483, 2005.
- [12] A. Lübcke, F. Buchner, N. Heine, I. V. Hertel, and T. Schultz, “Time-resolved photoelectron spectroscopy of solvated electrons in aqueous NaI solution,” *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 12, no. 43, pp. 14629–14634, 2010.
- [13] Y. Tang, H. Shen, K. Sekiguchi, N. Kurahashi, T. Mizuno, Y.-I. Suzuki, and T. Suzuki, “Direct measurement of vertical binding energy of a hydrated electron,” *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 12, no. 15, pp. 3653–3655, 2010.

- [14] A. T. Shreve, T. A. Yen, and D. M. Neumark, "Photoelectron spectroscopy of hydrated electrons," *Chemical Physics Letters*, vol. 493, no. 4, pp. 216–219, 2010.
- [15] J. R. Casey, A. Kahros, and B. J. Schwartz, "To be or not to be in a cavity : the hydrated electron dilemma," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 117, no. 46, pp. 14173–14182, 2013.
- [16] A. Kumar, J. A. Walker, D. M. Bartels, and M. D. Sevilla, "A simple ab initio model for the hydrated electron that matches experiment," *J. Phys. Chem. A*, vol. 119, no. 34, pp. 9148–9159, 2015.
- [17] D. Borgis, P. J. Rossky, and L. Turi, "Electronic excited state lifetimes of anionic water clusters : Dependence on charge solvation motif," *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2017.
- [18] R. A. Crowell, R. Lian, I. A. Shkrob, D. M. Bartels, X. Chen, and S. E. Bradforth, "Ultrafast dynamics for electron photodetachment from aqueous hydroxide," *The Journal of chemical physics*, vol. 120, no. 24, pp. 11712–11725, 2004.
- [19] M. K. Fischer, A. Laubereau, and H. Iglev, "Femtosecond electron detachment of aqueous bromide studied by two and three pulse spectroscopy," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 11, no. 46, pp. 10939–10944, 2009.
- [20] H. Iglev, M. K. Fischer, and A. Laubereau, "Electron detachment from anions in aqueous solutions studied by two-and three-pulse femtosecond spectroscopy," *Pure and Applied Chemistry*, vol. 82, no. 10, pp. 1919–1926, 2010.
- [21] J. Kloepper, V. Vilchiz, V. Lenchenkov, A. Germaine, and S. Bradforth, "The ejection distribution of solvated electrons generated by the one-photon photodetachment of aqueous i- and two-photon ionization of the solvent," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 113, no. 15, pp. 6288–6307, 2000.
- [22] V. H. Vilchiz, X. Chen, J. A. Kloepper, and S. E. Bradforth, "Solvent effects on geminate recombination dynamics after photodetachment," *Radiation Physics and Chemistry*, vol. 72, no. 2, pp. 159–167, 2005.
- [23] A. Kothe, M. Wilke, A. Moguilevski, N. Engel, B. Winter, I. Y. Kiyan, and E. F. Aziz, "Charge transfer to solvent dynamics in iodide aqueous solution studied at ionization threshold," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 17, no. 3, pp. 1918–1924, 2014.
- [24] J. Thøgersen, S. K. Jensen, C. Petersen, and S. r. R. Keiding, "Reorientation of hydroxide ions in water," *Chemical Physics Letters*, vol. 466, no. 1, pp. 1–5, 2008.
- [25] H. Davy, "Electro-chemical researches, on the decomposition of the earths ; with observations on the metals obtained from the alkaline earths, and on the amalgam procured from ammonia," *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, vol. 98, pp. 333–370, 1808.
- [26] W. Weyl, "Ueber die bildung des ammoniums und einiger ammoniummetalle," *Annalen der Physik*, vol. 199, no. 10, pp. 350–367, 1864.
- [27] C. A. Kraus, "Solutions of metals in non-metallic solvents ; i. general properties of solutions of metals in liquid ammonia.," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 29, no. 11, pp. 1557–1571, 1907.
- [28] G. Gibson and W. Argo, "The absorption spectra of the blue solutions of certain alkali and alkaline earth metals in liquid ammonia and in methylamine.," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 40, no. 9, pp. 1327–1361, 1918.
- [29] E. J. Hart and J. Boag, "Absorption spectrum of the hydrated electron in water and in aqueous solutions," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 84, no. 21, pp. 4090–4095, 1962.

