



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

**UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCEM**

# MEMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

**MASTER EN CHIMIE**

Spécialité : Chimie Théorique et Computationnelle

Par :

**Melle HEDDADJI Soulef**

Sur le thème

---

## Etude quanto-chimique de la formation de quelques complexes atmosphériques

---

Soutenu publiquement le 22 juin 2022 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mme BELLIFA Khadidja	Maître de Conférences A	Université de Tlemcen	Président
Mme BENCHOUK Wafaa	Maître de Conférences A	Université de Tlemcen	Examineur
Mr CHARIF Imad Eddine	Maître de Conférences A	Université de Tlemcen	Encadrant

*Année Universitaire : 2021 ~ 2022*

*Je dédie ce modeste travail*



*A mes très chers parents*

*A mes amies*

*A tous ceux qui me sont chers*

## Remerciement

*je tiens à remercier Dieu pour m'avoir donné le courage et la volonté d'achever le travail de ce mémoire.*

*Le travail présenté dans ce mémoire a été dirigé par Monsieur Imad Eddine. CHARIF Maitre de Conférences A au Département de Chimie Faculté des Sciences, Université A. Belkaïd de Tlemcen et il a été réalisé au Laboratoire de Recherche « Thermodynamique Appliquée et Modélisation Moléculaire LATA2M » domicilié à l'Université A. Belkaïd de Tlemcen*

*Je tiens à remercier très sincèrement monsieur Imad Eddine CHARIF pour l'encadrement de ce mémoire et de m'avoir guidé, ainsi pour ces précieux conseils, ses orientations et son aide à la réalisation de ce modeste travail.*

*Je tiens également à remercier tous les membres du jury pour leur participation à la l'examination de ce travail.*

*J'adresse mes sincères remerciements à madame BELLIFA KHADIDJA Maitre de Conférences A à l'université A. Belkaïd de Tlemcen, m'avoir fait l'honneur de présider le jury de ce mémoire.*

*Je remercie particulièrement madame BENCHOUK Wafaa. Maitre de Conférences A à l'université A. Belkaïd de Tlemcen avoir accepté d'examiner et évaluer ce travail.*

*Je tiens également à remercier toute l'équipe de formation du master CTC à l'Université Abou-Bekr Belkaïd de Tlemcen pour tous ses efforts, son soutien et ses orientations durant mes études.*

*Enfin, un vif remerciement à tous mes enseignants qui ont contribué à cette formation et à mes collègues au laboratoire de recherche « Thermodynamique Appliquée et Modélisation Moléculaire », à tous mes ami(e)s.*

# SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE.....	01
Bibliographie.....	04
CHAPITRE I : GENERALITES	07
I. Les couches de l'atmosphère terrestre.....	07
II. les noyaux de condensation des nuages (CCN).....	09
III. Contribution l'aide sulfurique (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) et d'd'autres composés chimiques.....	10
IV. la nucléation .....	11
V. Théorie de la nucléation.....	13
V.1. Différentes approches théoriques.....	14
Bibliographie du chapitre I.....	15
CHAPITRE II : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE	17
Article 1.....	17
Article 2 .....	21
Article 3.....	24
Article 4.....	27
Article 5.....	29
Bibliographie du chapitre II.....	31
CHAPITRE III: RESULTATS ET DISCUSSIONS.....	32
1. Aldéhydes directement impliqués dans la nucléation.....	32
2. Condensation aldol dans la nucléation.....	34
3. Hydratation des aldéhydes.....	37
4. Nucléation en présence d'eau.....	40
Bibliographie du chapitre III.....	42
CONCLUSION GENERALE .....	43

## LISTE DES ABREVIATIONS

<b>B3LYP</b>	Becke 3-Parameter Lee-Yang-Parr
<b>DFT</b>	Density Functional Theory
<b>NBO</b>	Natural Bond Orbital
<b>PM6</b>	Parametric Method 6
<b>PM7</b>	Parametric Method 7
<b>CCSD(T)</b>	Cluster Couplé simple, double et triple
<b>E(2)</b>	Energie de perturbation de deuxième ordre
<b>AS</b>	Acide sulfurique
<b>ASUC</b>	Acide succinique
<b>DIMA</b>	Diméthylamine
<b>NEDA</b>	Natural Energy Decomposition Analysis
<b>CT</b>	Tranfer Charge
<b>POL</b>	Polarisation
<b>ES</b>	Electrostatic

## Index des tableaux et des figures (chapitre 1 et 2)

<b>Tableau 1:</b> Données énergétiques de la formation des clusters calculées (uB97X-D/6-31++G(d,p)). Toutes les valeurs sont données en kcal mol <sup>-1</sup> .....	22
<b>Tableau 2:</b> Les énergies de liaison (BE), les changements des enthalpie ( $\Delta H$ ) et ( $\Delta G$ ) pour les complexes formés des amides, NH <sub>3</sub> , phénylamine, méthylamine, diméthylamine et de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> à 298,15 K et 1 atm (en kcal/mol).....	30
<b>Figure 1:</b> les couches de l'atmosphère terrestre.....	2
<b>Figure 2:</b> la nucléation.....	11
<b>Figure 3:</b> la barrière énergétique de la nucléation.....	13
<b>Figure 4:</b> les molécules donneurs/accepteurs engagées dans la formation des complexes avec NF <sub>3</sub> .....	18
<b>Figure 5:</b> Structure générale des cinq dimères étudiés des complexes NF <sub>3</sub> niveau de calcul M05-2x/6-311++G(d,p) .....	19
<b>Figure 6:</b> Structure générale des quatre trimères étudiés NF <sub>3</sub> au niveau M05-2x/ 6-311++G(d,p) .....	19
<b>Figure 7:</b> les complexes atmosphériques formés avec l'acide sulfuriques	22
<b>Figure 8:</b> clusters formés d'acide sulfurique et d'ammoniaque ou de diméthylamine.....	24
<b>Figure 9:</b> les clusters moléculaires étudiés contenant de l'acide sulfurique, des bases, des composés organiques oxydés et de l'eau.....	26
<b>Figure 10:</b> Corrélation les énergies de liaison calculées ( $\Delta E$ en kcal/mol) par les méthodes PM6, PM7, B97-3c et PBEh-3c avec les résultats DLPNOCCSD( T)/ aug-cc-pVTZ.. .....	27
<b>Figure 11:</b> quelques complexes atmosphériques étudiés.....	29

## Index des tableaux et des figures (chapitre 3)

<b>Tableau 1:</b> Énergies libres de formation de Gibbs ( $\Delta G$ ) pour les clusters formés d'acide sulfurique, autres candidats courants à la nucléation et des aldéhydes .....	34
<b>Tableau 2:</b> Énergies libres de formation de Gibbs ( $\Delta G$ ) pour les clusters formés d'acide sulfurique et produits de la condensation aldol.....	35
<b>Tableau 3:</b> Énergies libres de formation de Gibbs ( $\Delta G$ ) pour les clusters formés d'acide sulfurique, des hydrates d'aldéhydes.....	38
<b>Tableau 4:</b> Énergies libres de formation de Gibbs ( $\Delta G$ ) pour les clusters formés d'acide sulfurique, produits de condensation aldol et hydrate d'aldéhydes.....	40
<b>Figure 1:</b> les complexes formés à partir d'aldéhydes et autres candidats à la nucléation.....	34
<b>Figure 2:</b> les complexes formés à partir les clusters formés d'acide sulfurique et produits de la condensation alodol.....	36
<b>Figure 3:</b> les clusters formés à partir d'acide sulfurique et des hydrates d'aldéhydes .....	39
<b>Figure 4:</b> les clusters formés d'acide sulfurique, produits de condensation aldol et les hydrate d'aldéhydes.....	41

## ***INTRODUCTION GENERALE***

La formation de nouvelles particules est l'une des principales sources des aérosols, qui ont reçu beaucoup d'attention car ils peuvent avoir une influence significative sur le climat et la santé humaine [1–3]. La formation atmosphérique de nouvelles particules est un processus complexe, initié par le regroupement de molécules en phase gazeuse via fortes interactions intermoléculaires telles que les liaisons hydrogène ou coulombiennes. Des clusters fortement liés peuvent grandissent ainsi et atteignent une taille critique où ils se stabilisent contre l'évaporation de leurs propres constituants. La distribution de taille des particules à l'échelle nanométrique et les concentrations des diverses espèces participant dans la nucléation peut être directement détectée dans l'atmosphère. Cependant, le mécanisme sous-jacent de la de nouvelle des particules reste mal comprise, en particulier pour la nucléation produisant des particules avec un diamètre de mobilité de moins de 2 nm [4]. L'acide sulfurique (AS) représente un facteur principal de nucléation de particules atmosphériques. Cependant, les mesures atmosphériques suggèrent que seulement une ou deux molécules d'acide sulfurique sont présentes dans le noyau critique.

Les méthodes de la chimie quantique sont utilisés pour caractériser le noyau critique formé par un ou deux molécules d'acides sulfuriques et ces espèces issues de déchets organiques. Les calculs quantiques prédits que les clusters ne contenant que de l'acide sulfurique doivent être stabilisé avec des amines ou de l'ammoniac [5–9]. Bien que l'acide, l'eau et les composés simples, y compris l'ammoniac et les amines pilotent les premières étapes de la formation des particules atmosphériques [1,10,11]. Les composés organiques, considérés comme d'autres candidats à la nucléation, jouent un rôle important dans la formation des particules atmosphériques. Les composés organiques dominant probablement les premières étapes de croissance des particules de diamètre proche de 1nm, qui sont stabilisés par l'acide sulfurique [12].

Les aldéhydes atmosphériques proviennent d'origine anthropique et sources biogéniques et la dégradation photochimique des composés organiques volatils [13]. dans une solution acide, les composés carbonylés peut participer à diverses réactions, telles que l'hydratation, la polymérisation, condensation aldol [14,15]. L'oxydation atmosphérique des aldéhydes par les radicaux OH et d'autres oxydants peuvent former des groupes carboxyliques acides à s'engager dans la formation d'aérosols [16–18]. Ces réactions en solution aqueuse, les produits d'hydratation des aldéhydes, la polymérisation et la condensation d'aldol peuvent contribuer à la croissance des particules dans l'atmosphère [1,19,21].

En comparaison avec les carbonyles simples, les  $\alpha$ -dicarbonyles tels que le glyoxal et le méthylglyoxal sont significativement plus réactifs dans le processus de la nucléation des particules par réaction d'hydratation ou condensation aldol [1]. Le formaldéhyde (HCHO), acétaldéhyde (CH<sub>3</sub>CHO) et glyoxal (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) sont les aldéhydes les plus courants dans les nuages et l'eau de brouillard [22–27]. Des études théoriques antérieures ont montré que l'hydratation et la polymérisation du formaldéhyde et de l'acétaldéhyde ne sont pas thermodynamiquement favorable dans les conditions atmosphériques. Cependant, il est possible que le formaldéhyde et l'acétaldéhyde subir une condensation aldolique. Le glyoxal a tendance à participer aux réactions d'hydratation et de polymérisation [28,29]. En outre, l'acide sulfurique et l'acide organique peuvent servir de catalyseurs efficaces pour promouvoir l'hydratation du formaldéhyde et de l'acétaldéhyde [30].

L'objectif de ce travail, est l'étude de l'interaction moléculaire entre l'acide sulfurique et quelques aldéhydes et leurs dérivés (formaldéhyde, acétaldéhyde, glyoxal et leurs hydrates) afin de bien comprendre leurs rôles dans les premières étapes de la nucléation des particules dans l'atmosphère. Les calculs de la chimie quantique ont été effectués pour étudier la l'interaction des liaisons hydrogène et l'énergie libre de Gibbs de formation ( $\Delta G$ ) des clusters constitués de l'acide sulfurique et les aldéhydes ainsi que leurs produits dérivés des réactions atmosphériques. Des calculs de la densité la théorie fonctionnelle (DFT) ont été effectués au niveau B3LYP/6-311+G(d,p). Les interactions des liaisons hydrogène sont analysées par la méthode NBO (Natural Bond Orbital), de plus, nous envisageons d'analyser l'effet de l'eau sur la formation des clusters.

Nous avons suivi une procédure numérique similaire à celle utilisée dans études précédentes [31-33], qui implique une optimisation préliminaire des clusters moléculaires à un niveau semi-empirique, suivi de optimisations DFT ultérieures effectuées sur les structures sélectionnées. Les résultats obtenus présentent l'impact des aldéhydes sur la formation des clusters de pré-nucléation formés d'acide sulfurique.

Ce manuscrit est présenté en trois chapitres :

- ✓ Dans le premier chapitre nous présentons des généralités sur l'atmosphère, les couches atmosphériques, la nucléation, les complexes atmosphériques et leur formation.
- ✓ Dans le deuxième chapitre nous avons présenté une synthèse bibliographique de quelques études qui utilisent les méthodes de chimie quantique dans la formation des complexes atmosphériques
- ✓ Le troisième chapitre est consacré pour l'interprétation des résultats de l'énergie libre de formation de Gibbs ( $\Delta G$ ) des clusters sélectionnés ainsi que leur stabilité. Les liaisons hydrogène seront examiner par le calcul des énergies de stabilisation donneur-accepteur en utilisant la méthode NBO.

**Bibliographie**

- 1 R. Zhang, A. Khalizov, L. Wang, M. Hu and W. Xu, *Chem.Rev.*, 2012, 112, 1957–2011.
- 2 R. Zhang, I. Suh, J. Zhao, D. Zhang, E. C. Fortner, X. Tie, L. T. Molina and M. J. Molina, *Science*, 2004, 304, 1487–1490.
- 3 R. Zhang, *Science*, 2010, 328, 1366–1367.
- 4 M. Kulmala, J. Kontkanen, H. Junninen, K. Lehtipalo, H. E. Manninen, T. Nieminen, T. Petaäja, M. Sipilä, S. Schobesberger, P. Rantala, A. Franchin, T. Jokinen, E. Jaärvinen, M. Aäijaäla, J. Kangasluoma, J. Hakala, P. P. Aalto, P. Paasonen, J. Mikkilä, J. Vanhanen, J. Aalto, H. Hakola, U. Makkonen, T. Ruuskanen, R. L. Mauldin III, J. Duplissy, H. Vehkämäki, J. Baäck, A. Kortelainen, I. Riipinen, T. Kurteä, M. V. Johnston, J. N. Smith, M. Ehn, T. F. Mentel, K. E. J. Lehtinen, A. Laaksonen, V. Kerminen and D. R. Worsnop, *Science*, 2013, 339, 943–946.
- 5 P. H. McMurry, M. A. Fink, H. Sakurai and J. B. Nowak, *J. Geophys. Res.*, 2005, 110, 2935–2948.
- 6 T. Kurteä, V. Loukonen, H. Vehkämäki and M. Kulmala, *Atmos. Chem. Phys.*, 2008, 8, 7455–7476.
- 7 J. Kirkby, J. Curtius, J. Almeida, E. Dunne, J. Duplissy, S. Ehrhart, A. Franchin, S. Gagneä, L. Ickes, A. Kuärten, A. Kupc, A. Metzger, F. Riccobono, L. Rondo, S. Schobesberger, G. Tsagkogeorgas, D. Wimmer, A. Amorim, F. Bianchi, M. Breitenlechner, A. David, J. Dommen, A. Downard, M. Ehn, R. C. Flagan, S. Haider, A. Hansel, D. Hauser, W. Jud, H. Junninen, F. Kreissl, A. Kvashin, A. Laaksonen, K. Lehtipalo, J. Lima, E. R. Lovejoy, V. Makhmutov, S. Mathot, J. Mikkilä, P. Minginette, S. Mogo, T. Nieminen, A. Onnela, P. Pereira, T. Petaäja, R. Schnitzhofer, J. H. Seinfeld, M. Sipilä, Y. Stozhkov, F. Stratmann, A. Tomeä, J. Vanhanen, Y. Viisanen, A. Vrtala, P. E. Wagner, H. Walther, E. Weingartner, H. Wex, P. M. Winkler, K. S. Carslaw, D. R. Worsnop, U. Baltensperger and M. Kulmala, *Nature*, 2011, 476, 429–433.
- 8 V. Loukonen, T. Kurteä, I. K. Ortega, H. Vehkamäki, A. A. H. Padua, K. Sellegri and M. Kulmala, *Atmos. Chem. Phys.*, 2010, 10, 4961–4974.
- 9 P. Paasonen, T. Olenius, O. Kupiainen and T. Kurten, *Atmos. Chem. Phys.*, 2012, 12, 11485–11537.
- 10 I. Riipinen, J. R. Pierce, T. Yli-Juuti, T. Nieminen, S. Häkkinen, M. Ehn, H. Junninen, K. Lehtipalo, T. Petaäja, J. Slowik, R. Chang, N. C. Shantz, J. Abbatt, W. R. Leitch, V.-M.

