

M/661-08/92

République Algérienne Démocratique et Populaire

Université Aboubakr Belkaïd Tlemcen
INSTITUT DES SCIENCES EXACTES

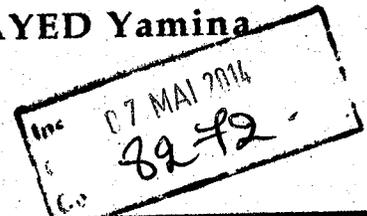
**THESE DE MAGISTER
DE CHIMIE MINERALE**



PRÉSENTÉE PAR :

Mme KAZI AOUEL Née BOUAYED Yamina

THEME :



**ETUDE THEORIQUE DES INTERACTIONS
INTEMOLECULAIRES DANS LES AGREGATS
IONIQUES ATMOSPHERIQUES HO-(H₂O)_n
CALCUL DE MONTE-CARLO**

Soutenu le 24 Mai 1997 Devant le Jury composé de :

Président : M^r M. BENMOUNA Professeur U. Tlemcen
Examineurs : M^r A. BABA AHMED Professeur U. Tlemcen
M^r A. KRALLAFA M. Conférence U. d'ES.Sénia
Encadreur : M^r A. RAHMOUNI M. Conférence E.N.S Saïda

Année Universitaire : 1996-1997

BIBLIOTHEQUE SCIENCES



BFST8272

Je dédie ce modeste travail :
A mes très chers parents qui ont veillés sur moi,
A mon mari,
A ma très chère fille Wafaa,
A toute ma famille,
A tous mes amis(es),
En particulier a Syhem qui m'a toujours
soutenue moralement.

REMERCIEMENTS

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé sous la direction de Monsieur A. RAHMOUNI, Docteur d'état (E.N.S. Saïda).

Je voudrais lui exprimer ma profonde et respectueuse gratitude pour ses conseils, ainsi que pour l'esprit de recherche qu'il a su me donner.

J'adresse mes vifs remerciements à :

- M^r le Professeur M. BENMOUNA, qui a bien voulu accepter la présidence du jury de cette thèse.

- M^r A. BABA AHMED, Professeur à l'université de Tlemcen d'avoir accepté de juger mon travail.

- M^r A. KRALLAFA, Maître de conférence à l'université d'oran d'avoir accepté d'examiner mon travail.

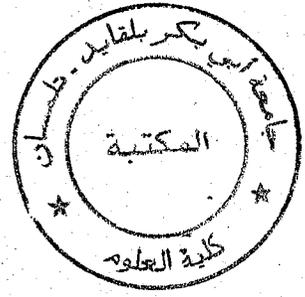
Je tiens à remercier tous le personnel de l'ENTC de Tlemcen, de m'avoir accepté dans leur centre d'informatique afin d'effectuer ce travail.

Enfin je remercie toute personne qui a participé de près ou de loin aux travaux de cette thèse.

SOMMAIRE

INTRODUCTION	1
CHAPITRE I : METHODE DE MONTE-CARLO EN PHYSIQUE STATISTIQUE	4
I.1- INTRODUCTION	5
I.2- CHAINE DE MARKOV	5
I.3- NOMBRES ALEATOIRES - NOMBRES PSEUDO-ALEATOIRES	6
I.4- PRINCIPE DE LA METHODE DE MONTE-CARLO	8
I.5- ECHANTILLONNAGE	9
I.6- METHODES DE METROPOLIS	10
I.7- ENERGIE D'INTERACTION INTERMOLECULAIRE	13
I.8- ALGORITHME DE METROPOLIS	14
CHAPITRE II : INTERACTIONS INTERMOLECULAIRES.....	17
II.1- INTERACTIONS INTERMOLECULAIRES.....	18
II.1.1- Terme électrostatique	18
II.1.2- Terme d'induction	18
II.1.3- Terme de dispersion	18
II.1.4- Terme d'échange.....	18
II.2- FORMULES ANALYTIQUES SIMPLES DU POTENTIEL INTERMOLECULAIRE	18
II.2.1- Introduction	18
II.2.2- Formes générales des formules analytiques	19
CHAPITRE III : RESULTATS	21
III.1. PRESENTATION DU SYSTEME	22
III.1.1- Structure de l'ion hydroxyde OH ⁻	22
III.1.2- Structure de la molécule d'eau	24
III.2- INTERACTION INTERMOLECULAIRE	25