- [30] E. J. Hart and M. Anbar, "The hydrated electron," *New York-London*, 1970.
- [31] K. R. Siefertmann, Y. Liu, E. Lugovoy, O. Link, M. Faubel, U. Buck, B. Winter, and B. Abel, "Binding energies, lifetimes and implications of bulk and interface solvated electrons in water," *Nature Chemistry*, vol. 2, no. 4, pp. 274–279, 2010.
- [32] D. Serxner, C. E. Dessent, and M. A. Johnson, "Precursor of the i aq- charge-transfer-to-solvent (ctts) band in i-(h2o) n clusters," *The Journal of chemical physics*, vol. 105, no. 16, pp. 7231–7234, 1996.
- [33] G. Markovich, R. Giniger, M. Levin, and O. Cheshnovsky, "Photoelectron spectroscopy of iodine anion solvated in water clusters," *The Journal of chemical physics*, vol. 95, no. 12, pp. 9416–9419, 1991.
- [34] W. H. Robertson, E. G. Diken, E. A. Price, J.-W. Shin, and M. A. Johnson, "Spectroscopic determination of the oh- solvation shell in the oh-(h2o) n clusters," *Science*, vol. 299, no. 5611, pp. 1367–1372, 2003.
- [35] Y.-S. Wang, C.-H. Tsai, Y. Lee, H.-C. Chang, J. Jiang, O. Asvany, S. Schlemmer, and D. Gerlich, "Investigations of protonated and deprotonated water clusters using a low-temperature 22-pole ion trap," *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 107, no. 21, pp. 4217–4225, 2003.
- [36] R. M. Young and D. M. Neumark, "Dynamics of solvated electrons in clusters," *Chemical reviews*, vol. 112, no. 11, pp. 5553–5577, 2012.
- [37] S. E. Bradforth and P. Jungwirth, "Excited states of iodide anions in water : A comparison of the electronic structure in clusters and in bulk solution," *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 106, no. 7, pp. 1286–1298, 2002.
- [38] S. Habershon, "Zero-point energy effects in anion solvation shells," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 16, no. 19, pp. 9154–9160, 2014.
- [39] I. Ufimtsev, A. Kalinichev, T. Martinez, and R. Kirkpatrick, "A multistate empirical valence bond model for solvation and transport simulations of oh in aqueous solutions," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2009.
- [40] B. Winter, R. Weber, I. V. Hertel, M. Faubel, P. Jungwirth, E. C. Brown, and S. E. Bradforth, "Electron binding energies of aqueous alkali and halide ions : Euv photoelectron spectroscopy of liquid solutions and combined ab initio and molecular dynamics calculations," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 127, no. 19, pp. 7203–7214, 2005.
- [41] G. Andoloro, M. Palazzo, M. Migliore, and S. Fornili, "Hydration of the hydroxide ion : Ab initio calculations and monte carlo simulation," *Chemical physics letters*, vol. 149, no. 2, pp. 201–205, 1988.
- [42] T. Darden, D. York, and L. Pedersen, "Particle mesh ewald : An n log (n) method for ewald sums in large systems," *The Journal of chemical physics*, vol. 98, no. 12, pp. 10089–10092, 1993.
- [43] G. Makov and A. Nitzan, "Solvation and ionization near a dielectric surface," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 98, no. 13, pp. 3459–3466, 1994.
- [44] M. Cossi, V. Barone, B. Mennucci, and J. Tomasi, "Ab initio study of ionic solutions by a polarizable continuum dielectric model," *Chemical Physics Letters*, vol. 286, no. 3, pp. 253–260, 1998.
- [45] M. Cossi and V. Barone, "Time-dependent density functional theory for molecules in liquid solutions," *The Journal of chemical physics*, vol. 115, no. 10, pp. 4708–4717, 2001.
- [46] A. Öhrn and G. Karlström, "A combined quantum chemical statistical mechanical simulation of the hydration of li+, na+, f-, and cl," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 108, no. 24, pp. 8452–8459, 2004.