- Kerminen, D. R. Worsnop, S. N. Pandis, N. M. Donahue and M. Kulmala, *Atmos. Chem. Phys.*, 2011, 11, 3865–3878.
- 11 C. Kuang, I. Riipinen, S. L. Sihto and M. Kulmala, *Atmos. Chem. Phys.*, 2010, 10, 8469–8480.
- 12 I. Riipinen, T. Ylijuuti, J. R. Pierce, T. Peta<sup>ä</sup>ja<sup>ä</sup>, D. R. Worsnop, M. Kulmala and N. M. Donahue, *Nat. Geosci.*, 2012, 5, 453–458.
- 13 J. H. Seinfeld and S. N. Pandis, *Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change*, 2nd edn, John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, 2006.
- 14 D. Barton and W. D. Ollis, *Comprehensive organic chemistry: the synthesis and reactions of organic compounds*, 1st edn, Pergamon Press, Oxford, New York, 1979.
- 15 F. A. Carey and R. J. Sundberg, *Advanced organic chemistry*, 4th edn, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 2000.
- 16 B. Ervens, B. J. Turpin and R. J. Weber, *Atmos. Chem. Phys.*, 2011, 11, 11069–11102.
- 17 A. G. Carlton, B. J. Turpin, K. E. Altieri, S. Seitzinger, A. Reff, H.-J. Lim and B. Ervens, *Atmos. Environ.*, 2007, 41, 7588–7602.
- 18 M. J. Perri, S. Seitzinger and B. J. Turpin, *Atmos. Environ.*, 2009, 43, 1487–1497.
- 19 M. Jang and R. M. Kamens, *Environ. Sci. Technol.*, 2001, 35, 4758–4766.
- 20 L. N. Hawkins, M. J. Baril, N. Sedehi, M. M. Galloway, D. O. D. Haan, G. P. Schill and M. A. Tolbert, *Environ. Sci. Technol.*, 2014, 48, 2273–2280.
- 21 B. Nozie<sup>re</sup>, P. Dziejdzic and A. Co<sup>rdova</sup>, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010, 12, 3864–3872.
- 22 K. Matsumoto, S. Kawai and M. Igawa, *Atmos. Environ.*, 2005, 39, 7321–7329.
- 23 M. Igawa, J. W. Munger and M. R. Hoffmann, *Environ. Sci. Technol.*, 1989, 23, 556–561.
- 24 J. W. Munger, D. J. Jacob, B. C. Daube, L. W. Horowitz, W. C. Keene and B. G. Heikes, *J. Geophys. Res.*, 1995, 100, 9325–9333.
- 25 J. L. Collett Jr., B. C. Daube, D. Gunz and M. R. Hoffmann, *Atmos. Environ.*, 1990, 24, 1741–1757.
- 26 D. V. Pinxteren, A. Plewka, D. Hofmann, K. Muller, H. Kramberger, B. Svrčina, K. Bachmann, W. Jaeschke, S. Meters and J. L. Collett Jr., *Atmos. Environ.*, 2005, 39, 4305–4320.
- 27 S. Steinberg and I. R. Kaplan, *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 1984, 18, 253–266.

28 K. C. Barsanti and J. F. Pankow, *Atmos. Environ.*, 2004, 38, 4371–4382.

29 K. C. Barsanti and J. F. Pankow, *Atmos. Environ.*, 2005, 39, 6597–6607.

30 H. A. Rypkema, A. Sinha and J. S. Francisco, *J. Phys. Chem. A*, 2015, 119, 4581–4588.

31 J. Elm, M. Fard, M. Bilde and K. V. Mikkelsen, *J. Phys. Chem. A*, 2013, 117, 12990–12997.

32 J. Elm, N. Myllys, T. Olenius, R. Halonen, T. Kurt'en and H. Vehkamäki, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2017, 19, 4877–4886.

33 J. Elm, *ACS Omega*, 2019, 4, 10965–10974.

## ***CHAPITRE I : GENERALITES***

L'atmosphère fait partie de l'environnement avec lequel l'organisme humain est perpétuellement confronté au maintien de l'équilibre des fonctions de sa vie. L'atmosphère est, au sens large, une couche gazeuse qui enveloppe certains astres, la terre ainsi que d'autres planètes. Elle est indispensable à la vie et elle nous protège en absorbant les rayonnements solaires ultraviolets, et en réduisant les écarts de température entre le jour et la nuit. L'air se compose très majoritairement de diazote, de dioxygène et d'autres gaz. D'autres particules en suspension excitent dans l'air de diverses origines: biogénique (produit naturellement par le sol ou les végétaux) ou anthropique (produits par l'activité humaine) ou peuvent être des polluants atmosphériques.

### **I. Les couches de l'atmosphère terrestre**

#### **1/la troposphère**

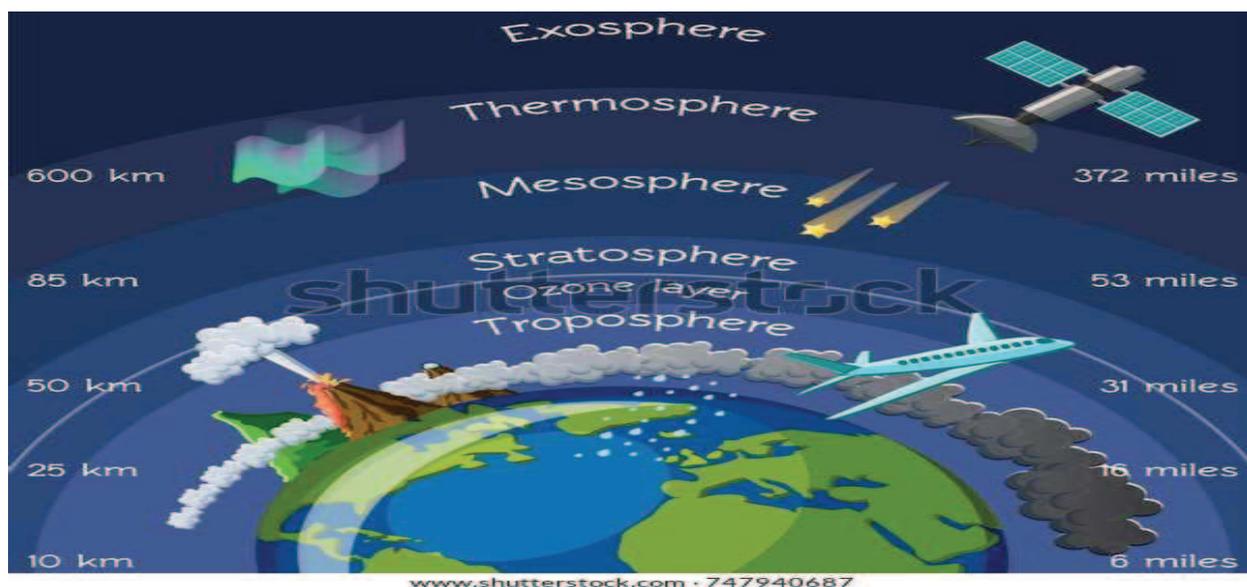
La troposphère est la couche dans laquelle nous vivons contenant tout l'air que nous respirons est principalement un mélange de seulement de deux gaz. L'azote domine 78% de la troposphère ensuite, l'oxygène occupe 21%. Pour les 1% restants, c'est principalement de l'argon, du dioxyde de carbone et d'autres gaz à l'état de traces qui entourent la terre.

#### **2/stratosphère**

C'est la deuxième couche, il est situé au-dessus de la couche troposphère et au-dessous de la mésosphère. Selon la température qu'il possède, il est accumulé en couches chaudes et plus froides car elles sont plus proches de la terre. C'est une région où de nombreuses interactions importantes ont lieu entre les différents processus radioactifs, dynamiques et chimiques qui ont lieu dans l'atmosphère. Principaux composés que nous trouvons dans la stratosphère sont: les oxydes d'azote, *l'acide nitrique*, l'acide sulfurique, les silicates, l'ozone et les halogènes.

#### **3/la mésosphère**

C'est la couche atmosphérique la plus froide entourant la terre. Elle devienne suffisamment froide pour geler la vapeur d'eau de son atmosphère en nuages de glace. (températures d'environ -85 °C)



**Figure 1:** couches de l'atmosphère terrestre

#### 4/ la thermosphère

C'est une couche de l'atmosphère terrestre qui se trouve directement au-dessus de la mésosphère et au-dessous de l'exosphère. Il s'étend d'environ 90 km (entre 500 et 1 000 km au-dessus de notre planète). Les températures grimpent brusquement dans la thermosphère inférieure (en dessous de 200 à 300 km d'altitude), puis se stabilisent et restent assez stables avec l'altitude croissante au-dessus de cette hauteur. L'activité solaire influence fortement la température dans la thermosphère. La densité de l'air est si faible dans cette couche où des gaz constitués de différents types d'atomes et de molécules sont complètement mélangés par la turbulence dans l'atmosphère. Les photons énergétiques ultraviolets et X du soleil brisent également les molécules de la thermosphère. Dans la thermosphère supérieure, l'oxygène atomique (O), l'azote atomique (N) et l'hélium (He) sont les principaux composants de l'air.

#### 5/ la L'exosphère

C'est la cinquième et la plus externe couche de l'atmosphère terrestre, située au-dessus de la thermosphère à une altitude de 500-1000 km et s'étendant à 10 000 km. C'est la couche atmosphérique où toutes les propriétés restantes de l'atmosphère terrestre se transforment dans l'espace.

## **II. les noyaux de condensation des nuages (CCN)**

Lorsqu'un nuage se forme dans l'atmosphère, les molécules d'eau se condensent. Dans les processus de formation des nuages, généralement, une particule d'air monte et, par conséquent, la température baisse et l'humidité relative augmente en raison de l'expansion de la parcelle aérienne. Dès l'humidité relative atteint 100 %, des gouttelettes minuscules de nuage commencent à se former. Les molécules d'eau qui se condensent ne forment pas de nouvelles gouttelettes mais l'eau se condense toujours sur des particules déjà existantes. C'est parce qu'il est énergétiquement plus favorable pour que les molécules d'eau se condensent sur des surfaces de particules préexistantes, plutôt que formant de nouvelles particules par elles-mêmes en raison de l'énergie de surface impliquée. Ces particules sur lesquelles les condensats d'eau sont appelés les noyaux de condensation des nuages (CCN). Une grande partie de toutes les particules qui flottent dans l'atmosphère peuvent agir comme des noyaux de condensation des nuages déjà à très petites sursaturations. Si une particule peut agir comme un nuage noyaux de condensation est déterminée principalement par sa taille (plus il est gros, plus il est facile activation à de très petites sursaturations) et dans une certaine mesure par sa chimie et sa morphologie [1].

Cependant, dans la troposphère, il y a toujours suffisamment de particules autour qui peuvent agir comme des noyaux de condensation des nuages afin que les nuages ne se forment jamais dans l'atmosphère via la formation de nouvelles gouttelettes d'eau pure. Il faudrait une sursaturation correspondant à plusieurs centaines de pour cent de l'humidité pour que de nouvelles gouttelettes d'eau se forment dans l'atmosphère [2]. Il est maintenant bien connu que la formation de nouvelles particules se produit fréquemment dans le l'atmosphère et une bonne partie de toutes les particules présentes se sont formées par nucléation. La formation de nouvelles particules a été observée dans de nombreux endroits avec des conditions climatologiques très différentes, comme les forêts boréales [3], les zones côtières [4, 5], les zones urbaines [6] ou la troposphère libre [7–10]. À certains de ces endroits, des événements distincts de nucléation de particules peuvent être observés presque tous les jour [4,11,12].

### **III. Contribution l'aide sulfurique ( $H_2SO_4$ ) et d'autres composés chimiques**

Les processus les plus importants qui peuvent provoquer une sursaturation des substances dans l'atmosphère sont des processus photochimiques. Dans ce cas, une substance hautement volatile est convertie dans la phase gazeuse en une substance moins volatile, généralement plus oxydée. Par exemple, le dioxyde de soufre ( $SO_2$ ) est oxydé par réaction avec le radical hydroxyle (OH) formant de l'acide sulfurique gazeux ( $H_2SO_4$ ). L'acide sulfurique a une faible pression de vapeur et il est donc facilement sursaturé dans la phase gazeuse.

Une troisième substance, comme l'ammoniac  $NH_3$ [13,14] ou l'acide organique [15] peut encore améliorer la nucléation de  $H_2SO_4$  et  $H_2O$ , s'il est présent. Dans ce cas, le mécanisme de nucléation serait appelé nucléation homogène ternaire. Parce que l'aérosol influe le climat directement [16] et indirectement via un processus de la formation des nuages [17], ainsi qu'en raison des effets néfastes sur la santé des particules ultrafines [18, 19], il est très important de mieux comprendre les processus de nucléation et d'inclure ces processus dans les modèles climatiques et chimiques mondiaux. [2,20,21].

Les principaux acides censés contribuer aux dépôts acides dans la troposphère sont les acides sulfuriques et les acides nitriques, formés par l'oxydation à l'air de  $SO_2$  et les oxydes d'azote, respectivement. Cependant, on reconnaît de plus en plus que les acides organiques peut contribuer de manière significative à l'acidité totale et peuvent représenter les principales espèces acides même en milieu urbain pollué. De plus, puisque l'acide nitreux HONO se forme chaque fois que du  $NO_2$  et de l'eau sont présentes, sa contribution à la l'acidité totale, notamment aux ambiances intérieures, est devenu un sujet d'intérêt et de préoccupation.

Par exemple, le rapport de  $H_2SO_4$  :  $HNO_3$  est généralement de 2: 1 sur la côte Est des états-Unis, où il existe d'importantes sources de  $SO_2$ , mais environ 1:2 sur la côte Ouest, où les émissions  $NO_x$  prédominent. La contribution de HONO n'a pas été bien établi, en partie parce qu'il est difficile à mesurer de manière précise et spécifique de sorte que la base de données sur son concentration est quelque peu limitée. C'est seulement récemment que la contribution potentielle des acides organiques a également été reconnue.

#### IV. la nucléation

L'apparition de nouvelles particules est généralement détectée comme un événement dit nucléation. La figure 2 montre un événement de nucléation tel qu'il est fréquemment observé à une station de mesure située dans une forêt boréale en Finlande. La figure montre un tracé de la distribution de taille de la particule mesurée en fonction du temps. Bien qu'il n'existe pratiquement aucune particule plus petite que 10 nm la plupart du temps, soudainement en fin de matinée de nombreuses particules de 3 à 10 nm sont détectées. Au cours de la journée, ces particules se développent par condensation d'autres gaz condensables, la coagulation entre les particules et la population des particules de plus petites tailles.