III.2.1- Interaction H_2O-H_2O	25
III.2.2- Interaction $OH^- - H_2O$	26
A) Introduction	26
B) Présentation des formules	27
B.1- Présentation de la formule I	27
B.1.a- Le terme de Lennard Jones	27
B.1.b- Le terme électrostatique	27
B.1.c- Le terme de polarisation des molécules d'eau par l'ion OH^-	28
B.1.d- Le terme de polarisation de l'ion par les molécules d'eau	28
B.2- Géométrie des monomères et paramètres de la formule I	29
B.3- Présentation de formule II	30
B.4- Géométrie des monomères et paramètres de la formule II	31
C) Résultats des calculs	32
C.1- Résultats de la formule I	32
- Variation de la distance $d_{O_i - O_w}$ dans la géométrie symétrique	32
- Variation de l'angle qui fait OH^- avec l'axe de la liaison OH de la molécule d'eau .	33
- Variation de la distance $d_{O_i - O_w}$ dans une géométrie asymétrique	35
C.2- Résultats de la formule II	36
- Variation de l'angle qui fait OH^- avec l'axe de la liaison OH de la molécule d'eau .	36
- Variation de la distance $d_{O_i - O_w}$ dans une géométrie asymétrique	37
- Variation de la distance $d_{O_i - O_w}$ dans une géométrie symétrique	39
C.3- Comparaison entre les résultats obtenus à partir des deux formules.....	41
C.4- Conclusion	44
III.3- CALCULS MONTE CARLO	46
III.3.1- Introduction	46
III.3.2- Détails des calculs	46
III.3.3- Résultats des calculs	47
α) Energie d'agrégation	47
β) Distribution statistique des molécules d'eau	49
γ) Etude des configurations des systèmes $OH^-(H_2O)_n$	55
CONCLUSION	95
CONCLUSION GENERALE	97
BIBLIOGRAPHIE	99



INTRODUCTION

L'ion Hydroxyde hydraté $\text{OH}^- (\text{H}_2\text{O})_n$ est présent dans toutes les solutions aqueuses en même temps que l'ion hydronium $\text{H}_3\text{O}^+ (\text{H}_2\text{O})_n$ même en faibles quantités. Des études de spectrométrie de masse ont prouvé l'existence des hydroxydes hydratés dans la vapeur d'eau. On leur attribue des rôles importants dans un grand nombre de processus fondamentaux en physique atmosphérique [1].

Les agrégats de l'ion hydroxyde ont fait objet de plusieurs recherches par les méthodes de chimie quantique. Ces recherches se sont intéressées à l'étude des énergies, des structures ainsi que des fréquences vibrationnelles de ces agrégats. Newton et Enherson [2] ont étudié les systèmes $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n = 1, 4$) au niveau SCF/4-31G avec seulement une optimisation partielle de géométrie, Sapse et al [3] ont obtenu des structures optimisées au niveau SCF utilisant des bases 6-31G. Très récemment Xanthéas [4] a obtenu les géométries, les énergies et les fréquences vibrationnelles pour les systèmes $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n = 1, 2, 3$) au niveau MP2. Tuñón et al [5] ont étudié les mêmes systèmes en introduisant l'énergie de solvatation de l'ion hydroxyde, A.R.Grimm et al [6] ont traité les agrégats de l'ion hydroxyde avec des bases 6-31G+ ($n = 1, 5$).

L'objectif de notre travail est l'étude du système $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n = 1, 10$) en utilisant la méthode de Monte-Carlo. La validité des résultats de cette méthode dépendant entre autre des approximations considérées dans le calcul des énergies d'interaction intermoléculaire.

En effet, outre l'approximation des paires, l'énergie d'interaction entre deux entités chimiques est calculée par une formule analytique simple. Une recherche bibliographique nous a révélée l'existence de deux formules analytiques pour le calcul de l'énergie d'interaction entre l'ion hydroxyde et la molécule d'eau.

Des études comparatives entre ces deux formules seront présentées dans ce mémoire. Pour faire une bonne présentation de ce mémoire, nous avons choisi de décomposer notre travail en trois chapitres.

Dans le premier chapitre, nous présenterons la méthode de Monte-Carlo, basée sur l'algorithme de Métropolis[13], les résultats des calculs de cette méthode dépendant fondamentalement des fonctions analytiques utilisées pour représenter les potentiels d'interaction intermoléculaire.

Le second chapitre donne un aperçu général sur l'interaction intermoléculaire, les différents types de fonctions analytiques seront présentées dans ce chapitre.