- [47] R. Ayala, J. M. Martinez, R. R. Pappalardo, and E. Sánchez Marcos, “On the halide hydration study : Development of first-principles halide ion-water interaction potential based on a polarizable model,” *The Journal of chemical physics*, vol. 119, no. 18, pp. 9538–9548, 2003.
- [48] H. C. Georg, K. Coutinho, and S. Canuto, “Solvent effects on the uv-visible absorption spectrum of benzophenone in water : A combined monte carlo quantum mechanics study including solute polarization,” *The Journal of chemical physics*, vol. 126, no. 3, p. 034507, 2007.
- [49] A. Warshel and M. Levitt, “Theoretical studies of enzymic reactions : dielectric, electrostatic and steric stabilization of the carbonium ion in the reaction of lysozyme,” *Journal of molecular biology*, vol. 103, no. 2, pp. 227–249, 1976.
- [50] I. S. Ufimtsev, A. G. Kalinichev, T. J. Martinez, and R. J. Kirkpatrick, “A multistate empirical valence bond model for solvation and transport simulations of oh- in aqueous solutions,” *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 11, no. 41, pp. 9420–9430, 2009.
- [51] A. Staib and D. Borgis, “Reaction pathways in the photodetachment of an electron from aqueous chloride : A quantum molecular dynamics study,” *The Journal of chemical physics*, vol. 104, no. 22, pp. 9027–9039, 1996.
- [52] D. Opalka and M. Sprik, “Solute–solvent charge-transfer excitations and optical absorption of hydrated hydroxide from time-dependent density-functional theory,” *Journal of chemical theory and computation*, vol. 10, no. 6, pp. 2465–2470, 2014.
- [53] J. Heuft and E. Meijer, “Density functional theory based molecular-dynamics study of aqueous fluoride solvation,” *The Journal of chemical physics*, vol. 122, no. 9, p. 094501, 2005.
- [54] R. Car and M. Parrinello, “Unified approach for molecular dynamics and density-functional theory,” *Physical review letters*, vol. 55, no. 22, p. 2471, 1985.
- [55] K. Takahashi and T. Takayanagi, “Direct dynamics simulations of photoexcited charge-transfer-to-solvent states of the i-(h₂o)_n (n= 4, 5 and 6) clusters,” *Chemical Physics*, vol. 342, no. 1, pp. 95–106, 2007.
- [56] J. Baik, J. Kim, D. Majumdar, and K. S. Kim, “Structures, energetics, and spectra of fluoride–water clusters f-(h₂o)_n, n= 1–6 : Ab initio study,” *The Journal of chemical physics*, vol. 110, no. 18, pp. 9116–9127, 1999.
- [57] M. Masamura, “Structures, energetics, and spectra of oh-(h₂o)_n and sh-(h₂o)_n clusters, n= 1–5 : Ab initio study,” *The Journal of chemical physics*, vol. 117, no. 11, pp. 5257–5263, 2002.
- [58] V. P. Vysotskiy, L. S. Cederbaum, T. Sommerfeld, V. K. Voora, and K. D. Jordan, “Benchmark calculations of the energies for binding excess electrons to water clusters,” *Journal of chemical theory and computation*, vol. 8, no. 3, pp. 893–900, 2012.
- [59] J. M. Herbert and M. Head-Gordon, “Calculation of electron detachment energies for water cluster anions : An appraisal of electronic structure methods, with application to (h₂o)₂₀-and (h₂o)₂₄,” *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 109, no. 23, pp. 5217–5229, 2005.
- [60] C. F. Williams and J. M. Herbert, “Influence of structure on electron correlation effects and electron- water dispersion interactions in anionic water clusters,” *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 112, no. 27, pp. 6171–6178, 2008.
- [61] H. M. Lee, D. Kim, and K. S. Kim, “Structures, spectra, and electronic properties of halide-water pentamers and hexamers, x-(h₂o)_{5,6} (x= f, cl, br, i) : Ab initio study,” *The Journal of chemical physics*, vol. 116, no. 13, pp. 5509–5520, 2002.