Les particules d'une taille de 3 à 10 nm sont produites par nucléation de particules de la phase gazeuse. Ces particules sont trop petites pour être des particules primaires et elles doivent avoir formé lorsque ces petites particules entrent en collision en quelques heures avec des particules plus grosses et sont donc perdues. Les événements typiques de nucléation produisent environ des concentrations de quelques mille particules fraîchement formées par centimètre cube sont généralement détectées après une nucléation [22]. La vitesse de croissance des particules après nucléation est de l'ordre de  $1 \text{ nm h}^{-1}$  [22].

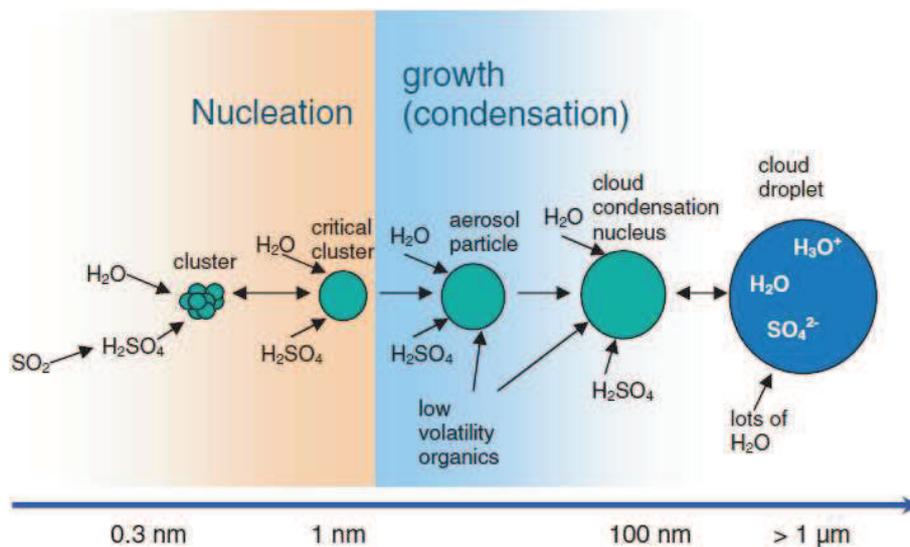


Figure 2: nucléation

Dans la plupart des cas, la nucléation a lieu pendant la journée, préférentiellement en fin de matinée parce que des processus photolytiques comme la formation de OH sont impliqués dans l'apparition des gaz précurseurs qui forment les nouvelles particules.

Un schéma de la formation de nouvelles particules à partir d'acide sulfurique et de vapeur d'eau est illustré à la figure 2. Pour les événements de nucléation observés dans les forêts boréales, il a été constaté que la concentration d'acide sulfurique est généralement trop faible (généralement  $10^6$ – $10^7$  molécules  $\text{cm}^{-3}$ ) [23]. Une fois la particule est formée (thermodynamiquement stable), d'autres substances telles que les composés organiques oxydés condensables participent à la croissance des particules nouvellement formées et contribuent à la plus grande fraction massique des particules.

Par conséquent, la formation de nouvelles particules atmosphériques est souvent divisée en processus en deux étapes: la première, la nucléation elle-même où les clusters surmontent la barrière de nucléation, et ensuite la croissance ultérieure de ces clusters. Pour les événements de nucléation qui se produisent dans la forêt boréale, il a été montré, par exemple, que les produits d'oxydation des terpènes à partir de substances tels que l'alpha-pinène, le bêta-pinène ou le limonène jouent un rôle important dans la croissance observée de particules après nucléation. Les terpènes sont émis par les arbres en quantités assez importantes. Outre l'acide sulfurique, les oxydes d'iode, en particulier l'OIO, peuvent également produire des particules d'aérosol dans l'atmosphère. Les composés d'iode sont émis dans l'atmosphère par les macro algues pendant la marée basse et des explosions massives de nucléation se produisent dans certaines zones côtières telles que la côte ouest d'Irlande de manière quasi quotidienne [4, 5, 24].

La nucléation dépend de manière non linéaire de nombreux paramètres, tels que la concentration du précurseur gazeux, la température et la surface de l'aérosol préexistant. Par conséquent une description théorique complète et traitement de la nucléation des aérosols par les modèles de chimie globale restent très difficiles.[25, 26].

## V. Théorie de la nucléation

Comment décrire thermodynamiquement la formation des particules d'aérosols ? La théorie de la nucléation classique décrivant la formation des aérosols constitue toujours la base de l'interprétation thermodynamique des processus de nucléation des aérosols. L'énergie libre de Gibbs  $G$  est étudiée pour caractériser le processus de nucléation atmosphérique car les variables naturelles la pression et la température peuvent facilement être mesurée. Pour une pression et une température fixes, un système thermodynamique fermé conduira vers un état dans lequel  $G$  est minimal.

Pour une seule substance la thermodynamique de la nucléation est alors donnée par l'enthalpie libre de formation [2] :

$$\Delta G = -\frac{4}{3}\pi R_p^3 \frac{kT}{v_l} \ln S + 4\pi R_p^2 \sigma.$$

Cette équation donne la variation de l'énergie libre  $G$  en fonction du rayon  $R_p$  de nucléation de la particule.  $S$  est le rapport de saturation,  $S = p_A/p_A^\infty$ ,  $k$  est la constante de Boltzmann,  $T$  est la température,  $v_l$  est le volume occupé par molécule et  $\sigma$  est la tension superficielle de la substance  $A$ .

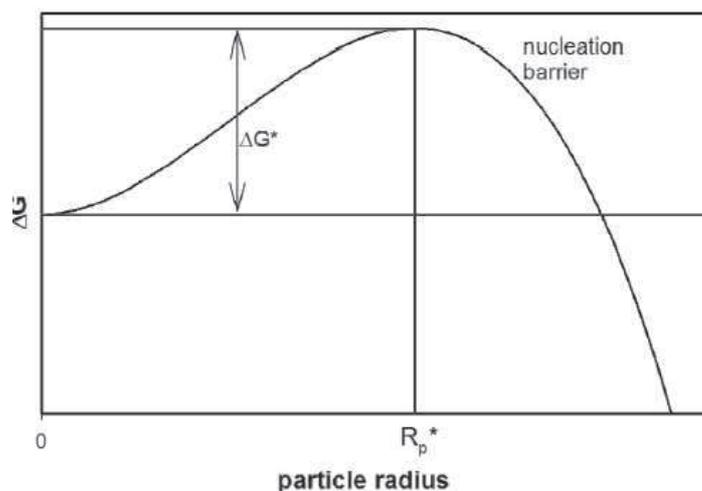


Figure 3: barrière énergétique de la nucléation

Une condition préalable pour que la nucléation ait lieu est que les substances en nucléation doivent être sursaturées en phase gazeuse. Mais la sursaturation seule ne suffit pas, elle doit être fortement sursaturée de telle façon la barrière de la nucléation (figure 3) peut être surmontée et d'autre part les molécules de nucléation doivent se regrouper plus rapidement qu'elles ne sont perdues. Apparemment, cette condition n'est atteinte qu'occasionnellement et seulement pour quelques substances.

### **V.1. Différentes approches théoriques**

De nombreuses investigations ont été menées pour étudier ces processus de formation de particules [22]. Des progrès significatifs ont été réalisés dans la compréhension des processus physiques qui se déroulent lors de la nucléation des particules atmosphériques ainsi qu'en ce qui concerne les substances chimiques impliquées dans la nucléation et la croissance subséquente des particules. Différentes approches théoriques ont été réalisées pour décrire le processus de nucléation et une variété d'efforts de modélisation ont été effectués pour comprendre la nucléation, allant du niveau microphysique jusqu'à l'inclusion de la nucléation dans la chimie globale et les modèles climatiques.

Néanmoins, le processus de nucléation des particules en lui-même, et la formation des complexes (clusters) par les molécules dans l'atmosphère reste difficile à étudier expérimentalement, car il n'y a pratiquement pas d'instruments disponibles pour mesurer et caractériser ces clusters moléculaires aux conditions atmosphériques, et de nombreuses questions restent ouvertes sur le mécanisme de nucléation et les substances chimiques engagées.

L'énergie libre de formation des clusters peut être déterminée à partir des propriétés macroscopiques, telle que la tension superficielle. À partir des théories cinétiques le taux de nucléation est donné par le calcul des constantes de réaction liées à la croissance et à la décomposition des embryons. D'autres approches théoriques telle que la dynamique moléculaire, la méthode de Monte Carlo et la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT offre un moyen pour déterminer la structure et la stabilité des complexes atmosphériques ainsi que leur énergie libre de formation.

**Bibliographie:**

1. U. Dusek, G.P. Frank, L. Hildebrandt, J. Curtius, J. Schneider, S. Walter, D. Chand, F. Drewnick, S. Hings, D. Jung, S. Borrmann, M.O. Andreae, *Science* 312, 1375 (2006)
2. J.H. Seinfeld, S.N. Pandis, *Atmospheric Chemistry and Physics – From Air Pollution to Climate Change* (New York: John Wiley and Sons, Inc., 1998)
3. J.M. Makela, P. Aalto, V. Jokinen, T. Pohja, A. Nissinen, S. Palmroth, T. Markkanen, K. Seitsonen, H. Lihavainen, M. Kulmala, *Geophys. Res. Lett.* 24, 1219 (1997)
4. C.D. O’Dowd, T. Hoffmann, *Environ. Chem.* 2, 245 (2005)
5. C.D. O’Dowd, J.L. Jimenez, R. Bahreini, R.C. Flagan, J.H. Seinfeld, K. Hameri, L. Pirjola, M. Kulmala, S.G. Jennings, T. Hoffmann, *Nature* 417, 632 (2002)
6. P.H. McMurry, F.L. Eisele, *J. Geophys. Res. Atmos.* 110, D22S01 (2005)
7. S.H. Lee, J.M. Reeves, J.C. Wilson, D.E. Hunton, A.A. Viggiano, T.M. Miller, J.O. Ballenthin, L.R. Lait, *Science* 301, 1886 (2003)
8. C.A. Brock, P. Hamill, J.C. Wilson, H.H. Jonsson, K.R. Chan, *Science* 270, 1650 (1995)
9. M. de Reus, J. Strom, J. Curtius, L. Pirjola, E. Vignati, F. Arnold, H.C. Hansson, M. Kulmala, J. Lelieveld, F. Raes, *J. Geophys. Res. Atmos.* 105, 24751 (2000)
10. R.J. Weber, P.H. McMurry, R.L. Mauldin, D.J. Tanner, F.L. Eisele, A.D. Clarke, V.N. Kapustin, *Geophys. Res. Lett.* 26, 307 (1999)
11. T. Suni, et al., *Atmos. Chem. Phys.* 8, 129 (2008)
12. L. Laakso, et al., *Atmos. Chem. Phys.* 8, 4823 (2008)
13. S.M. Ball, D.R. Hanson, F.L. Eisele, P.H. McMurry, *J. Geophys. Res. Atmos.* 104, 23709 (1999)
14. J. Merikanto, I. Napari, H. Vehkamäki, T. Anttila, M. Kulmala, *J. Geophys. Res. Atmos.* 112, (2007)
15. R.Y. Zhang, I. Suh, J. Zhao, D. Zhang, E.C. Fortner, X.X. Tie, L.T. Molina, M.J. Molina, *Science* 304, 1487 (2004)
16. H. Yu, et al., *Atmos. Chem. Phys.* 6, 613 (2006)
17. U. Lohmann, J. Feichter, *Atmos. Chem. Phys.* 5, 715 (2005)
18. A. Ibaldo-Mulli, H.E. Wichmann, W. Kreyling, A. Peters, *J. Aerosol Medicine-Deposition Clearance Effects Lung* 15, 189 (2002)
19. C.A. Pope, R.T. Burnett, M.J. Thun, E.E. Calle, D. Krewski, K. Ito, G.D. Thurston, *Jama-J. Amer. Med. Ass.* 287, 1132 (2002).
20. J. Curtius, *Comptes Rendus Phys.* 7, 1027 (2006)

21. A. Laaksonen, V. Talanquer, D.W. Oxtoby, *Ann. Rev. Phys. Chem.* 46, 489 (1995).
22. M. Kulmala, H. Vehkamäki, T. Petäjä, M. Dal Maso, A. Lauri, V.M. Kerminen, W. Birmili, P.H. McMurry, *J. Aerosol Sci.* 35, 143 (2004)
23. M. Kulmala, U. Pirjola, J.M. Makela, *Nature* 404, 66 (2000)
24. J.B. Burkholder, J. Curtius, A.R. Ravishankara, E.R. Lovejoy, *Atmos. Chem. Phys.* 4, 19 (2004)
25. D.V. Spracklen, K.S. Carslaw, M. Kulmala, V.M. Kerminen, G.W. Mann, S.L. Sihto, *Atmos. Chem. Phys.* 6, 5631 (2006)
26. D.V. Spracklen, K.S. Carslaw, M. Kulmala, V.M. Kerminen, S.L. Sihto, I. Riipinen, J. Merikanto, G.W. Mann, M.P. Chipperfield, A. Wiedensohler, W. Birmili, H. Lihavainen, *Geophys. Res. Lett.*

***CHAPITRE II :***  
***SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE***

### **Article 1: Etude théorique des interactions de $\text{NF}_3$ avec des molécules neutres, donneurs et accepteurs d'électrons**

*Auteurs: Fernando Blanco, Ibon Alkorta, Isabel Rozas, Mohammad Solimannejad and Jose Elguero (2010)*

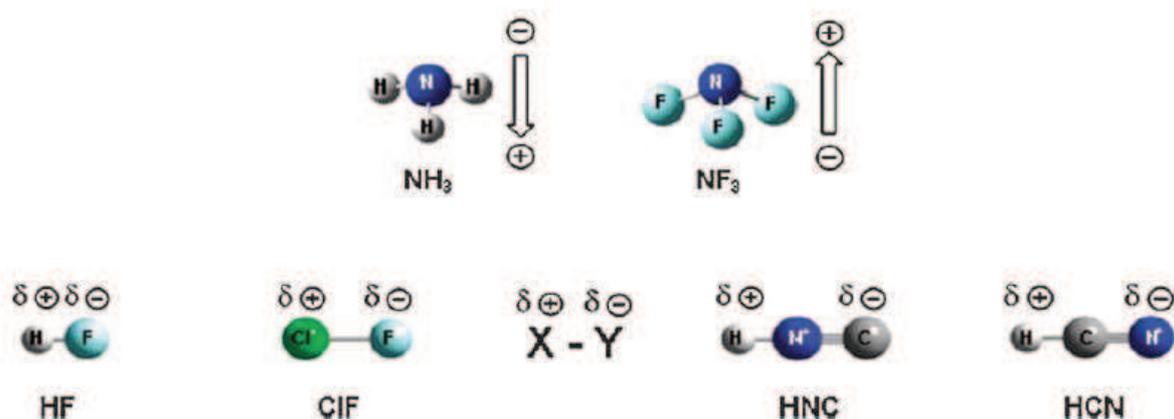
Le trifluorure d'azote ( $\text{NF}_3$ ) est un composé incolore, toxique, inodore, gaz inflammable, utilisé dans l'industrie électronique, notamment dans la fabrication d'écrans à cristaux liquides. Sa structure et les propriétés moléculaires ont été largement étudiées pendant de nombreuses années. Pendant longtemps, il a été considéré que son utilisation industrielle était sûre car, par rapport à d'autres composés fluorés ( $\text{CF}_4$  et  $\text{C}_2\text{F}_6$ ),  $\text{NF}_3$  est présent dans des durée de vie atmosphérique. Ainsi, l'utilisation industrielle du  $\text{NF}_3$  comme substitut d'autres gaz perfluorés a remarquablement augmentée au cours du dernière décennie, résultant d'une très grande quantité émissions atmosphérique de  $\text{NF}_3$ . En fait, entre 1978 et 2008, une augmentation de 11 % par an d'émissions de  $\text{NF}_3$  ont été enregistrées. Des études récentes informent que, même si la  $\text{NF}_3$  n'est pas inclus dans la liste des gaz à effet de serre du protocole de Kyoto. Il existe un risque évident à utiliser le  $\text{NF}_3$  car ses effets comme gaz à effet de serre sont beaucoup plus longues que les autres contaminants sous forme de  $\text{CO}_2$ .