Le troisième chapitre englobe les résultats de nos travaux, en commençant par une présentation des composants du système étudié (l'ion hydroxyde et la molécule d'eau). On donnera un aperçu sur l'interaction eau-eau et sur l'interaction ion hydroxyde-eau. On présentera dans une première partie les résultats du système H_3O_2^- obtenus à partir des deux formules analytiques prises de la littérature. Dans une seconde partie on donnera les résultats Monte-Carlo du système $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n = 1, 10$) faits avec ces deux formules. On donnera ainsi quelques configurations obtenues parmi les plus stables et la distribution des molécules d'eau autour de l'ion pour ces dernières.

CHAPITRE I

METHODE DE MONTE-CARLO EN PHYSIQUE STATISTIQUE

I.1- INTRODUCTION

Le nom et le développement systématique des méthodes de Monte-Carlo datent de 1944 environ [7]. Elles sont la mise en oeuvre des expériences mathématiques sur les nombres aléatoires, d'où le nom de « Monte-Carlo » (théorie des jeux). Le véritable usage des méthodes de Monte-Carlo comme outil de recherche est né du travail sur la bombe atomique pendant la deuxième guerre mondiale. Ce travail entraînait une simulation directe des problèmes probabilistes de la diffusion aléatoire des neutrons dans le matériau ferrite.

Les méthodes de Monte-Carlo permettent des études théoriques tout en évitant certaines faiblesses de la théorie lorsqu'il n'y a pas de solution exacte. En effet l'expérience mathématique remplace la théorie quand cette dernière fait défaut, les réponses de Monte-Carlo sont incertaines car elles découlent de données d'observation brutes consistant en nombres aléatoires. Mais elles peuvent néanmoins être fructueuses si on arrive à rendre l'incertitude pratiquée négligeable, c'est à dire à rendre peu vraisemblable que les réponses comportant une grosse erreur.

Vers 1948, Fermi, Métropolis et Lilam obtiennent des estimations de Monte-Carlo pour les valeurs propres de l'équation de Schrodinger.

Les méthodes de Monte-Carlo trouvent actuellement une large application dans beaucoup de branches scientifiques, telles que, physique, chimie, biologie [8, 9]...

L'utilisation efficace de la méthode de Monte-Carlo est devenue possible grâce aux calculateurs électroniques rapides.

I.2- CHAINES DE MARKOV

Soit $Y = \{X_1, X_2, \dots, X_n\}$ un ensemble d'états possibles pour un système A donné, rangés dans un ordre déterminé et a_k la probabilité que A passe par l'état X_k ($k \in [1, n]$)

La probabilité de passage de A par tous les états Y est :

$$P(Y) = a_1 a_2 \dots a_n \quad (1)$$

Définition [10]

On dit que la suite ordonnée (X_1, X_2, \dots, X_n) constitue une chaîne simple de Markov, si la loi de probabilité conditionnelle de $X_{n+\alpha}$ ($\alpha \geq 1$), lorsqu'on se donne les valeurs de X_1, X_2, \dots, X_n se réduit à la loi de probabilité conditionnelle de $X_{n+\alpha}$, lorsqu'on se donne seulement la valeur de X_n .

En d'autres termes dans la théorie de chaîne de Markov on considère la contrainte suivante : le passage d'un état X_k à un état X_j n'est pas complètement indépendant du passage par les états X_1, \dots, X_k . Le passage par X_j dépend de son prédécesseur X_k et seulement de ce dernier, par la probabilité conditionnelle P_{kj} . P_{kj} est appelée aussi probabilité de transition de l'état X_k vers l'état X_j . D'où $P(Y)$ devient :

$$P(Y) = a_1 P_{12} P_{23} \dots P_{(n-2)(n-1)} P_{(n-1)n} \quad (2)$$

a_1 étant la probabilité initiale de passage de A par X_1 en premier lieu c'est à dire sans contrainte.

Un tel ensemble avec une telle probabilité est appelée chaîne de Markov. les probabilités de transition P_{kj} peuvent être rangées en matrice de probabilité de transition :

$$P = \begin{bmatrix} P_{11} & P_{12} & \dots & \dots \\ P_{21} & P_{22} & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{bmatrix} \quad (3)$$

P est une matrice carrée qui a les propriétés suivantes:

1. Ces éléments sont non négatifs
2. La somme des éléments de ligne est égale à 1

I.3- NOMBRE ALEATOIRE NOMBRE PSEUDO-ALEATOIRE

a- Variable aléatoire

C'est une grandeur qui peut prendre des valeurs comprises dans un certain domaine. Elle peut être discrète quand elle ne peut prendre qu'un nombre fini de valeurs aux quelles s'attache une probabilité, et elle peut être continue quand elle peut prendre une infinité de valeurs.

b. Nombre aléatoire et Pseudo-Aléatoire

Le concept du nombre aléatoire ne possède un sens que lorsqu'il est associé à une certaine expérience. Exemple le nombre de particules émises en une seconde par un corps radioactif est aléatoire, il n'est pas le même d'une seconde à l'autre mais sa variabilité est soumise à certaines lois statistiques. Les suites de nombres aléatoires associées à une expérience sont essentiellement irrégulières. [11].