- [62] F. Wang and K. Jordan, "Parallel-tempering monte carlo simulations of the finite temperature behavior of (h₂o)⁶⁻," *The Journal of chemical physics*, vol. 119, no. 22, pp. 11645–11653, 2003.
- [63] D. D. Kemp and M. S. Gordon, "Theoretical study of the solvation of fluorine and chlorine anions by water," *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 109, no. 34, pp. 7688–7699, 2005.
- [64] L. Turi and P. J. Rossky, "Theoretical studies of spectroscopy and dynamics of hydrated electrons," *Chemical reviews*, vol. 112, no. 11, pp. 5641–5674, 2012.
- [65] P. N. Day, J. H. Jensen, M. S. Gordon, S. P. Webb, W. J. Stevens, M. Krauss, D. Garmer, H. Basch, and D. Cohen, "An effective fragment method for modeling solvent effects in quantum mechanical calculations," *The Journal of chemical physics*, vol. 105, no. 5, pp. 1968–1986, 1996.
- [66] T. Frigato, J. VandeVondele, B. Schmidt, C. Schütte, and P. Jungwirth, "Ab initio molecular dynamics simulation of a medium-sized water cluster anion : From an interior to a surface-located excess electron via a delocalized state," *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 112, no. 27, pp. 6125–6133, 2008.
- [67] L. Turi, W.-S. Sheu, and P. J. Rossky, "Characterization of excess electrons in water-cluster anions by quantum simulations," *Science*, vol. 309, no. 5736, pp. 914–917, 2005.
- [68] T. Sommerfeld, S. D. Gardner, A. DeFusco, and K. D. Jordan, "Low-lying isomers and finite temperature behavior of (h₂o)⁶⁻," *The Journal of chemical physics*, vol. 125, no. 17, p. 174301, 2006.
- [69] D. J. Tobias, P. Jungwirth, and M. Parrinello, "Surface solvation of halogen anions in water clusters : an ab initio molecular dynamics study of the cl-(h₂o)₆ complex," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 114, no. 16, pp. 7036–7044, 2001.
- [70] M. D. Elola and D. Laria, "Solvation dynamics following electron photodetachment from i- in aqueous clusters," *The Journal of chemical physics*, vol. 117, no. 5, pp. 2238–2245, 2002.
- [71] M. Kołaski, H. M. Lee, C. Pak, M. Dupuis, and K. S. Kim, "Ab initio molecular dynamics simulations of an excited state of x-(h₂o)₃ (x= cl, i) complex," *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 109, no. 42, pp. 9419–9423, 2005.
- [72] C. C. Mak, Q. K. Timerghazin, and G. H. Peslherbe, "Photoinduced electron transfer and solvation dynamics in aqueous clusters : comparison of the photoexcited iodide-water pentamer and the water pentamer anion," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 14, no. 18, pp. 6257–6265, 2012.
- [73] W.-S. Sheu and M.-F. Chiou, "Effects of iodine on the relaxation dynamics of a photoexcited i-(h₂o)₄ cluster," *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 117, no. 51, pp. 13946–13953, 2013.
- [74] B. Gervais, E. Giglio, E. Jacquet, A. Ipatov, P.-G. Reinhard, and E. Suraud, "Simple dft model of clusters embedded in rare gas matrix : Trapping sites and spectroscopic properties of na embedded in ar," *The Journal of chemical physics*, vol. 121, no. 17, pp. 8466–8480, 2004.
- [75] J. Douady, E. Jacquet, E. Giglio, D. Zanuttini, and B. Gervais, "Solvation of na²⁺ in ar_n clusters. i. structures and spectroscopic properties," *The Journal of chemical physics*, vol. 129, no. 18, p. 184303, 2008.
- [76] J. Douady, E. Jacquet, E. Giglio, D. Zanuttini, and B. Gervais, "Non-adiabatic molecular dynamics of excited solvated in ar₁₇ clusters," *Chemical Physics Letters*, vol. 476, no. 4, pp. 163–167, 2009.

- [77] D. Zanuttini, E. Jacquet, E. Giglio, J. Douady, and B. Gervais, “An accurate model potential for alkali neon systems,” *The Journal of chemical physics*, vol. 131, no. 21, p. 214104, 2009.
- [78] D. Zanuttini, J. Douady, E. Jacquet, E. Giglio, and B. Gervais, “Nonadiabatic molecular dynamics of photoexcited $\text{Li}^{2+} \text{Ne}_n$ clusters,” *The Journal of chemical physics*, vol. 134, no. 4, p. 044308, 2011.
- [79] E. Jacquet, D. Zanuttini, J. Douady, E. Giglio, and B. Gervais, “Spectroscopic properties of alkali atoms embedded in Ar matrix,” *The Journal of chemical physics*, vol. 135, no. 17, p. 174503, 2011.
- [80] J. Douady, S. Awali, L. Poisson, B. Soep, J. Mestdagh, and B. Gervais, “Spectroscopy and dynamics of K atoms on argon clusters,” *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 119, no. 23, pp. 6074–6081, 2015.
- [81] D. Zanuttini and B. Gervais, “Ground and excited states of $\text{OH}-(\text{H}_2\text{O})_n$ clusters,” *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 119, no. 29, pp. 8188–8201, 2015.
- [82] E. Galbis, E. Giglio, and B. Gervais, “A diabatic parameterization of the twofold ground state potential energy surface of the $\text{H}_2\text{O}-\text{OH}$ molecular complex,” *The Journal of chemical physics*, vol. 139, no. 16, p. 164313, 2013.
- [83] C. C. Mak and G. H. Peslherbe, “New developments in first-principles excited-state dynamics simulations : unveiling the solvent specificity of excited anionic cluster relaxation and electron solvation,” *Molecular Simulation*, vol. 41, no. 1-3, pp. 156–167, 2015.
- [84] S. F. Boys and F. d. Bernardi, “The calculation of small molecular interactions by the differences of separate total energies. some procedures with reduced errors,” *Molecular Physics*, vol. 19, no. 4, pp. 553–566, 1970.
- [85] T. H. Dunning Jr, “Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. i. the atoms boron through neon and hydrogen,” *The Journal of chemical physics*, vol. 90, no. 2, pp. 1007–1023, 1989.
- [86] W. R. Wadt and P. J. Hay, “Ab initio effective core potentials for molecular calculations. potentials for main group elements Na to Bi,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 82, no. 1, pp. 284–298, 1985.
- [87] M. Fox, R. McIntyre, and E. Hayon, “Far ultraviolet solution spectroscopy of hydroxide,” *Faraday Discussions of the Chemical Society*, vol. 64, pp. 167–172, 1977.
- [88] N. Galamba, R. A. Mata, and B. J. C. Cabral, “Electronic excitation of Cl^- in liquid water and at the surface of a cluster : A sequential Born-Oppenheimer molecular dynamics/quantum mechanics approach,” *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 113, no. 52, pp. 14684–14690, 2009.
- [89] A. Ikehata, M. Mitsuoka, Y. Morisawa, N. Kariyama, N. Higashi, and Y. Ozaki, “Effect of cations on absorption bands of first electronic transition of liquid water,” *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 114, no. 32, pp. 8319–8322, 2010.
- [90] P. Schwerdtfeger, “Table of experimental and calculated static dipole polarizabilities for the electronic ground states of the neutral elements (in atomic units),” *Centre for Theoretical Chemistry and Physics, Massey University*, 2015.
- [91] M. Roeselová, J. Vieceli, L. X. Dang, B. C. Garrett, and D. J. Tobias, “Hydroxyl radical at the air-water interface,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 126, no. 50, pp. 16308–16309, 2004.
- [92] G. S. Fanourgakis and S. S. Xantheas, “Development of transferable interaction potentials for water. v. extension of the flexible, polarizable, thole-type model potential (ttm3-f, v. 3.0) to describe the vibrational spectra of water clusters and liquid water,” *The Journal of chemical physics*, vol. 128, no. 7, p. 074506, 2008.