Les interactions entre  $\text{NF}_3$  et différentes espèces chimiques ont déjà été étudiés à la fois théoriquement et expérimentalement. Dans une étude approfondie, la nature de l'adsorption de  $\text{NF}_3$  sur les surfaces solides a été analysée, fournissant la première preuve théorique du comportement de  $\text{NF}_3$  en tant que base de Lewis lors de l'interaction avec les acides de Lewis neutres. L'interaction de  $\text{NF}_3$  avec une surface a été étudiée à la fois par spectroscopie photoélectronique à rayons X et par les calculs DFT. Mais probablement, les interactions les plus étudiées sont celles établies entre  $\text{NF}_3$  et différents cations.

Les complexes formés entre  $\text{NF}_3$  et  $\text{H}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  et  $\text{K}^+$  ont été analysés par le calcul et ils semblent qu'il forment un dipôle d'interaction ionique. De plus, la structure et la stabilité des ions  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Mg}^+$  et  $\text{Be}^+-\text{NF}_3$  inconnus expérimentalement ont été théoriquement étudiées. Ils ont conclu que ces complexes pouvaient être observés comme espèces stables en phase gazeuse, soutenant l'idée proposée des techniques telles que la spectroscopie de masse, la fixation des ions  $\text{Mg}^+$  ou  $\text{Li}^+$  sont plausibles pour quantifier les émissions de gaz à effet de

serre fluorés et qu'ils pourraient également être employées pour quantifier les émissions de  $\text{NF}_3$

En conséquence, une meilleure compréhension des propriétés du  $\text{NF}_3$  et de ses interactions possibles est devenu un sujet d'intérêt, Dans cette étude théorique, il a été proposé que le  $\text{NF}_3$  peut former des complexes avec différentes substances chimiques, en particulier les molécules donneurs/accepteurs d'électrons « ambidentés » HF, ClF, HCN et HNC.

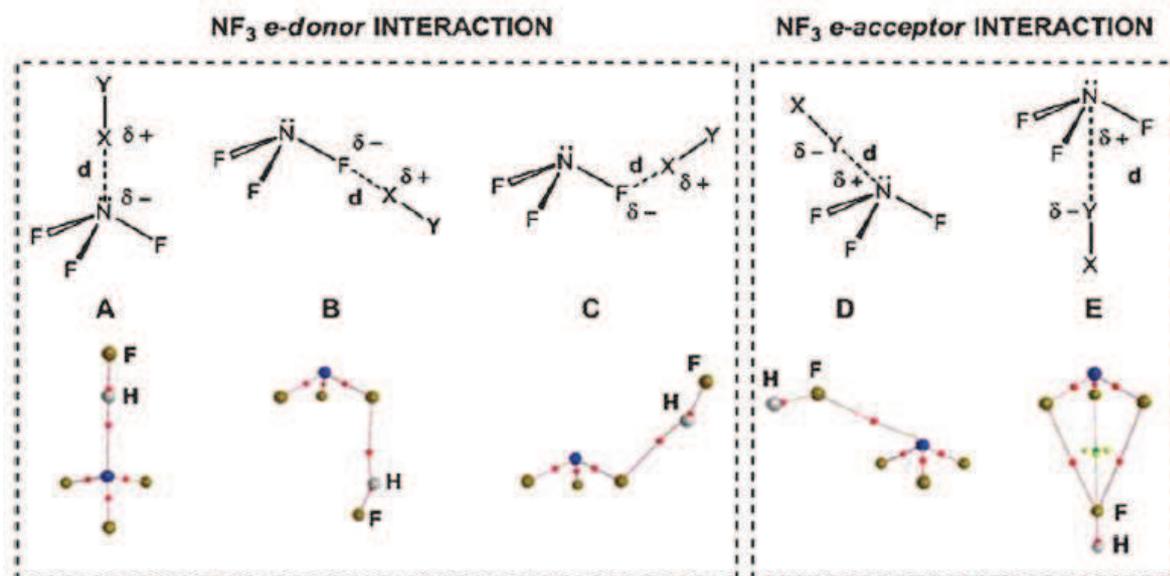


**Figure 4:** molécules donneurs/accepteurs engagées dans la formation des complexes avec  $\text{NF}_3$

Cette étude des complexes formés entre l'azote trifluorure  $\text{NF}_3$  et ces petites molécules ont été réalisées au moyen de calculs DFT et ab initio. Le double caractère e-donneur/e-accepteur de la molécule  $\text{NF}_3$  a été évalué à la fois dans les dimères et dans les trimères. Cinq configurations minimales ont été trouvés pour chacun des dimères, et quatre pour les trimères (figure 5 et 6).

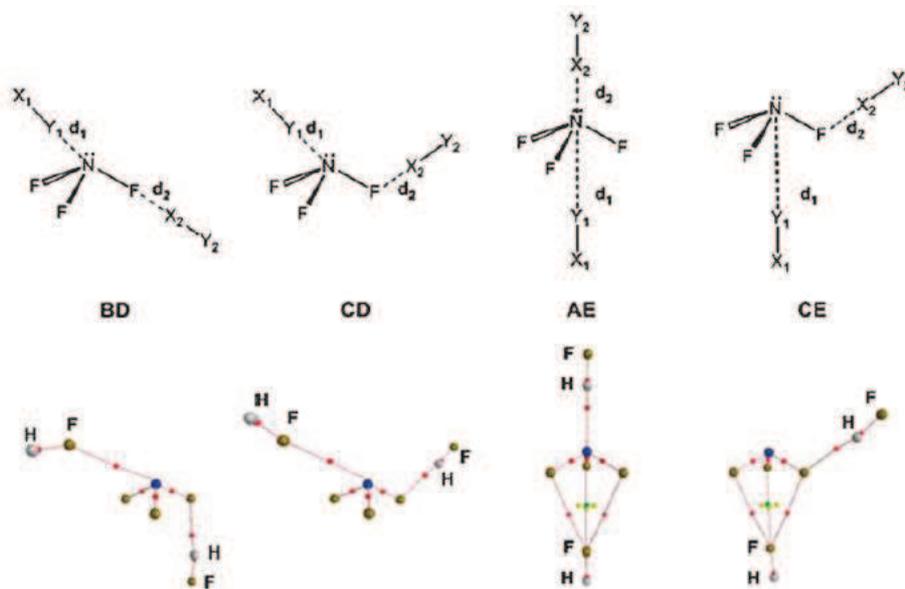
Dans le cas des dimères, l'interaction la plus favorable énergies obtenues avec chacune des molécules ambidentées varient entre 10 et 6 kJ/mol, alors que dans le cas des trimères, plus stables que les dimères, les énergies d'interaction les plus favorables semblent se situer entre 17 à 10 kJ/mol, indiquant dans tous les cas l'adéquation de ces complexes à se former.

L'analyse AIM de la densité électronique de ces complexes montre que les liaisons établies entre les monomères de ces les complexes sont tous des interactions étroites. Concernant les dimères, en général, les interactions formées avec HF sont plus fortes que ceux avec ClF et beaucoup plus forts que ceux formés avec HCN ou HNC.



**Figure 5:** Structure générale des cinq dimères étudiés des complexes  $\text{NF}_3$  niveau de calcul M05-2x/6-311++G(d,p).

Dans le cas des trimères, les interactions sont plus forts, en général, que ceux des dimères comme indiqué par les plus grandes valeurs de la densité électronique.



**Figure 6:** Structure générale des quatre trimères étudiés  $\text{NF}_3$  au niveau M05-2x/ 6-311++G(d,p).

Une analyse NBO de tous les complexes calculés a été réalisée. Dans tous les cas, une stabilisation orbitale (E2) est observée correspondant à la fraction e-donneuse de  $\text{NF}_3$ , montrant des modèles d'interaction orbitale pour les dimères et les trimères, c'est-à-dire [LPN - BD\* XY] dans les interactions de type A ou [LPF - BD\* XY] dans les interactions de type B et C (figure 5). Enfin, l'étude NEDA (Natural Energy Decomposition Analysis) de tous ces complexes a montré que les principaux termes de stabilisation sont le transfert de charge (CT) et polarisation (POL) qui sont plus grandes que la composante électrostatique (ES). Dans le cas des trimères, toutes les composantes (CT, ES, POL) indiquent une stabilisation plus importante que celle des dimères.

En résumé, le  $\text{NF}_3$ , considéré comme un gaz à effet de serre difficile à éliminer de l'atmosphère, est capable de se lier fortement à de nombreuses molécules ambidentates différentes produisant des dimères et trimères stables; et peut-être que ces molécules pourraient être utilisé comme piège pour éviter les émissions de  $\text{NF}_3$ .

**Article 2: Formation de clusters moléculaires atmosphériques à partir de déchets organiques et de molécules d'acide sulfurique : une étude DFT**

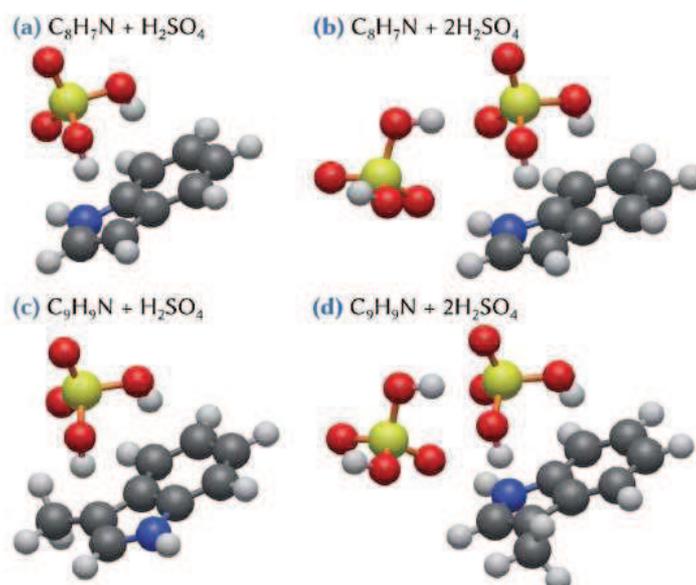
*Auteurs: Bastien Radola, Sylvain Picaud, Ismael Kenneth Ortega and Raluca Ciuraru (2021)*

L'interaction d'une ou deux molécules d'acide sulfurique avec molécules indole ( $C_8H_7N$ ) et scatole ( $C_9H_9N$ ) et deux de ses produits d'oxydation ( $C_9H_9NO_2$  et  $C_9H_9NO_3$ ) ont été étudiés au moyen des méthodes de la chimie quantique DFT.

Les grandeurs thermodynamiques telles que l'énergie de liaison, l'enthalpie de formation, et les énergies libres de formation de Gibbs ont été calculées à l'aide de la fonction de corrélation d'échange uB97X-D qui caractérise la stabilité des groupes hétéromoléculaire correspondant. L'utilisation de trois ensembles de base différents ne modifie significativement les conclusions des résultats quantiques. Il a été remarqué que les molécules d'acide sulfurique sont capables de s'attachent aux matières organiques via une liaison hydrogène, avec l'énergie de Gibbs de formation plus faible pour les molécules oxydées que pour leurs composés indole ou scatole.

Cependant, dans la plupart des systèmes considérés dans ce travail, la formation de l'acide sulfurique un dimère acide en phase gazeuse peut entrer en compétition avec l'attachement de la première molécule d'acide sulfurique aux molécules citées au dessus, au moins d'un point de vue thermodynamique. La présence du groupement  $-COOH$  favorise fortement la fixation de la première molécule d'acide sulfurique, par la formation de deux liaisons hydrogène entre ces molécules.

En revanche, la liaison de deux acides sulfuriques molécules sur les matières organiques considérées s'avèrent être un processus fortement exothermique, quelle que soit le processus. De plus, les valeurs de  $\Delta G$  données (tableau 1) montrent clairement que l'ajout du scatole et les produits d'oxydation en dimère d'acide sulfurique sont également énergétiquement favorisés par rapport à la formation de l'acide sulfurique trimère, soulignant ainsi le rôle que ces molécules oxydées peuvent jouer dans les événements de nucléation des nanoparticules atmosphériques.



**Figure 7:** complexes atmosphériques formés avec l'acide sulfuriques

Dans l'ensemble, résultats les présents témoignent de la forte concurrence qui existe entre, d'une part, l'optimisation des liaisons hydrogène formées entre les molécules d'acide sulfurique et, d'autre part, l'optimisation des liaisons hydrogène que ces molécules sont capables de se former avec les matières organiques considérées.

**Tableau 1:** Données énergétiques de la formation des clusters calculées (uB97X-D/6-31++G(d,p)). Toutes les valeurs sont données en kcal mol<sup>-1</sup>.

Configurations	$\Delta E$	$\Delta H$	$\Delta G$
C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> N + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-13.6	-14.5	-2.3
C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> N + 2H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-30.7	-32.7	-7.5
C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> N + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-14.0	-15.1	-2.4
C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> N + 2H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-31.2	-33.2	-7.8
C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (1)	-15.5	-16.3	-3.7
C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (2)	-13.6	-14.6	-2.8
C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (3)	-12.3	-13.3	-1.4
C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>2</sub> + 2H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (1)	-39.5	-41.6	-14.1
C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>2</sub> + 2H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (2)	-37.5	-39.7	-12.8
C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (1)	-19.6	-20.6	-7.9
C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (2)	-15.2	-16.1	-3.2
C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>3</sub> + 2H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (1)	-39.6	-41.7	-13.6
C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>3</sub> + 2H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (2)	-36.4	-38.7	-13.0
C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>3</sub> + 2H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (3)	-37.9	-40.1	-12.7
C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>3</sub> + 2H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (4)	-36.4	-38.4	-10.7
C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>3</sub> + 2H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (5)	-35.7	-37.9	-10.4
2H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-17.6	-18.6	-6.4
3H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-35.8	-37.9	-11.7

De plus, bien que les calculs actuels ont été limités à des hétéro-clusters constitués pas plus de trois molécules en raison du coût de calcul. Les résultats montrent la disponibilité de sites capables de former une liaison hydrogène avec des molécules supplémentaires pourrait être un point clé pour la croissance des clusters et la nucléation ultérieure de particules plus grosses. Plus précisément, les résultats soulignent que la scatole les produits d'oxydation peuvent initier les événements de nucléation plus probablement que la molécule de scatole. Notez que l'impact sur le climat et/ou la santé des particules formées dépendra de leur devenir atmosphérique, en particulier sur leur interaction avec l'eau et d'autres espèces atmosphériques, ce qui sort clairement du cadre des calculs quantiques.