Les nombres aléatoires sont tirés au hasard à l'aide d'un processus aléatoire adéquat.

Le caractère essentiel à tous les calculs de Monte-Carlo est que l'on doit à un moment quelconque substituer une variable aléatoire à un ensemble correspondant de valeurs ayant les propriétés statistiques adéquates et qui sont les nombres aléatoires.

La question qu'on se pose avant l'utilisation de tels nombres ne concerne pas leurs origines mais elle concerne leurs distributions « Sont-ils bien distribués? ». Cette question trouve sa réponse dans des tests statistiques sur les nombres eux mêmes, mais cette dernière nous entraîne à des difficultés pratiques insurmontables.

Dans les calculs de Monte-Carlo fait sur un ordinateur électronique, le plus indiqué est de calculer une suite de nombres au moment même où cela est nécessaire suivant une règle bien spécifiée qui soit cependant telle qu'aucun test statistique raisonnable ne puisse détecter d'écart significatif avec l'aléatoire. Une telle suite est appelée pseudo-aléatoire et a l'avantage d'être exactement reproductible si on veut faire des calculs de contrôle.

Le programme que nous employons est basé sur l'algorithme de Métropolis[14], il utilise la suite pseudo-aléatoire suggérée par Lehmer [12] en 1957, cette suite est engendrée par la relation de récurrence (4).

$$x_i \equiv ax_{i-1} \pmod{m} \quad (4)$$

avec m : un entier de grande taille

x_i et a entiers $\in [0, m-1]$

soit x_0 le premier élément de la suite, l'élément x_t est donné par la relation suivante :

$$x_t \equiv ax_0 \pmod{m} \quad (5)$$

on voit bien qu'après au plus m termes, la suite se répétera elle-même, et qu'elle est donc périodique.

Ces nombres x_i/m sont alors utilisés comme suite pseudo-aléatoire.

Pour tout calcul de Monte-Carlo utilisant une telle suite, on doit toujours s'assurer que la période est supérieure au nombre des nombres aléatoires nécessaires.

Dans le cas de la suite de Lehmer (4) la période y est toujours inférieure à m et si :

$$m = 2^\alpha P_1^{\beta_1} \dots P_r^{\beta_r}$$

où P_r sont des nombres premiers distincts impairs, la période maximale possible est:

$\lambda_m =$ le plus petit commun multiple de $\lambda(2^2)$, $\lambda(P_1^{\beta_1})$, $\lambda(P_r^{\beta_r})$

$$\left. \begin{aligned} \lambda(P^\beta) &= P^\beta (P-1) \text{ si } P \text{ est impair} \\ \lambda(2^\alpha) &= 1 \quad (\alpha = 0,1) \\ &= 2 \quad (\alpha = 2) \\ &= 2^{\alpha-2} \quad (\alpha > 2) \end{aligned} \right\} \text{ où}$$

On obtient la période maximale si:

(i) $a^n \not\equiv 1 \pmod{P_j^{\beta_j}}$ pour $0 < n < \lambda(P_j^{\beta_j})$

(ii) $a \equiv 1 \pmod{2}$ si $\alpha = 1$

$a \equiv 3 \pmod{4}$ si $\alpha = 2$

$a \equiv 3 \text{ ou } 5 \pmod{m}$ si $\alpha > 2$

(iii) x_0 et m sont premiers entre eux

Dans le programme que nous utilisons m est une puissance de 2, soit $m = 2^\alpha$ avec $\alpha = 26$, soit le multiple de 8 le plus proche de a . Si $|a-1| \neq 3$ et x_0 est impair alors on a une période de $m/4$.

La condition principale assure que les nombres aient une distribution rectangulaire.

I.4- PRINCIPE DE LA METHODE DE MONTE-CARLO

Tout calcul de Monte-Carlo qui conduit à des résultats quantitatifs peut être considéré comme estimant la valeur d'une intégrale multiple. Exemple en physique statistique à partir d'un modèle d'hamiltonien, on calcule la valeur moyenne d'une propriété physique. Exemple : calcul de l'énergie d'interaction moyenne d'un agrégat ionique.