- [93] F. Aquilante, L. De Vico, N. Ferré, G. Ghigo, P.-Å. Malmqvist, P. Neogrády, T. B. Pedersen, M. Pitoňák, M. Reiher, B. O. Roos, *et al.*, “Molcas 7 : the next generation,” *Journal of computational chemistry*, vol. 31, no. 1, pp. 224–247, 2010.
- [94] G. Karlström, R. Lindh, P.-Å. Malmqvist, B. O. Roos, U. Ryde, V. Veryazov, P.-O. Widmark, M. Cossi, B. Schimmelpfennig, P. Neogrady, *et al.*, “Molcas : a program package for computational chemistry,” *Computational Materials Science*, vol. 28, no. 2, pp. 222–239, 2003.
- [95] J. Hinze, “Mc-scf. i. the multi-configuration self-consistent-field method,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 59, no. 12, pp. 6424–6432, 1973.
- [96] K. Ruedenberg, L. Cheung, and S. Elbert, “Mcsf optimization through combined use of natural orbitals and the brillouin–levy–berthier theorem,” *International Journal of Quantum Chemistry*, vol. 16, no. 5, pp. 1069–1101, 1979.
- [97] B. O. Roos, P. Linse, P. E. Siegbahn, and M. R. Blomberg, “A simple method for the evaluation of the second-order-perturbation energy from external double-excitations with a casscf reference wavefunction,” *Chemical Physics*, vol. 66, no. 1-2, pp. 197–207, 1982.
- [98] K. Andersson, P.-Å. Malmqvist, and B. O. Roos, “Second-order perturbation theory with a complete active space self-consistent field reference function,” *The Journal of chemical physics*, vol. 96, no. 2, pp. 1218–1226, 1992.
- [99] J. Finley, P.-A. Malmqvist, B. O. Roos, and L. Serrano-Andrés, “The multi-state caspt2 method,” *Chemical physics letters*, vol. 288, no. 2, pp. 299–306, 1998.
- [100] R. A. Kendall, T. H. Dunning Jr, and R. J. Harrison, “Electron affinities of the first-row atoms revisited. systematic basis sets and wave functions,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 96, no. 9, pp. 6796–6806, 1992.
- [101] R. Lindh, A. Bernhardsson, and M. Schütz, “Force-constant weighted redundant coordinates in molecular geometry optimizations,” *Chemical physics letters*, vol. 303, no. 5, pp. 567–575, 1999.
- [102] H. M. Lee and K. S. Kim, “Structures and spectra of iodide–water clusters i-(h₂o)_n= 1–6 : An ab initio study,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 114, no. 10, pp. 4461–4471, 2001.
- [103] D. Majumdar, J. Kim, and K. S. Kim, “Charge transfer to solvent (ctts) energies of small x-(h₂o)_n= 1–4 (x= f, cl, br, i) clusters : Ab initio study,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 112, no. 1, pp. 101–105, 2000.
- [104] J. E. Combariza, N. R. Kestner, and J. Jortner, “Energy-structure relationships for microscopic solvation of anions in water clusters,” *The Journal of chemical physics*, vol. 100, no. 4, pp. 2851–2864, 1994.
- [105] J. M. Herbert and M. Head-Gordon, “Accuracy and limitations of second-order many-body perturbation theory for predicting vertical detachment energies of solvated-electron clusters,” *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 8, no. 1, pp. 68–78, 2006.
- [106] J. Schnitker and P. J. Rossky, “An electron–water pseudopotential for condensed phase simulation,” *The Journal of chemical physics*, vol. 86, no. 6, pp. 3462–3470, 1987.
- [107] R. E. Larsen, W. J. Glover, and B. J. Schwartz, “Comment on “an electron-water pseudopotential for condensed phase simulation”[j. chem. phys. 86, 3462 (1987)],” *The Journal of chemical physics*, vol. 131, no. 3, p. 037101, 2009.
- [108] L. Turi, M.-P. Gageot, N. Levy, and D. Borgis, “Analytical investigations of an electron–water molecule pseudopotential. i. exact calculations on a model system,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 114, no. 18, pp. 7805–7815, 2001.