En résumé, les principaux apports du présent travail sont:

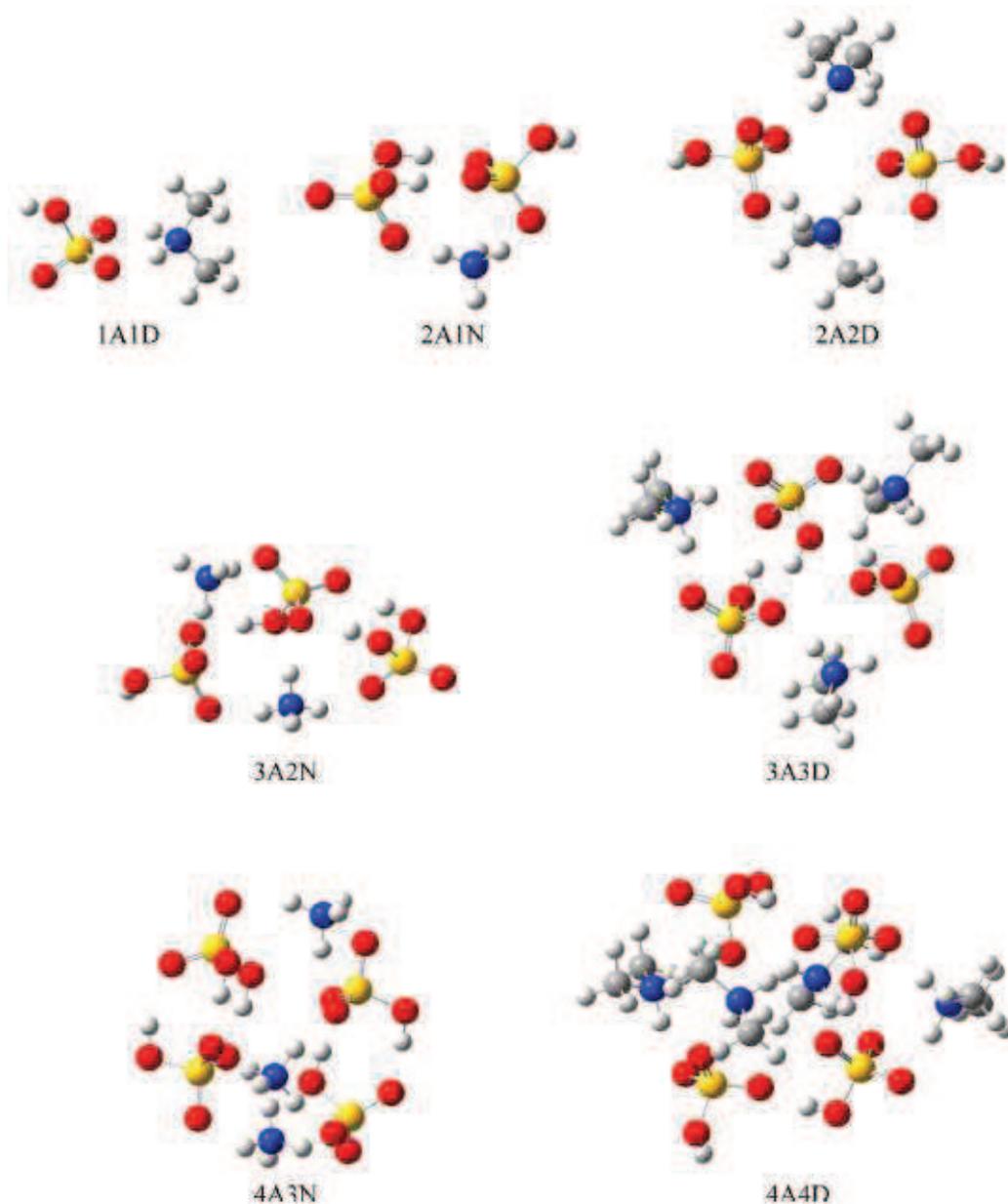
(i) l'identification de certaines des espèces moléculaires susceptibles être pertinent sur un nouveau mécanisme de formation des particules à partir la valorisation agricole des déchets organiques,

(ii) la démonstration de la complémentarité des expériences et des approches de chimie quantique pour approfondir la compréhension des processus de nucléation atmosphérique. En effet, les expériences ont pu mesurer la formation de particules à partir du scatole, et identifier que l'acide sulfurique était impliqué. Cependant, bien qu'ils aient caractérisé les produits d'oxydation du scatole, ils n'ont pas pu déterminer lequel de ceux-ci était directement impliqués dans le processus de nucléation. Les résultats obtenus montrent clairement à quel point la molécule  $C_9H_9NO_3$  est la plus probable derrière les événements observés.

**Article 3: Clusters atmosphériques énergétiques formés d'acide sulfurique, d'ammoniac et de diméthylamine**

*Auteurs: Hannah R. Leverentz, J. Ilja Siepmann,, Donald G. Truhlar,, Ville Loukonen, and Hanna Vehkamäki (2013)*

Dans ce travail, les auteurs ont utilisé une large gamme de méthodes pour calculer les énergies de liaison de sept clusters composé d'acide sulfurique et d'ammoniac ou de diméthylamine, molécules considérées comme des composants importants dans les clusters précurseurs des aérosols atmosphériques.



**Figure 8:** clusters formés d'acide sulfurique et d'ammoniaque ou de diméthylamine.

Sept clusters ont été sélectionnés pour cette étude. Les clusters 1A1D, 2A1N, 2A2D, 3A2N, 3A3D, 4A3N et 4A4D, où A désigne un acide, notamment  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , D désigne la diméthylamine (DMA), et N désigne l'ammoniac ( $\text{NH}_3$ ); pour exemple, 4A4D désigne un cluster composé de quatre acides molécules et quatre molécules de diméthylamine. Ces clusters sont illustrés à la figure 8. Bien que chaque cluster ait un charge globale, notez que dans de nombreux complexe, un transfert de proton s'est produit de sorte que souvent les clusters sont en fait composé en partie d'ions bisulfate et d'ammonium ou ions diméthylammonium.

Les objectifs de ce travail consistait à obtenir des énergies de liaison de référence des complexes atmosphériques relativement importants au plus haut niveau de la théorie de la structure électronique convenable pour ces systèmes. Le but est de déterminer quelle structure électronique à moindre coût offrent le meilleur compromis entre coût de calcul et précision énergétique pour ces types de clusters et peut donc être recommandée pour une utilisation dans les études futures sur la formation d'aérosols de l'atmosphère.

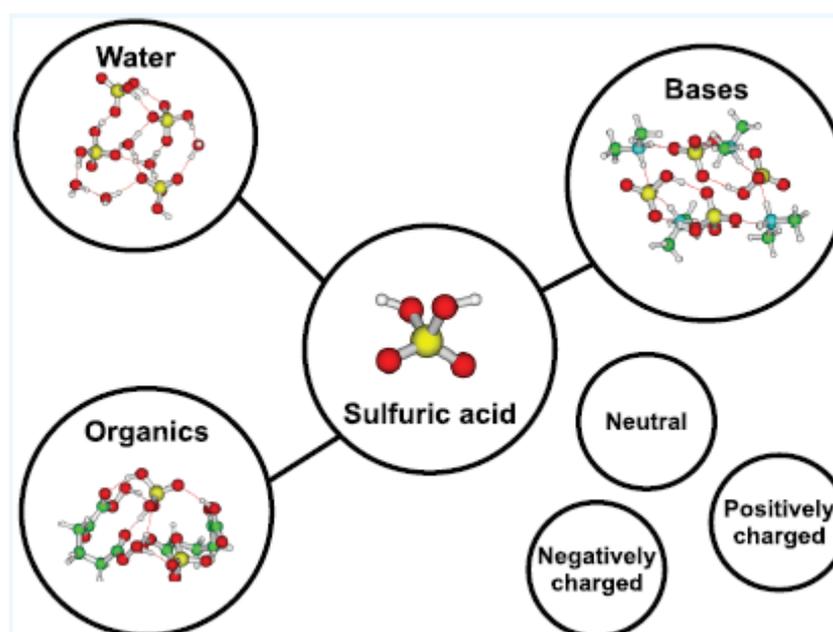
Dans l'accomplissement des objectifs de ce travail, les auteurs ont obtenu des énergies de liaison des clusters contenant jusqu'à deux molécules d'acides sulfuriques et une molécule d'ammoniac (11 atomes lourds) avec le niveau de calcul CCSD(T)-F12a/aug-cc-pV(T+d)Z. Ils ont également obtenu des énergies de liaison des clusters contenant jusqu'à trois molécules d'acide et deux molécules d'ammoniac (17 atomes lourds) avec le niveau CCSD(T)-F12a/aug-cc-pV(D+d)Z. En plus, les auteurs ont effectué des calculs de la même énergie de liaison avec une large gamme de méthodes théoriques, et ils ont comparé aux résultats de référence.

Hannah et coll. ont trouvé que la méthode qui donne les résultats les plus précis par rapport à la meilleure estimation des énergies de liaison est la méthodes de calcul avec la fonctionnel de la densité PW6B95-D3 avec l'ensemble de base MG3S. Il ont constaté que les deux autres fonctionnelles de densité testées dans cette étude qui incluent corrections, PBE-D3 et BLYP-D3 avec les ensembles de base MG3S offre également un bon rapport de précision/coût. Ces constatations sont en bon accord avec les attentes sur la base d'une grande variété études expérimentales antérieures. Dans l'ensemble, avec le meilleur équilibre entre coût et précision, les auteurs recommandent la fonctionnelle de densité PW6B95-D3 avec la base MG3S pour les études futures sur la formation de complexes atmosphérique.

**Article 4: Une base de données de clusters composée d'acide sulfurique, de bases, de composés organiques et de l'eau**

*Auteur: Jonas Elm (2019)*

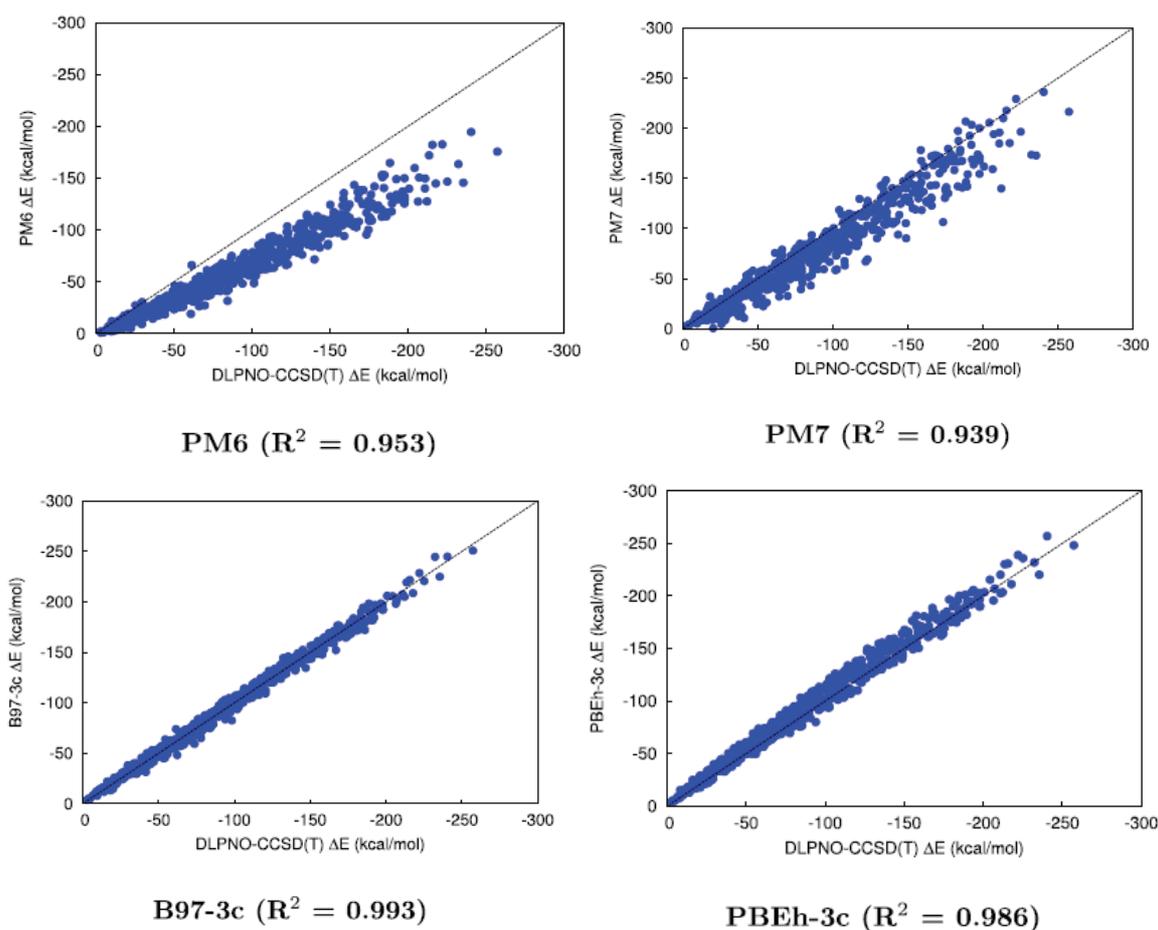
Ce travail unifie actuellement les structures des clusters moléculaires atmosphériques publiées et la thermochimie. Les données compilées représentent une première génération base de données, en ajoutant en permanence les nouveautés publiées sur les structures et améliorer davantage les données lorsque cela est possible.



**Figure 9:** clusters moléculaires étudiés contenant de l'acide sulfurique, des bases, des composés organiques oxydés et de l'eau.

Les auteurs ont récolté et compilé une base de données composé de 633 clusters moléculaires de pertinence atmosphérique contenant de l'acide sulfurique, des bases, des composés organiques oxydés et de l'eau. La base de données est composée de clusters moléculaires fortement liés par des liaisons hydrogène et couvre des groupes neutres, chargés négativement et positivement de pertinence atmosphérique. Toutes les structures des clusters et les fréquences vibratoires ont été réévalués au niveau théorique  $\omega$ B97X-D/6-31++G(d,p),

En utilisant la base de données, la performance des quatre méthodes semi-empiriques (PM6, PM7, B97-3c et PBEh-3c) dans le calcul des énergies de la liaison des clusters atmosphériques sont évaluées. Les méthodes de théorie de la fonctionnelle de la densité corrigées empiriquement B97-3c et PBEh-3c produisent de faibles erreurs dans les énergies de liaison comparées aux résultats de référence DLPNO-CCSD(T)/aug-cc-pVTZ et qu'un modèle linéaire simple peut être utilisé pour estimer énergies de liaison basées sur les résultats de  $\omega$ B97X-D/6-31++G(d,p).



**Figure 10:** Corrélation les énergies de liaison calculées ( $\Delta E$  en kcal/mol) par les méthodes PM6, PM7, B97-3c et PBEh-3c avec les résultats DLPNOCCSD( T)/ aug-cc-pVTZ.

**Article 5: Une étude de la théorie fonctionnelle de la densité des interactions moléculaires entre une série d'amides et l'acide sulfurique**

*Auteurs: Xiaohui Ma, Yanhui Sun, Zixiao Huang, Qingzhu Zhang, Wenxing Wang (2018)*

Les amides, sont des polluants organiques contenant de l'azote dans l'atmosphère, peuvent affecter la formation d'aérosols atmosphériques par les interactions avec l'acide sulfurique. Dans cette étude, les auteurs ont étudié les étapes initiales de la formation de nouvelles particules atmosphériques sur six amides et l'acide sulfurique à l'aide des calculs de la chimie quantique. L'interaction intermoléculaire entre les clusters a été analysée et comparée. Le taux de formation des particules atmosphériques est sensible à l'humidité. Ainsi, l'effet des molécules d'eau sur la formation des clusters a été pris en compte. Le taux d'évaporation est calculé pour expliquer la stabilité des clusters.