Soit un système classique avec un hamiltonien H , la densité de probabilité du point représentant dans l'espace des phases est alors proportionnelle à:

$$\exp\left(\frac{-H(S)}{K_B T}\right)$$

où K_B : constante de Boltzman

T: la température absolue du milieu environnant

Si le système est observé à un instant aléatoire l'espérance mathématique $\langle f \rangle$ de tout observable $f(s)$ est ainsi:

$$\langle f \rangle = \frac{\int f(s) \exp(-H(s)/K_B T) ds}{\int \exp(-H(s)/K_B T) ds} \quad (6)$$

Les méthodes de Monte-Carlo permettent d'approcher $\langle f \rangle$; $\langle f \rangle$ est généralement indéterminable analytiquement car la densité de probabilité est exprimée dans tout l'espace des phases.

Dans la méthode de Monte-carlo on fait un grand tirage d'états S_1, \dots, S_M , on prend M suffisamment grand pour qu'on puisse remplacer les intégrales de (6) par des sommations discrètes et on a alors :

$$\bar{f} = \frac{\sum_{i=1}^M f(S_i) \exp(-H(S_i) / K_B T)}{\sum_{i=1}^M \exp(-H(S_i) / K_B T)} \quad (7)$$

la valeur de \bar{f} dépend directement de la qualité de notre échantillon d'états. Il existe plusieurs types d'échantillonnage, on compte surtout l'échantillonnage simple et l'échantillonnage par importance.

1.5- ECHANTILLONNAGE

La théorie de l'échantillonnage est l'étude des liaisons existant entre une distribution et les échantillons de cette distribution. On mesure donc son importance. Elle est fondamentale pour estimer les qualités qui caractérisent une distribution, c'est à dire ses paramètres. La théorie de l'échantillonnage permet également de savoir si les différences observées entre deux échantillons sont dues au hasard ou si elles sont réellement significatives.

La théorie de l'échantillonnage a pour but :

1. De fournir, à partir de l'échantillon, des estimations de la distribution.
2. D'estimer la précision de ces estimations c'est à dire de fixer numériquement les erreurs possibles entre les estimations et les valeurs exactes des propriétés considérées

Il y a deux types de base de l'échantillonnage :

- a) L'échantillonnage simple
- b) l'échantillonnage par importance

L'échantillonnage simple est alors le choix du hasard avec la condition supplémentaire que la probabilité p du succès soit la même à chaque épreuve. Pour ce qui nous concerne quand on réalise un échantillonnage simple, les états sont tirés complètement au hasard et donc l'échantillon va avoir des états S_i avec la même densité de probabilité. Ceci est possible lorsqu'on étudie des cas qui ne dépendent pas de la température (x), car en fait dans un équilibre thermique il est tout à fait possible d'avoir le même échantillon à deux températures différentes donc cette méthode est tout de suite mise en défaut. On devrait alors tirer les états avec une probabilité préférentielle, de manière à ce que l'échantillon soit très proche de l'équilibre thermique, c'est à dire que la densité de probabilité de l'état S_i soit proportionnelle à $\exp(-H(S_i)/K_B T)$. C'est un autre type d'échantillonnage dit **échantillonnage par importance** et qui a pour but de concentrer la distribution des points de échantillon dans les parties de plus grande importance de l'intervalle.

Soit S_i les états de notre échantillon, si on sélectionne S_i selon la probabilité $\pi(S_i)$, l'estimation de $\langle f \rangle$ est donnée par:

$$\bar{f} = \frac{\sum_{i=1}^M \exp(-H(S_i)/K_B T) f(S_i) / \pi(S_i)}{\sum_{i=1}^M \exp(-H(S_i)/K_B T) / \pi(S_i)} \quad (8)$$

1.6- METHODE DE METROPOLIS

En théorie on peut évaluer l'espérance mathématique $\langle f \rangle$ par une estimation de Monte-Carlo élémentaire de deux intégrales, en utilisant éventuellement les mêmes nombres aléatoires dans chaque cas. Cette méthode est cependant mise en défaut dans la pratique car le facteur exponentiel montre que la partie significative de l'intégrale est concentrée dans une petite région de l'espace des phases.

Un choix simple et naturel de $\pi(S_i)$ est:

$$\pi(S_i) = \frac{\exp(-H(S_i)/K_B T)}{\int \exp(-H(S_i)/K_B T) ds} \quad (9)$$

d'où

$$\bar{f} = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M f(S_i) \quad (10)$$

Ceci est d'ambly impossible pour la simple raison que nous ne pouvons pas évaluer le dénominateur de $\pi(S_i)$ au préalable. On peut tourner cette difficulté, grâce à un procédé publié pour la première fois en 1953 par Metropolis et ses collaborateurs [14].