- [109] L. Turi and D. Borgis, “Analytical investigations of an electron–water molecule pseudopotential. ii. development of a new pair potential and molecular dynamics simulations,” *The Journal of chemical physics*, vol. 117, no. 13, pp. 6186–6195, 2002.
- [110] L. D. Jacobson, C. F. Williams, and J. M. Herbert, “The static-exchange electron-water pseudopotential, in conjunction with a polarizable water model : A new hamiltonian for hydrated-electron simulations,” *The Journal of chemical physics*, vol. 130, no. 12, p. 124115, 2009.
- [111] L. Mones and L. Turi, “A new electron-methanol molecule pseudopotential and its application for the solvated electron in methanol,” *The Journal of chemical physics*, vol. 132, no. 15, p. 154507, 2010.
- [112] V. K. Voora, J. Ding, T. Sommerfeld, and K. D. Jordan, “A self-consistent polarization potential model for describing excess electrons interacting with water clusters,” *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 117, no. 16, pp. 4365–4370, 2012.
- [113] V. Ermoshin, A. Sobolewski, and W. Domcke, “Development of an effective single-electron model of the electronic structure of hydronium and hydronium–water clusters,” *Chemical physics letters*, vol. 356, no. 5, pp. 556–562, 2002.
- [114] W.-S. Sheu and P. J. Rossky, “The electronic dynamics of photoexcited aqueous iodide,” *Chemical physics letters*, vol. 202, no. 3-4, pp. 186–190, 1993.
- [115] A. Szabo and N. S. Ostlund, *Modern quantum chemistry : introduction to advanced electronic structure theory*. Courier Corporation, 2012.
- [116] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, and B. P. Flannery, “Numerical recipes in c : The art of scientific computing (; cambridge,” 1992.
- [117] R. Curik, F. Gianturco, and N. Sanna, “The separable representation of exchange in electron scattering from polyatomic targets,” *Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics*, vol. 33, no. 14, p. 2705, 2000.
- [118] M. E. Riley and D. G. Truhlar, “Approximations for the exchange potential in electron scattering,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 63, no. 5, pp. 2182–2191, 1975.
- [119] H. J. Berendsen, J. P. Postma, W. F. van Gunsteren, and J. Hermans, “Interaction models for water in relation to protein hydration,” in *Intermolecular forces*, pp. 331–342, Springer, 1981.
- [120] D. Julie, *Étude théorique et simulations de petites molécules de sodium excitées, immergées dans des matrices de gaz rare*. PhD thesis, Université de Caen, 2007.
- [121] Z. David, *Simulation des molécules de métaux alcalin M_2^+ immergées dans des agrégats de néon*. PhD thesis, Université de Caen, 2009.
- [122] T. D. Crawford, C. D. Sherrill, E. F. Valeev, J. T. Fermann, R. A. King, M. L. Leininger, S. T. Brown, C. L. Janssen, E. T. Seidl, J. P. Kenny, *et al.*, “Psi3 : An open-source ab initio electronic structure package,” *Journal of computational chemistry*, vol. 28, no. 9, pp. 1610–1616, 2007.
- [123] J. M. Turney, A. C. Simmonett, R. M. Parrish, E. G. Hohenstein, F. A. Evangelista, J. T. Fermann, B. J. Mintz, L. A. Burns, J. J. Wilke, M. L. Abrams, *et al.*, “Psi4 : an open-source ab initio electronic structure program,” *Wiley Interdisciplinary Reviews : Computational Molecular Science*, vol. 2, no. 4, pp. 556–565, 2012.
- [124] G. Karlström, “Dynamical damping based on energy minimization for use ab initio molecular orbital scf calculations,” *Chemical Physics Letters*, vol. 67, no. 2-3, pp. 348–350, 1979.
- [125] H. B. Schlegel and J. McDouall, “Do you have scf stability and convergence problems,” *Computational Advances in Organic Chemistry*, pp. 167–185, 1991.