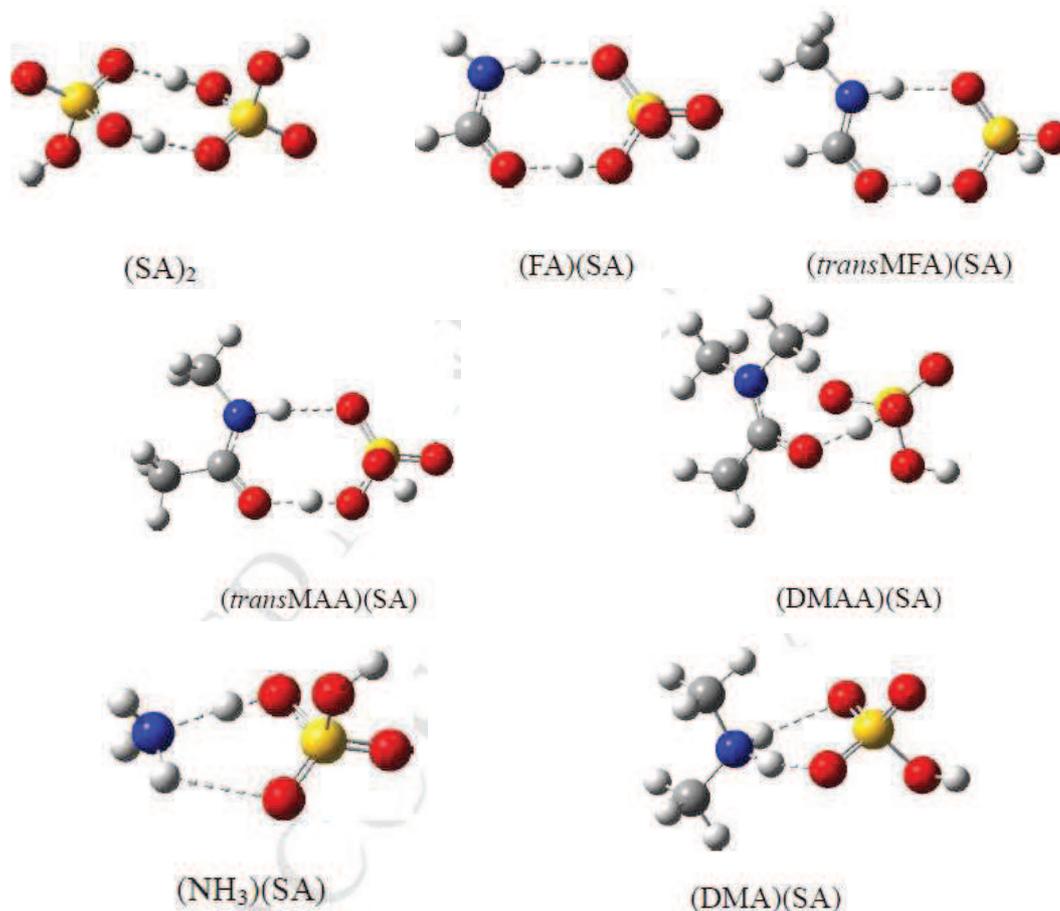
Les calculs DFT ont été effectués par le programme Gaussian 09. Les structures sélectionnées ont été optimisées par la fonctionnelle M06-2X avec l'ensemble de base 6-31+G(d,p). La méthode M06-2X est considérée comme l'une des meilleures fonctionnelles, impliquant la thermochimie, la cinétique thermochimique et le calcul des interactions non covalentes. Cette méthode est fiable pour déterminer les structures des clusters et évaluer le potentiel de formation des clusters. Les 30 structures d'énergie minimales parmi 156 ont été sélectionnées à nouveau et optimisées au niveau M06-2X/6-311++G(3df,3pd).

Pour simuler la formation de nouvelles particules atmosphériques dans la troposphère, l'énergie ponctuelle, l'enthalpie et l'énergie libre ont été calculées simultanément à 298 K et 1 atm. De plus, des fréquences vibrationnelles harmoniques ont été obtenues pour s'assurer que les clusters sont des minimums sur la surface d'énergie potentielle. Les énergies libres de formation des clusters ont été calculées comme suit :

$$\Delta G_f = G_{\text{produits}} - \sum G_{\text{réactif, i}}$$

Pour vérifier la validité de la méthode M06-2X, nous avons comparé les énergies libres de formation des complexes de dimères constitués de formamide, d'acétamide et d'acide sulfurique selon différentes méthodes. Les valeurs  $\Delta G$  au niveau

M06-2X/6-311++G(3df,3pd) sont en meilleur accord avec les résultats CCSD(T) que les valeurs au niveau wB97X-D/6-311++G(3df,3pd).



**Figure 11:** quelques complexes atmosphériques étudiés dans ce travail.

Les résultats indiquent que l'ajout d'amides à H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pourrait avoir un effet promoteur sur la formation de nouvelles particules atmosphériques à 298,15 K et 1 atm. Au stade initial de la formation de nouvelles particules, la capacité de liaison des amides et de l'acide sulfurique est plus forte que l'ammoniac, mais plus faible que la méthylamine. Il convient de noter que le *trans*-méthylacétamide pourrait avoir des capacités similaires de stabilisation de l'acide sulfurique que la diméthylamine. En présence d'eau, les amides n'ont qu'une faible capacité d'amélioration de la formation de nouvelles particules. Selon l'observation de la configuration des clusters et l'analyse des liaisons hydrogène, les liaisons O-H dans l'acide sulfurique sont évidemment étirées dans les clusters dimères et trimères impliquant de l'eau.

**Tableau 2:** énergies de liaison (BE), les changements des enthalpie ( $\Delta H$ ) et ( $\Delta G$ ) pour les complexes formés des amides,  $\text{NH}_3$ , phénylamine, méthylamine, diméthylamine et de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à 298,15 K et 1 atm (en kcal/mol).

Reaction	BE	$\Delta H$	$\Delta G$
$\text{SA} + \text{SA} \rightleftharpoons (\text{SA})_2$	-18.51	-18.42	-8.38
$\text{FA} + \text{SA} \rightleftharpoons (\text{FA})(\text{SA})$	-18.81	-19.25	-8.01
$\text{cisMFA} + \text{SA} \rightleftharpoons (\text{cisMFA})(\text{SA})$	-16.94	-16.93	-6.32
$\text{transMFA} + \text{SA} \rightleftharpoons (\text{transMFA})(\text{SA})$	-20.32	-20.44	-9.84
$\text{DMFA} + \text{SA} \rightleftharpoons (\text{DMFA})(\text{SA})$	-17.92	-17.75	-7.74
$\text{AA} + \text{SA} \rightleftharpoons (\text{AA})(\text{SA})$	-20.25	-20.02	-9.90
$\text{cisMAA} + \text{SA} \rightleftharpoons (\text{cisMAA})(\text{SA})$	-17.34	-17.83	-4.42
$\text{transMAA} + \text{SA} \rightleftharpoons (\text{transMAA})(\text{SA})$	-21.48	-21.58	-10.46
$\text{DMAA} + \text{SA} \rightleftharpoons (\text{DMAA})(\text{SA})$	-19.61	-19.64	-8.14
$\text{NH}_3 + \text{SA} \rightleftharpoons (\text{NH}_3)(\text{SA})$	-15.85	-16.34	-7.28
$\text{PA} + \text{SA} \rightleftharpoons (\text{PA})(\text{SA})$	-15.75	-15.74	-4.52
$\text{MA} + \text{SA} \rightleftharpoons (\text{MA})(\text{SA})$	-18.79	-19.11	-8.41
$\text{DMA} + \text{SA} \rightleftharpoons (\text{DMA})(\text{SA})$	-21.04	-21.06	-10.41

**Bibliographie:**

1. Blanco F., Ibon A., Rozas I., Solimannejad M. and Elguero J." A theoretical study of the interactions of  $\text{NF}_3$  with neutral ambidentate electron donor and acceptor molecules", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, 13, 674–683 .
2. Radola B., Picaud P, Ortega I. K. and Ciuraru K., " Formation of atmospheric molecular clusters from organic waste products and sulfuric acid molecules: a DFT study, *Environ. Sci.: Atmos.*, 2021, 1, 267–275.
3. Hannah R. Leverentz, J. Ilja Siepmann,, Donald G. Truhlar,, Ville Loukonen, and Hanna Vehkamäki," Energetics of Atmospherically Implicated Clusters Made of Sulfuric" Acid, Ammonia, and Dimethyl Amine", *J. Phys. Chem. A* 2013, 117, 3819–3825.
4. Jonas Elm " An Atmospheric Cluster Database Consisting of Sulfuric Acid, Bases, Organics, and Water", *ACS Omega* 2019, 4, 10965–10974.
5. Ma X., Sun Y.,Huang Z., Zhang Q., Wang W." A density functional theory study of the molecular interactions between a series of amides and sulfuric acid", *accepted manuscript* , [10.1016/j.chemosphere.2018.08.152](https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.08.152)

***CHAPITRE III :***  
***RESULTATS ET DISCUSSIONS***

## **Méthodes de calcul**

Les géométries ont été optimisées en utilisant la méthode B3LYP avec l'ensemble de base 6-311++G(d,p). Cette fonctionnelle, largement utilisée, a montré qu'elle était capable de décrire correctement les interactions faibles là où d'autres méthodes échouent.[1] Les calculs de fréquence ont été effectués en même niveau de calcul pour confirmer que les structures obtenues sont des minima énergétiques. Dans ce travail, l'énergie d'interaction des clusters (des complexes) a été calculée comme la différence entre l'énergie de la super-molécule et la somme des énergies des monomères (molécules) isolés. Cette énergie d'interaction est exprimée par le calcul de l'énergie libre de Gibbs de la formation  $\Delta G$  des complexes étudiés.

$$\Delta G(\text{formation du cluster}) = G(\text{super-molécule}) - \Sigma G(\text{des monomères}) \quad (1)$$

La méthode NBO (Natural Bond Orbital) [2] a été utilisée pour analyser l'interaction entre les orbitales occupées et les orbitales inoccupées avec le programme NBO3.0[3]. Ces interactions présente une grande importance dans la formation des liaisons hydrogène et autres complexes de transfert de charge. Tous les calculs ont été réalisés à l'aide du programme Gaussian 09 et Gauss View 5.0 [4]

## **Résultats and discussions**

Des recherches théoriques récentes ont montré que les méthodes DFT sont fiable pour déterminer les structures et les valeurs  $\Delta G$  des complexes moléculaires atmosphériques.[5-7] Bien que M06-2X puisse surestimer les énergies de liaison, elle est efficace dans la distinction entre les tendances de la nucléation des différents clusters en évaluant valeurs de l'enthalpie libre  $\Delta G$  de formation des complexes atmosphériques. Les valeurs  $\Delta G$  des clusters composés d'acide sulfurique (AS) et H<sub>2</sub>O calculées au niveau M06-2x/6-311+G(3df,3pd) sont en bon accord avec les observations expérimentales [8] en comparaison avec celles obtenues au niveau PW91PW91/6-311++G(2d,2p). [9,10].

### **1. Aldéhydes directement impliqués dans la nucléation**

Afin d'élucider l'activité de différents aldéhydes dans la nucléation de l'acide sulfurique, les valeurs  $\Delta G$  ont été calculées pour l'association d'une molécule H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aux molécules d'aldéhyde, notamment le formaldéhyde (HCHO), l'acétaldéhyde (CH<sub>3</sub>CHO), butyraldéhyde (CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CHO) et le glyoxal (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). En outre, les valeurs  $\Delta G$  ont été également déterminées pour les complexes formés d'acide sulfurique (AS) et la molécule

ammoniac (NH<sub>3</sub>), l'acide succinique (ASUC), le diméthylamine (DIMA) afin de comparer avec ceux formés avec les aldéhydes. Les structures des complexes formés les plus stables (illustrés dans la Figure 1) révèlent qu'une liaison hydrogène est formée entre acide sulfurique et le formaldéhyde, l'acétaldéhyde, et le butyraldéhyde/ [11].

Une analyse NBO de tous les complexes calculés a été réalisée. Dans tous les cas, une stabilisation orbitale (E2) est observée qui correspond à l'interaction orbitaire donneur-accepteur (de type liaison d'hydrogène) [LPX - BD\* XY]. Une telle interaction est stabilisante qui peut être estimée par la théorie de perturbation à second ordre selon l'équation suivante :

$$E_{i \rightarrow j^*}^{(2)} = -n_i \frac{\langle \sigma_i / \hat{F} / \sigma_{j^*} \rangle^2}{\epsilon_{j^*} - \epsilon_i}$$

F est l'opérateur de Fock ou Kohn-Sham.

$\epsilon_i = \langle \sigma_i / \hat{F} / \sigma_i \rangle$  et  $\epsilon_{j^*} = \langle \sigma_{j^*}^* / \hat{F} / \sigma_{j^*}^* \rangle$  sont les énergies de l'orbitale liante (donneur) et antiliante (accepteur) respectivement.

L'analyse NBO montre que, dans le cas des complexes formés avec acétaldéhyde/butyraldéhyde présentent de fortes liaisons hydrogène  $n_{S=O} \rightarrow \sigma_{O-H}^*$  (de l'ordre 59 kcal/mol) et  $n_{O-H} \rightarrow \sigma_{O-H}^*$  (de l'ordre 20 kcal/mol). Les énergies des liaisons hydrogène  $n_{O-H} \rightarrow \sigma_{O-H}^*$  des complexes atmosphériques formés à partir du formaldéhyde (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)(HCHO) et le glyoxal (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)(C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) sont beaucoup plus faibles (18.24 et 13.14 kcal/mol respectivement). Ce ci explique les faibles valeurs de  $\Delta G$  de formation de ces complexes (-0.43 et -0.67 kcal/mol). Par conséquent, les petits aldéhydes gazeux avec un groupe carbonyle n'ont pas de contribution directe à la formation de la nucléation des particules atmosphériques, qui est cohérent avec l'observation expérimentale précédente [12]. Cela suggère que le glyoxal est susceptible participe à la nucléation des particules atmosphériques par d'autres processus tels que l'hydratation, la polymérisation et les réactions de condensation aldolique.

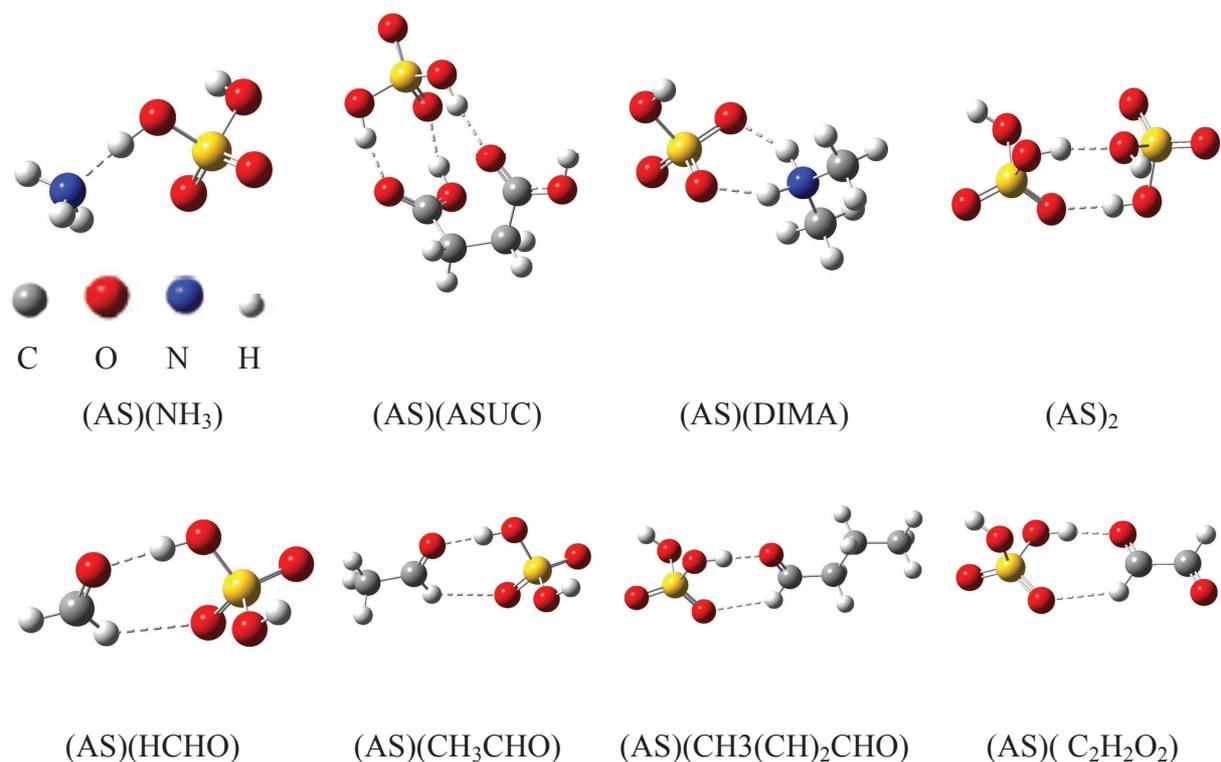


Figure 1: complexes formés à partir d'aldéhydes et autres candidats à la nucléation

Tableau 1: Énergies libres de formation de Gibbs ( $\Delta G$ ) pour les clusters formés d'acide sulfurique, autres candidats courants à la nucléation et des aldéhydes

REACTION	$\Delta G$ (kcal/mol)
$AS+NH_3 \rightarrow ASNH_3$	-6.08
$SA+ASUC \rightarrow AS-ASUC$	-5.27
$AS+DIMA \rightarrow SA-DIMA$	-8.48
$AS+SA \rightarrow AS-AS$	-1.90
$AS+HCHO \rightarrow AS-CHCHO$	-0.43
$AS+CH_3CHO \rightarrow AS-CH_3CHO$	-2,11
$AS+(CHO)_2 \rightarrow AS-(CHO)_2$	-0.67
$AS+CH_3(CH_2)_2CHO \rightarrow AS-CH_3(CH_2)_2CHO$	-2.24

Les valeurs  $\Delta G$  de l'addition de  $H_2SO_4$  aux aldéhydes varie de -2,1 à -2,24 kcal/mol, sont supérieures aux celles déterminées pour les réactions entre  $H_2SO_4$  et l'ammoniac (-6.08 kcal/mol), acide succinique (-5.27 kcal/mol) et diméthylamine (-8.48 kcal/mol). Par conséquent, les aldéhydes présentent une faible aptitude à stabiliser l'acide sulfurique dans les premiers stades de formation de nouvelles particules atmosphériques.