Il suffit de trouver une chaîne de Markov aperiodique, irréductible avec des probabilités de transitions P_{ij} telles que:

$$\pi_j = \pi(S_j) = \sum_i \pi_i P_{ij} \quad (11)$$

pour que la chaîne de Markov ait une distribution limite unique π_j , Métropolis et al. ont réussi à satisfaire la condition (9) de la façon suivante : considérons une chaîne de Markov arbitraire symétrique. C'est à dire dont la matrice des probabilités de transitions P^* est symétrique. Les éléments de cette matrice satisfont :

$$P_{ij}^* \geq 0, \quad \sum_i P_{ij}^* = 1, \quad P_{ij}^* = P_{ji}^* \quad (12)$$

Les deux premières conditions sont celles satisfaites par toute matrice Stochastique tandis que la 3^{ème} est la condition de symétrie.

On définit maintenant un ensemble de quantités P_{ij} en termes des P_{ij}^* et des rapports connus π_i/π_j ; et on va prouver que ces P_{ij} sont les éléments d'une matrice stochastique satisfaisant (11). Pour $i \neq j$ on définit :

$$P_{ij} = \begin{cases} P_{ij}^* \pi_j/\pi_i & \text{si } \pi_j/\pi_i < 1 \\ P_{ji}^* & \text{si } \pi_j/\pi_i \geq 1 \end{cases} \quad (13)$$

pour $i = j$ on définit:

$$P_{ii} = P_{ii}^* + \sum_j P_{ij}^* (1 - \pi_j / \pi_i) \quad (14)$$

avec Σ' est prise pour toutes les valeurs de j telles que $\pi_j / \pi_i < 1$.

En premier lieu, puisque chaque $\pi_i \geq 0$, tous les P_{ij} sont ≥ 0

Soit Σ'' la somme sur toutes les valeurs $j \neq i$ telles que $\pi_j / \pi_i \geq 1$ on a alors:

$$\begin{aligned} \sum_j P_{ij} &= P_{ii}^* + \sum_j P_{ij}^* (1 - \pi_j / \pi_i) + \sum_j P_{ij}^* \pi_j / \pi_i + \sum_j P_{ij}^* \\ &= P_{ii}^* + \sum_{j \neq i} P_{ij}^* = \sum_j P_{ij}^* = 1 \end{aligned} \quad (15)$$

Ainsi les P_{ij} sont donc les éléments d'une matrice stochastique.

$$\pi_i P_{ij} = \pi_j P_{ji} \quad (16)$$

puisque $\pi_i = \pi_j$.

d'où

$$\sum_j \pi_i P_{ij} = \sum_i \pi_j P_{ji} = \pi_i \sum_i P_{ji} = \pi_j \quad (17)$$

Ce qui complète la démonstration prouvant que les P_{ij} satisfont bien la relation (11).

Voyons maintenant comment appliquer un tel résultat dans le cas d'une distribution de Boltzman

on a:

$$\pi_j / \pi_i = \exp\left(-\frac{\Delta H}{K_B T}\right) \quad (18)$$

où ΔH la différence des hamiltoniens des deux états.

En résumé, la procédure d'échantillonnage est la suivante :

Si $X_i = S_i$, soit X_i^* un élément choisi dans une distribution telle que:

$$P(X_i^* = S_j / X_i = S_i) = P(X_i^* = S_i / X_i = S_j) \quad (19)$$

Soit $\Delta H = H(X_i^*) - H(X_i)$

si $\Delta H \leq 0$ on prend $X_{i+1} = X_i^*$

Sinon si $\Delta H > 0$ alors :

$$X_{i+1} = \begin{cases} X_i^* & \text{avec la probabilité } \exp\left(-\frac{\Delta H}{K_B T}\right) \\ X_i & \text{avec la probabilité } 1 - \exp\left(-\frac{\Delta H}{K_B T}\right) \end{cases}$$

Les probabilités de transition ainsi définies ne satisfont pas seulement la relation (11) mais aussi la relation (16). La chaîne de Markov ainsi construite est alors apériodique mais on ne sait pas si elle demeure irréductible. Ceci n'est pas grave puisqu'on peut montrer que la chaîne ainsi construite a bien comme distribution limite celle de l'équilibre thermique.