- [126] T. H. Fischer and J. Almlof, "General methods for geometry and wave function optimization," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 96, no. 24, pp. 9768–9774, 1992.
- [127] M. Head-Gordon and J. A. Pople, "Optimization of wave function and geometry in the finite basis hartree-fock method," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 92, no. 11, pp. 3063–3069, 1988.
- [128] H. J. A. Jensen, P. Jørgensen, and H. Ågren, "Efficient optimization of large scale mcsf wave functions with a restricted step algorithm," *The Journal of chemical physics*, vol. 87, no. 1, pp. 451–466, 1987.
- [129] B. H. Lengsfeld III, "General second order mcsf theory : A density matrix directed algorithm," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 73, no. 1, pp. 382–390, 1980.
- [130] M. E. Hochstenbach and Y. Notay, "The jacobi–davidson method," *GAMM-Mitteilungen*, vol. 29, no. 2, pp. 368–382, 2006.
- [131] R. B. Morgan and D. S. Scott, "Generalizations of davidson’s method for computing eigenvalues of sparse symmetric matrices," *SIAM Journal on Scientific and Statistical Computing*, vol. 7, no. 3, pp. 817–825, 1986.
- [132] G. L. Sleijpen and H. A. Van der Vorst, "A jacobi–davidson iteration method for linear eigenvalue problems," *SIAM review*, vol. 42, no. 2, pp. 267–293, 2000.
- [133] G. L. Sleijpen and H. A. Van der Vorst, "The jacobi-davidson method for eigenvalue problems as an accelerated inexact newton scheme," in *IMACS Conference proceedings*, 2001.
- [134] W. Duch and J. Karwowski, "Symmetric group approach to configuration interaction methods," *Computer Physics Reports*, vol. 2, no. 3, pp. 93–170, 1985.
- [135] W. Duch, "Efficient method for computation of representation matrices of the unitary group generators," *International journal of quantum chemistry*, vol. 27, no. 1, pp. 59–70, 1985.
- [136] W. Duch, "From determinants to spin eigenfunctions—a simple algorithm," *International journal of quantum chemistry*, vol. 30, no. 6, pp. 799–807, 1986.
- [137] S. K. Reddy, S. C. Straight, P. Bajaj, C. Huy Pham, M. Riera, D. R. Moberg, M. A. Morales, C. Knight, A. W. Götz, and F. Paesani, "On the accuracy of the mb-pol many-body potential for water : Interaction energies, vibrational frequencies, and classical thermodynamic and dynamical properties from clusters to liquid water and ice," *The Journal of chemical physics*, vol. 145, no. 19, p. 194504, 2016.
- [138] W. Cencek, K. Szalewicz, C. Leforestier, R. Van Harreveld, and A. van der Avoird, "An accurate analytic representation of the water pair potential," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 10, no. 32, pp. 4716–4731, 2008.
- [139] P. Ren and J. W. Ponder, "Polarizable atomic multipole water model for molecular mechanics simulation," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 107, no. 24, pp. 5933–5947, 2003.
- [140] B. T. Thole, "Molecular polarizabilities calculated with a modified dipole interaction," *Chemical Physics*, vol. 59, no. 3, pp. 341–350, 1981.
- [141] P. T. Van Duijnen and M. Swart, "Molecular and atomic polarizabilities : Thole’s model revisited," *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 102, no. 14, pp. 2399–2407, 1998.
- [142] H. Partridge and D. W. Schwenke, "The determination of an accurate isotope dependent potential energy surface for water from extensive ab initio calculations and experimental data," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 106, no. 11, pp. 4618–4639, 1997.
- [143] E. A. Mason, "Transport properties of gases obeying a modified buckingham (exp-six) potential," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 22, no. 2, pp. 169–186, 1954.

- [144] Q. K. Timerghazin and G. H. Peslherbe, "Further insight into the relaxation dynamics of photoexcited $(\text{H}_2\text{O})_n$ clusters," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 125, no. 33, pp. 9904–9905, 2003.
- [145] D. Beeman, "Some multistep methods for use in molecular dynamics calculations," *Journal of computational Physics*, vol. 20, no. 2, pp. 130–139, 1976.
- [146] M. P. Allen and D. J. Tildesley, *Computer simulation of liquids*. Oxford university press, 1989, p.118-123.
- [147] J. Kim, I. Becker, O. Cheshnovsky, and M. A. Johnson, "Photoelectron spectroscopy of themissing'hydrated electron clusters $(\text{H}_2\text{O})_n$, $n = 3, 5, 8$ and 9 : Isomers and continuity with the dominant clusters $n = 6, 7$ and 11 ," *Chemical physics letters*, vol. 297, no. 1, pp. 90–96, 1998.
- [148] H. Saint-Martin, J. Hernández-Cobos, M. I. Bernal-Uruchurtu, I. Ortega-Blake, and H. J. Berendsen, "A mobile charge densities in harmonic oscillators (mcdho) molecular model for numerical simulations : the water–water interaction," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 113, no. 24, pp. 10899–10912, 2000.
- [149] I. S. Ufimtsev, A. G. Kalinichev, T. J. Martinez, and R. J. Kirkpatrick, "A charged ring model for classical oh-(aq) simulations," *Chemical physics letters*, vol. 442, no. 1, pp. 128–133, 2007.
- [150] L. E. McMurchie and E. R. Davidson, "One-and two-electron integrals over cartesian gaussian functions," *Journal of Computational Physics*, vol. 26, no. 2, pp. 218–231, 1978.