## 2. Condensation aldol dans la nucléation

Des études antérieures ont montré que la condensation aldolique des aldéhydes contribue à la croissance des particules atmosphériques et la majorité de ces composés carbonyles sont capables de subir une condensation aldolique dans l'atmosphère.[13,14] Afin d'évaluer les rôles de condensation aldolique d'aldéhyde dans les premières étapes de la nucléation, des calculs théoriques ont été effectués pour les systèmes où l'acide sulfurique réagit avec le 3-hydroxybutylaldéhyde (CP1) et 2-buténal (CP2), qui sont les produits de la condensation aldolique de l'acétaldéhyde suivie d'une déshydratation.

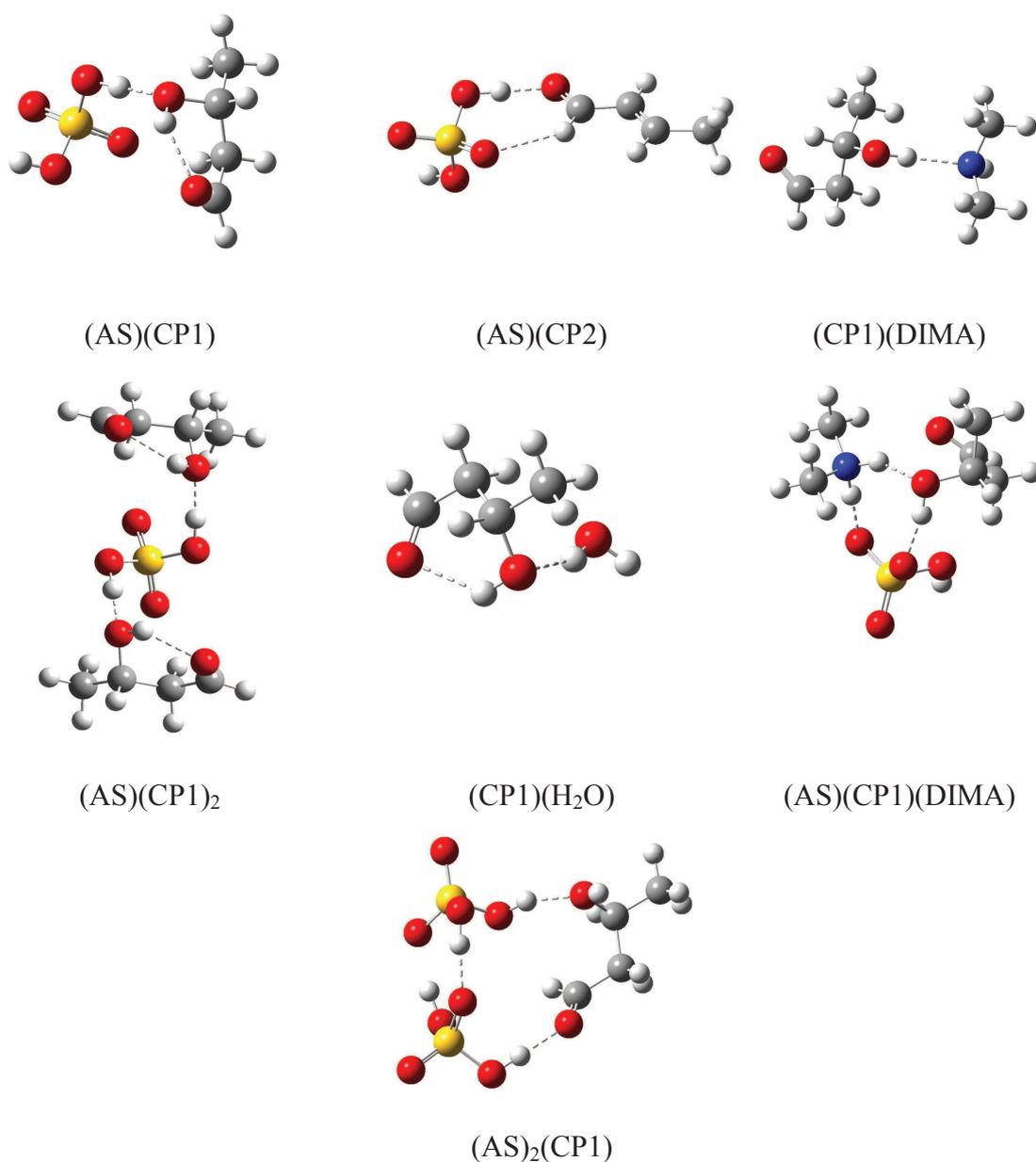
Les valeurs de l'enthalpie libre de formation  $\Delta G$  des complexes (AS)(CP1) et (AS)(CP2) sont présentés dans la Figure 2. Une faible liaison d'hydrogène intramoléculaire est observée dans le 3-hydroxybutyraldéhyde CP1 (~2 kcal/mol). En comparant avec la formation d'un cluster (AS)(CH<sub>3</sub>CHO), la formation des clusters (AS)(CP1) et (AS)(CP2) (illustrés à la Figure 2) est observée comme étant significativement plus favorable avec des valeurs de  $\Delta G$  de -5,21 et -3.34 kcal/mol respectivement. Le 3-hydroxybutyraldéhyde (CP1) et le 2-buténal (CP2) sont capables de former des liaisons hydrogène avec l'acide sulfurique type  $n_{O-H} \rightarrow \sigma^*_{O-H}$  (pour CP1) et  $n_{C=O} \rightarrow \sigma^*_{O-H}$  (pour CP2). Les énergies de ces interactions sont de l'ordre de 40 kcal/mol. Finalement, les produits de condensation aldolique des aldéhydes sont plus susceptibles de participer à la nucléation des particules atmosphériques.

**Tableau 2: Énergies libres de formation de Gibbs ( $\Delta G$ ) pour les clusters formés d'acide sulfurique et produits de la condensation aldol.**

REACTION	$\Delta G$ (kcal/mol)
AS+CP1→AS-CP1	-5,21
AS+CP2→AS-CP2	-3.34
AS-CP1+AS→2AS-CP1	-3,26
AS-CP1+DIMA→AS-CP1-DIMA	-9,50
CP1+H <sub>2</sub> O→CP1-H <sub>2</sub> O	1.06
CP1+DIMA→CP1-DIMA	4.05
AS-CP1+ CP1→AS-2CP1	-2.60

Afin d'approfondir le point de vue ci-dessus, nous avons étudié la tendance à la croissance du cluster (AS)(CP1) en ajoutant une autre molécule d'acide sulfurique, 3-

hydroxybutyraldéhyde (CP1) ou diméthylamine (DIMA), à ce cluster. Les structures correspondantes avec les valeurs d'énergie libre Gibbs les plus basses sont illustrées dans la Figure 2 et le Tableau 2. Les valeurs  $\Delta G$  impliquent que la formation d'un cluster (AS)(CP1)(DIMA) (-9.50 kcal/mol) est beaucoup plus énergétiquement favorisée que la formation de (2AS)(CP1) [-3.26 kcal/mol] et (AS)(2CP1) [-2.60 kcal/mol]. De plus, la formation d'un cluster (AS)(2CP1) est peu probable que par rapport au un cluster (AS)(CP1) car les deux molécules CP1 dans le complexe (AS)(2CP1) empêche l'acide sulfurique AS de former une liaison hydrogène avec d'autres molécules.



**Figure 2: complexes formés à partir les clusters formés d'acide sulfurique et produits de la condensation aldol.**

La formation très favorable du complexe (AS)(CP1)(DIMA) peut être justifiée par l'analyse NBO. les résultats montrent bien l'existence de fortes liaisons hydrogène dans le cluster (AS)(CP1)(DIMA): [ $n_{C=O} \rightarrow \sigma^*_{O-H}$  4.40 kcal/mol], [ $n_N \rightarrow \sigma^*_{O-H}$  20.5 kcal/mol] et [ $n_{O-H} \rightarrow \sigma^*_{N-H}$  13.70 kcal/mol] ( figure 2). Bien que chaque cluster ait un charge globale, notez que dans de nombreux complexe, un transfert de proton s'est produit de sorte que souvent les clusters sont en fait composé en partie d'ions diméthylammonium.

Nous avons ensuite examiné la possibilité de former des complexe (CP1)(H<sub>2</sub>O) ou (CP1)(DIMA) ou (CP1)(ASUC). Les valeurs  $\Delta G$  des clusters formés sont présentés dans le tableau 2. Les résultats impliquent que CP1 présente faible interaction avec H<sub>2</sub>O, le diméthylamine, possédant des valeurs de l'enthalpie libre  $\Delta G$  positives (1.06 et 4.05 kcal/mol). Bien que la formation de CP1–ASUC a un  $\Delta G$  de -1.40 kcal/mol, ce complexe n'est pas énergétiquement favorable.

Globalement, les calculs présentés ci-dessus montrent que les produits de la condensation aldol des aldéhydes participent à la première étape de nucléation des particules atmosphériques en stabilisant AS ou en interaction avec les acides organiques. Ainsi, les produits de la condensation aldol des aldéhydes sont peu susceptibles d'être les espèces clés dans les premières étapes de la nucléation des particules atmosphériques. La condensation aldol est une voie plausible contribuant à la croissance des particules s'il n'y a pas de molécule d'eau.

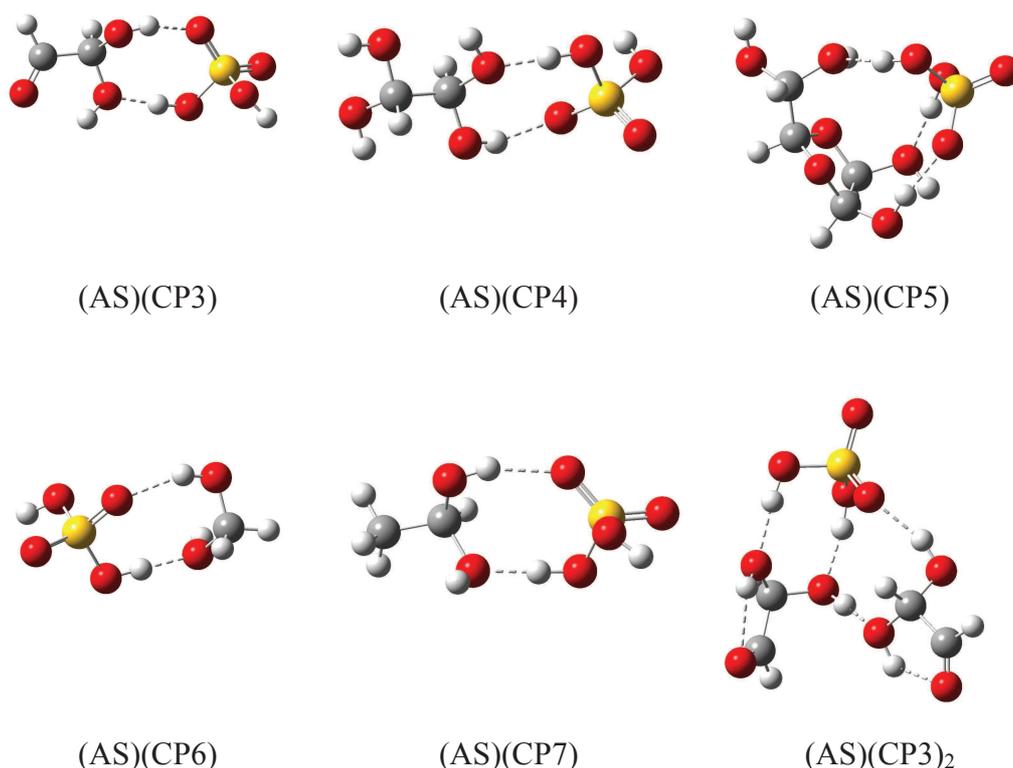
### **3. Hydratation des aldéhydes**

Le glyoxal (HCOCHO) est significativement plus réactif que le simple carbonyles. Un certain nombre d'études antérieures ont rapporté que le glyoxal peut directement favoriser la nucléation des particules atmosphériques.[14] La réaction entre le glyoxal et l'eau pour produire du glyoxal-diol (HCOCH(OH)<sub>2</sub>) (monohydrate de glyoxal) entre en compétition avec le réaction impliquant HCOCHO et OH sous certaines conditions atmosphériques conditions.[15]

Le glyoxal subit une hydratation et son hydrate par la suite favorise l'auto- et l'oligopolimérisation croisée pour produire des dimères, trimères et polymères, comme le montre la figure 3. Nous avons sélectionné le glyoxal, le glyoxal monohydraté (CP3), le glyoxal dihydraté (CP4) et le polymère de deux glyoxal dihydraté (CP5) pour examiner leur interaction avec de l'acide sulfurique éventuellement présent dans les premières étapes de nucléation des particules. Deux liaisons hydrogène existent dans les deux les clusters (CP3)(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) [ $n_{S=O} \rightarrow \sigma^*_{O-H}$  4 kcal/mol,  $n_{O-H} \rightarrow \sigma^*_{O-H}$  33.25 kcal/mol] et (CP4)(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) [ $n_{S=O} \rightarrow \sigma^*_{O-H}$  10.03 kcal/mol,  $n_{O-H} \rightarrow \sigma^*_{O-H}$  34.40 kcal/mol], alors que trois liaisons hydrogènes sont présentes dans le cluster (CP5)(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) [ $n_{S=O} \rightarrow \sigma^*_{O-H}$  6 kcal/mol,  $n_{O-H} \rightarrow \sigma^*_{O-H}$  24 kcal/mol et  $n_{O-H} \rightarrow \sigma^*_{O-H}$  23.2 kcal/mol]. Les calculs montrent que la formation d'un cluster entre le glyoxal et l'acide sulfurique a une valeur  $\Delta G$  de -0,67 kcal/mol (tableau 1). En revanche, CP3, CP4, et CP5 forment des clusters avec l'acide sulfurique avec des valeurs  $\Delta G$  de l'ordre -3.70, -2.62 et -2.05 kcal/mol, respectivement. Par conséquent, les hydrates de glyoxal sont énergétiquement favorisés pour former des liaisons hydrogène avec l'acide sulfurique et, en particulier, le complexe (CP3)(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

**Tableau 3: Énergies libres de formation de Gibbs ( $\Delta G$ ) pour les clusters formés d'acide sulfurique, des hydrates d'aldéhydes**

REACTION	$\Delta G$ (kcal/mol)
AS+CP3→AS-CP3	-3.70
AS+CP5→AS-CP5	-2.05
AS-CP3+CP3→AS-(CP3) <sub>2</sub>	-0.74
AS+CP6→AS-CP6	-4.21
SA+CP7→AS-CP7	-4.09
AS-CP4 → AS-CP4	-2.62



**Figure 3: clusters formés à partir d'acide sulfurique et des hydrates d'aldéhydes**

D'autres calculs ont été effectués sur le cluster  $(CP3)(H_2SO_4)$  avec l'ajout d'un monohydrate de glyoxal (CP3) afin d'élucider son mécanisme de croissance. La formation du cluster  $(CP3)_2(H_2SO_4)$  est moins favorisée avec une valeur de l'enthalpie libre  $\Delta G=0.73\text{kcal/mol}$ . Ce résultat suggère qu'il est peu probable que les hydrates de glyoxal sert d'espèce clé dans les premières étapes de la nucléation des particule atmosphérique.