Simulation de fluorure et d'hydroxyde dans des agrégats d'eau : Vers la dynamique sur état excité en solution.

Résumé :

Nous étudions la dynamique d'anions hydroxyde et fluorure micro-solvatés dans un agrégat d'eau après photo-excitation. Du fait du coût numérique important des calculs *ab-initio* et de la faible transférabilité des potentiels modèles de la littérature, nous avons développé un nouveau modèle transférable permettant de décrire l'interaction d'un soluté quelconque avec une molécule d'eau. Nous avons également effectué une étude des propriétés statiques de $F^-(H_2O)_{n=1-7}$ et $OH^-(H_2O)_{n=1-7}$ qui sert de référence pour la paramétrisation du modèle et fournit une base à l'interprétation des calculs de dynamique. De cette étude, nous avons déduit le nombre de molécules d'eau nécessaires pour stabiliser le premier état excité de F^- et OH^- . Nous avons aussi déterminé l'impact de la base sur la description des états excités. Enfin, nous avons mis en évidence un motif géométrique favorable à la recombinaison géminée. L'étude de trajectoires sur le premier état singulet excité pour $F^-(H_2O)_{3,5}$ et $OH^-(H_2O)_{3,5}$ montre des différences de comportement entre le fluorure et l'hydroxyde. Pour F^- , l'électron est très diffus et se transfère en une centaine de femtosecondes à l'eau. Dans le cas de OH^- , à cause du dipôle du radical OH qui maintient l'électron, le transfert de charge ne s'effectue que lorsque le radical OH tourne vers l'agrégat d'eau. Cette différence de comportement entre OH^- et F^- offre une piste pour la compréhension du phénomène de recombinaison géminée rapide observé pour OH^- . Nous avons également étudié le spectre d'énergie de détachement vertical de l'électron pour des agrégats d'eau négativement chargés qui constituent l'un des produits finaux de la dynamique des anions photo-excités. Ces résultats ont été discutés et comparés à l'expérience. Nous avons ainsi pu faire correspondre des structures géométriques aux pics des spectres mesurés expérimentalement. Nous discutons aussi du rôle de l'énergie interne des agrégats sur l'allure des spectres via son impact sur l'évaporation de molécules d'eau.

Simulation of fluoride and hydroxide in water clusters : Towards the excited state dynamics in solution.

Abstract :

We study the dynamics of micro-solvated hydroxide and fluoride anions in water clusters after photo-excitation. Because *ab-initio* calculations are numerically expensive and model potentials from literature lack of transferability, we developed a transferable model, which allows us to describe the interaction between any solute and a water molecule. We have studied the statics properties of $F^-(H_2O)_{n=1-7}$ and $OH^-(H_2O)_{n=1-7}$. The results from this study serve as a basis for the parametrization of the model and for the interpretation of dynamics simulation. From this study, we deduced the number of water molecules needed to stabilize an excited state for F^- and OH^- . We investigated the impact of the basis on the description of the excited states. At last, we highlight a favorable motif for geminate recombination. Study of trajectories on the first excited singlet states of $F^-(H_2O)_{3,5}$ and $OH^-(H_2O)_{3,5}$ shows differences in the dynamics between OH^- and F^- . For F^- , the excess electron is very diffuse and transferred quickly to the water (~ 100 fs). For OH^- , because of the OH dipole, the excess electron remains bound to the neutral OH, until charge transfer takes place when OH rotate to the water cluster. This difference provides a way to understand the fast geminate recombination process observed for OH^- . We also studied vertical detachment spectra of the electron for negatively charged water clusters which are the final products of the anions dynamics on the first excited state. These results are compared to experience from literature. We associate isomers to the experimentally observed peaks. We discuss the effect of internal energy on the shape of the spectra through water molecules evaporation.

Mots-clé : Modélisation - Pseudopotentiel - Simulation - Dynamique moléculaire - Agrégat d'eau - État excité - Structure électronique - Post Hartree-Fock - Solvation - Anion - CTTS - Électron solvato

Discipline : Physique