L'acide sulfurique et les acides organiques sont des catalyseurs efficaces favorisant l'hydratation du formaldéhyde (HCHO) et de l'acétaldéhyde ( $CH_3CHO$ ).<sup>30</sup> Ici, les monohydrates de formaldéhyde (CP6) et d'acétaldéhyde (CP7) sont étudiés pour élucider leur capacité à réagir avec acide sulfurique. Les structures et les valeurs  $\Delta G$  des clusters  $(CP6)(H_2SO_4)$  et  $(CP7)(H_2SO_4)$  sont affichés sur la figure 3 et le tableau 3, respectivement. Deux liaisons hydrogène similaires sont observées dans les deux complexes [ $n_{S=O} \rightarrow \sigma^*_{O-H}$  5 kcal/mol,  $n_{O-H} \rightarrow \sigma^*_{O-H}$  32.80 kcal/mol]. De plus, la formation des clusters  $(CP6)(H_2SO_4)$  et  $(CP7)(H_2SO_4)$  présente des valeurs  $\Delta G$  de l'ordre -4.21 kcal/mol et -4.09 kcal/mol respectivement. Ces résultats montrent que les hydrates du glyoxal sont significativement plus réactifs que le formaldéhyde (HCHO) et l'acétaldéhyde ( $CH_3CHO$ ).

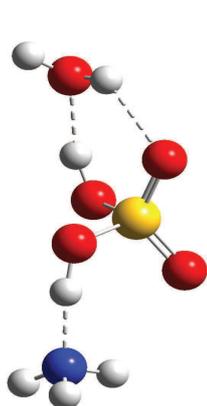
#### 4. Nucléation en présence d'eau

Pour étudier l'effet de l'eau sur la nucléation ci-dessus impliquant produits d'aldéhydes, nous avons choisi la nucléation AS, CP1, CP3 et CP4 avec une molécule d'eau à comparer avec le cas dans l'absence d'eau. Les structures et les valeurs  $\Delta G$  des cluster formés sont présentés dans le tableau 4. A partir des tableaux 2 à 4, l'énergie libre de Gibbs associée à la formation de (AS)(CP1)(H<sub>2</sub>O) [0.58 kcal/mol], (AS)(CP3)(H<sub>2</sub>O) [1.82 kcal/mol] et (AS)(CP4)(H<sub>2</sub>O) [0.11 kcal/mol] montre que ces complexes sont moins favorisés que la formation de (AS)(NH<sub>3</sub>)(H<sub>2</sub>O) [-1.90 kcal/mol].

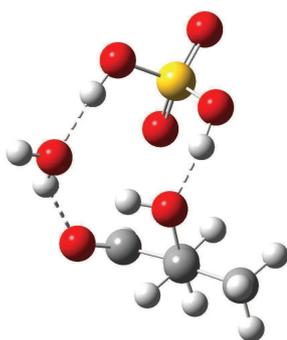
Il est à noter que la formation du cluster (AS)(H<sub>2</sub>O)(CP3) formé à partir de (AS)(H<sub>2</sub>O) et le glyoxal monohydraté (CP3) (-1.40 kcal/mol) est plus favorable que celle (AS)(CP3)(H<sub>2</sub>O) formé à partir de (AS)(CP3) et une molécule H<sub>2</sub>O (1.82 kcal/mol). Un résultats similaire a été trouvé pour le complexe (AS)(H<sub>2</sub>O)(CP4). D'un autre côté l'ajout d'une autre molécule AS au cluster (AS)(CP1)(H<sub>2</sub>O) (peu probable) peut aboutir à la formation d'un cluster (AS)<sub>2</sub>(CP1)(H<sub>2</sub>O) plus stable.

**Tableau 4: Énergies libres de formation de Gibbs ( $\Delta G$ ) pour les clusters formés d'acide sulfurique, produits de condensation aldol et hydrate d'aldéhydes.**

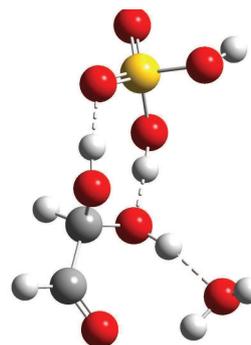
REACTION	$\Delta G$ (kcal/mol)
AS-NH <sub>3</sub> +H <sub>2</sub> O→AS-NH <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> O	-1,90
AS-CP1-H <sub>2</sub> O+AS→ (AS) <sub>2</sub> -CP1-H <sub>2</sub> O	-2.19
AS-CP1+H <sub>2</sub> O→AS-CP1-H <sub>2</sub> O	0.58
AS-H <sub>2</sub> O+CP3→AS-H <sub>2</sub> O-CP3	-1,40
AS-CP3+H <sub>2</sub> O→AS-CP3-H <sub>2</sub> O	1,82
AS-H <sub>2</sub> O+P4→AS-H <sub>2</sub> O-CP4	-2,95
AS-CP4+H <sub>2</sub> O→AS-CP4-H <sub>2</sub> O	0.11



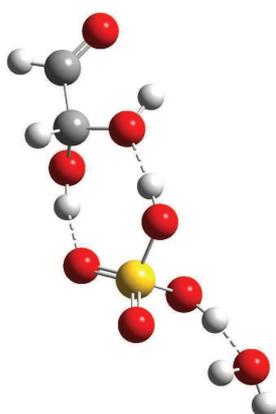
(AS)(NH<sub>3</sub>)(H<sub>2</sub>O)



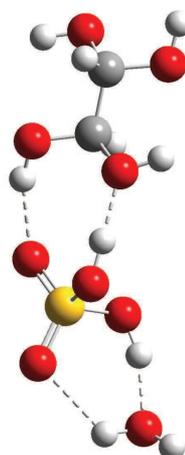
(AS)(CP1)(H<sub>2</sub>O)



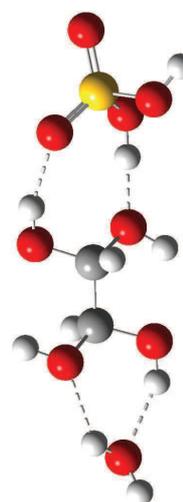
(AS)(CP3)(H<sub>2</sub>O)



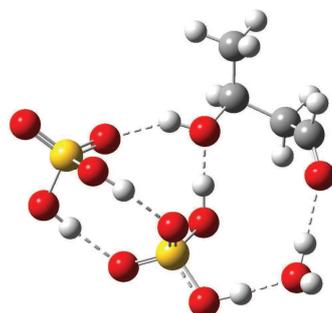
(AS)(H<sub>2</sub>O)(CP3)



(AS)(H<sub>2</sub>O)(CP4)



(AS)(CP4)(H<sub>2</sub>O)



(AS)<sub>2</sub>(CP1)(H<sub>2</sub>O)

Figure 4: clusters formés d'acide sulfurique, produits de condensation aldol et les hydrate d'aldéhydes.

**Bibliographie**

1. M. J. Perri, S. Seitzinger and B. J. Turpin, *Atmos. Environ.*, 2009, 43, 1487–1497.
2. A. E. Reed, L. A. Curtiss and F. Weinhold, *Chem. Rev.*, 1988, 88, 899–926.
3. E. D. Glendening, A. E. Reed,\* J. E. Carpenter,\*\* and F. Weinhold NBO 3.0 program.
4. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman and D. J. Fox, *Gaussian 09*, Revision A.02, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
5. J. Elm, M. Bilde and K. V. Mikkelsen, *J. Chem. Theory Comput.*, 2012, 8, 2071–2077.
- 6 N. Bork, L. Du and H. G. Kjaergaard, *J. Phys. Chem. A*, 2014, 118, 1384–1389.
- 7 N. Bork, L. Du, H. Reimen, T. Kurten and H. G. Kjaergaard, *J. Phys. Chem. A*, 2014, 118, 5316–5322.
- 8 D. R. Hanson and F. L. Eisele, *J. Phys. Chem. A*, 2000, 104, 1715–1719.
- 9 W. Xu and R. Zhang, *J. Phys. Chem. A*, 2012, 116, 4539–4550.
- 10 W. Xu and R. Zhang, *J. Chem. Phys.*, 2013, 139, 064312.
- 11 P. Gilli, V. Bertolasi, V. Ferretti and G. Gilli, *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, 116, 909–915.
- 12 K. C. Barsanti and J. F. Pankow, *Atmos. Environ.*, 2004, 38, 4371–4382.
- 13 B. Noziere and W. Esteve, *Atmos. Environ.*, 2007, 41, 1150–1163.
14. R. Zhang, A. Khalizov, L. Wang, M. Hu and W. Xu, *Chem. Rev.*, 2012, 112, 1957–2011.
- 15 M. Huang, S. Cai, Y. Liao, W. Zhao, C. Hu, Z. Wang and W. Zhang, *Chin. J. Chem. Phys.*, 2016, 29, 335–343.

## ***CONCLUSION GENERALE***

L'interaction d'une ou deux molécules d'acide sulfurique avec les aldéhydes ainsi que leurs produits de la condensation aldol et leur hydratation ont été étudiées au moyen des méthodes de la chimie quantique.

Les grandeurs thermodynamiques telle que l'énergie libre de formation de Gibbs a été calculée à l'aide de la méthode DFT-B3LYP/6-311+G(d,p). Cette énergie caractérise la stabilité des clusters atmosphériques formés. Les résultats quantiques obtenus montrent que l'ajout des aldéhydes à  $\text{H}_2\text{SO}_4$  contribuent peu à la formation de nouvelles particules. Les aldéhydes de faibles tailles sont directement impliqués dans la nucléation et présentent un impact sur la formation de nouvelles particules. Cependant, leurs produits à partir des réactions de condensation d'aldol, d'hydratation peuvent favoriser la formation de nouvelles particules atmosphériques en stabilisant l'acide sulfurique dans la première étape de nucléation. En particulier, les valeurs de  $\Delta G$  calculées impliquent que les hydrates de glyoxal (en particulier mono hydrate) sont plus susceptibles de se nucléer avec  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Les molécules d'acide sulfurique sont capables de se lier aux matières organiques via des liaisons hydrogène. Ces interactions intermoléculaires dans les clusters formés ont été bien analysées et justifiées par la méthode NBO au moyen de l'énergie de stabilisation d'interaction donneur-accepteur  $E(2)$ .

Dans l'ensemble, les présents résultats témoignent de la forte concurrence qui existe dans, l'optimisation des liaisons hydrogène formés dans les clusters à partir d'acides sulfurique et les composés organiques considérés dans ce travail. D'autre part, nos calculs quantiques ont été limités à des hétéro-clusters constitués de deux ou trois molécules en raison du coût de calcul. A partir des résultats obtenus, nous pouvons déduire, que la disponibilité de sites capables de former une liaison hydrogène avec des molécules supplémentaires pourrait être un facteur point clé pour la croissance des complexes et la nucléation ultérieure de particules plus grosses. Il est à noter que la suite de l'impact sur le climat et/ou la santé des ces particules formées dépendra de leur évolution atmosphérique, en particulier sur leur interaction avec l'eau et d'autres espèces atmosphériques.

## ***Conclusion Générale***

---

Finalemment, les principaux contributions du présent travail sont (i) l'identification de certaines des espèces moléculaires qui pourraient être pertinentes dans le mécanisme de formation de particules (ii) la démonstration de la belle complémentarité des résultats expérimentaux et les résultats issus des méthodes de chimie quantique pour approfondir la compréhension des processus de nucléation atmosphérique.

## ملخص

في هذا العمل ، تم إجراء حسابات كيميائية كمومية B3LYP / 6-311 + G (d ,p) للتحقق من تفاعل روابط الهيدروجين وطاقة تكوين جيبس الحرة ( $\Delta G$ ) للمجمعات المكونة من حامض الكبريتيك والألدهيدات ومنتجاتها مشتق من التفاعلات الجوية. أظهرت النتائج أن إضافة مركبات الألدهيد إلى حامض الكبريتيك  $H_2SO_4$  تساهم بشكل ضئيل في تكوين جزيئات جديدة. تُظهر قيم  $\Delta G$  المحسوبة أن المنتجات المشتقة من تفاعلات تكثيف ألدول وترطيب الألدهيدات من المرجح أن تشارك في المراحل المبكرة من نواة جسيمات الغلاف الجوي وتساهم في نمو الجسيمات عن طريق تثبيت حمض الكبريتيك. يتم تحليل تفاعلات الرابطة الهيدروجينية بطريقة NBO.

تم إجراء الحسابات باستخدام برنامج Gaussian 09.

الكلمات المفتاحية: جزيئات الغلاف الجوي ؛ حامض الكبريتيك .DFT .NBO

## Résumé

Dans ce travail, des calculs de chimie quantique B3LYP/6-311+G(d,p) ont été effectués pour étudier l'interaction des liaisons hydrogène et l'énergie libre de formation ( $\Delta G$ ) de Gibbs pour les complexes constitués d'acide sulfurique et d'aldéhydes ainsi que leurs produits dérivés des réactions atmosphériques. Les résultats montrent que l'ajout de les composés aldéhydiques à l'acide sulfurique  $H_2SO_4$  contribuent peu à la formation de nouvelles particules. Les valeurs de  $\Delta G$  calculées montrent que les produits dérivés de réactions de condensation aldol, d'hydratation des aldéhydes participeront probablement aux premières étapes de la nucléation des particules atmosphériques et contribuent à la croissance des particules en stabilisant l'acide sulfurique. Les interactions des liaisons hydrogène sont analysées par la méthode NBO. Les calculs ont été effectués avec le programme Gaussian 09.

**Mots-Clés :** Particule atmosphérique; acide sulfurique; DFT; NBO

## Abstract

In this work, B3LYP/6-311+G(d,p) quantum chemical calculations were performed to investigate the interaction of hydrogen bonds and the Gibbs free energy of formation ( $\Delta G$ ) for complexes consisting of sulfuric acid and aldehydes and their products derived from atmospheric reactions. The results show that the addition of aldehyde compounds to sulfuric acid  $H_2SO_4$  contributes little to the formation of new particles. Calculated  $\Delta G$  values show that products derived from aldol condensation reactions, hydration of aldehydes are likely to participate in the early stages of atmospheric particle nucleation and contribute to particle growth by stabilizing sulfuric acid. Hydrogen bond interactions are analyzed by the NBO method. The calculations were carried out with the Gaussian 09 program.

**Keywords:** atmospheric particles; sulfuric acid; DFT; NBO