Il reste un problème pratique qui est né du fait que l'on ne peut réaliser qu'un nombre fini d'étapes. Si à une étape L de la chaîne de Markov la distribution devient stationnaire, on dit alors qu'on a atteint la convergence du procédé. L n'est pas déterminé à l'avance et dépend du système étudié.

1.7- ENERGIE D'INTERACTION INTERMOLECULAIRE

L'enthalpie moyenne de la dissociation d'une liaison chimique covalente ou ionique est de l'ordre de grandeur de 100 kcal/mole. Parallèlement l'énergie d'interaction intermoléculaire accompagnant la complexation ne représente qu'un dixième ou un centième de celle d'une liaison chimique ordinaire. Suivant la grandeur de l'énergie mise en jeu pendant la complexation entre deux espèces $A+B \rightarrow A \dots B$, nous pouvons parler d'interaction intermoléculaire « faible » (complexe de Van-der-Waals) ou forte (complexe à liaison hydrogène, complexe de transfert de charge). Les distances intermoléculaires de complexation sont nettement supérieures à celles des liaisons chimiques ordinaires. Ainsi les molécules et leurs associations se distinguent essentiellement par l'énergie et les distances intermoléculaires.

Nous avons utilisé la méthode de Monte-Carlo, basée sur l'algorithme de Metropolis pour déterminer l'énergie d'interaction d'agrégats ioniques contenant des molécules d'eau. L'observable mesurée est donc l'hamiltonien lui-même.

Soit le système Q composé de N entités chimiques R_i .

L'énergie d'interaction de ce système est donnée par :

$$E_{\text{int}}(Q) = E_Q - \sum_{i=1}^n E(R_i) \quad (21)$$

$E(Q)$ et $E(R_i)$ sont les énergies totales de Q et de l'entité R_i . $E_{\text{int}}(Q)$ peut s'écrire aussi sous la forme:

$$E_{\text{int}}(Q) = \sum_{i<j} E_{\text{int}}^{(2)}(R_i, R_j) + \sum_{i<j<k} E_{\text{int}}^{(3)}(R_i, R_j, R_k) \dots \sum_{i<\dots<n} E_{\text{int}}^{(n)}(R_i \dots R_n) \quad (22)$$

$E_{\text{int}}^{(n)}$ représente l'interaction due à la présence simultanée des n entités.

Dans une première approximation on néglige les énergies d'interaction d'ordre supérieur à deux et on a alors:

$$E_{\text{int}}(Q) = \sum_{i<j} E_{\text{int}}^{(2)}(R_i, R_j) \quad (23)$$

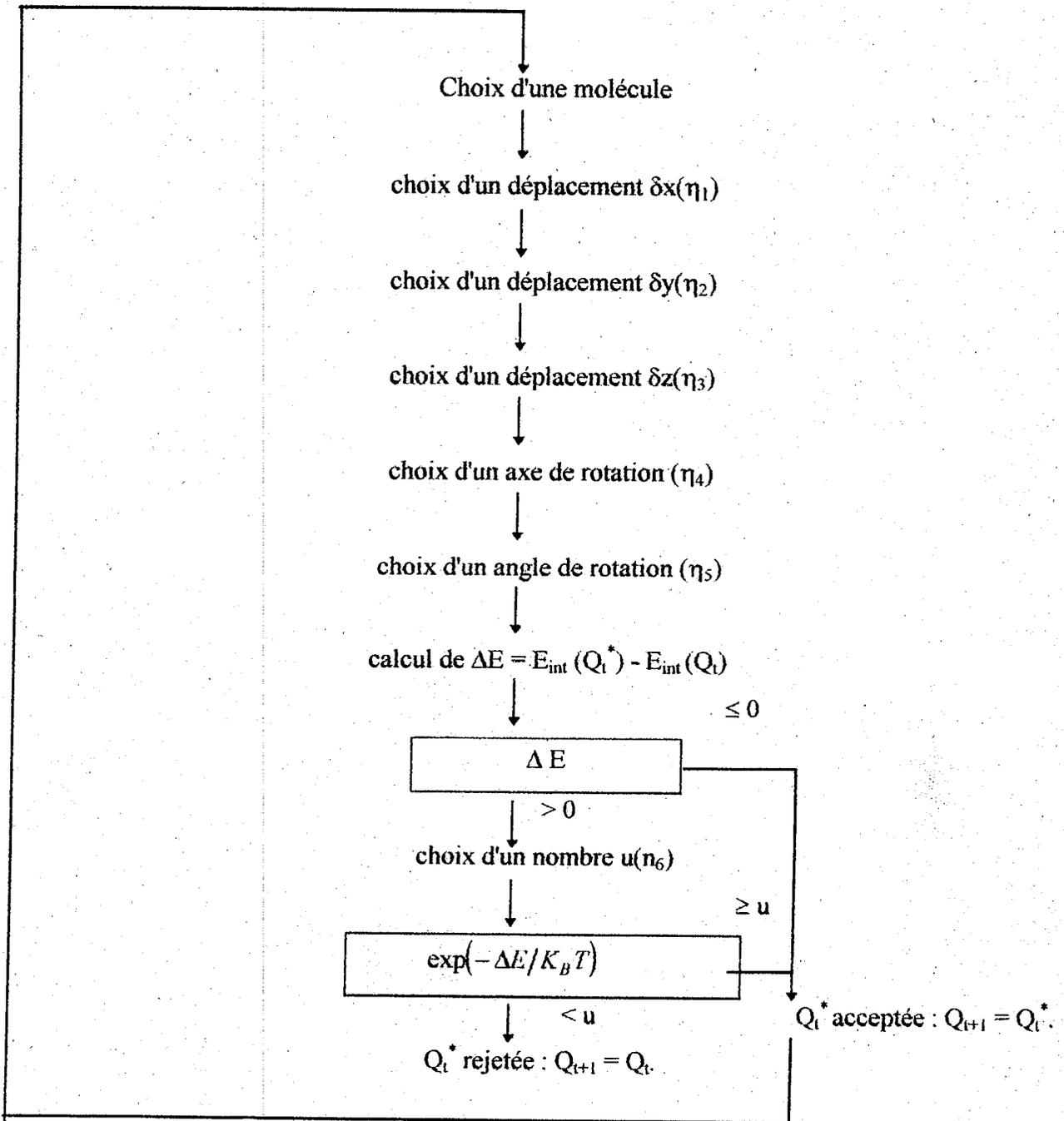
Cette approximation est suffisante dans le cas des systèmes à N très grand, mais pour des systèmes à N petit, elle n'est pas suffisante et on a au moins besoin de l'interaction au troisième ordre. Les $E_{\text{int}}^{(n)}$ ($n = 2, 3$) seront représentées à l'aide de formules analytiques simples.

I.8- ALGORITHME DE METROPOLIS

Le programme Monte-Carlo que nous utilisons a été écrit par Clémenti et al [13], il est basé sur la méthode de Metropolis. Il utilise les nombres pseudo-aléatoires de la série de Lehmer ($\eta_1, \eta_2, \dots, \eta_6$) pour générer la configuration X_i^* à partir de X_i . A chaque étape on ne fait bouger qu'une seule entité. Dans nos calculs on fixe l'ion et on fait bouger les différentes molécules d'eau.

E_{int} est calculée sur toutes les configurations générées, c'est à dire en considérant aussi celles qui ne sont pas prises comme référence pour générer la configuration suivante. L'utilisation des nombres pseudo-aléatoires permet la vérification à tout moment des calculs effectués : il suffit de repartir de la même configuration de départ.

Le schéma suivant représente l'algorithme de Metropolis utilisé.



On utilise 6 séries de Lehmer ayant les mêmes a et m pour déterminer le mouvement de la molécule et le nombre u .

On s'assurera avant le calcul de ΔE que le mouvement de la molécule n'engendre pas une interaction aberrante. On regarde si les nouvelles distances entre la molécule déplacée et les autres molécules ne sont pas très courtes.

Les paramètres des séries de Lehmer utilisés dans le programme de Clémenti et al [13] sont :

$$a = 3125$$

$$m = 2^{26}$$

pour la suite	η_1	on a	$\eta_1^0 = 290481$
pour la série	η_2	on a	$\eta_2^0 = 18024957$
pour la série	η_3	on a	$\eta_3^0 = 7690589$
pour la série	η_4	on a	$\eta_4^0 = 631247$
pour la série	η_5	on a	$\eta_5^0 = 386547$
pour la série	η_6	on a	$\eta_6^0 = 753289$

CHAPITRE II

INTERACTIONS INTERMOLECULAIRES

II.1- INTERACTIONS INTERMOLECULAIRES

Les interactions entre deux entités chimiques sont dues à la force coulombienne. Ceci n'exclue pas l'existence d'autres forces, telles que les forces newtoniennes électromagnétiques, nucléaire forte et nucléaire faible, mais l'action des forces autres que coulombiennes est très faible.

Ces interactions se décomposent en plusieurs termes.

II.1.1- Terme électrostatique

Il résulte de l'interaction entre les moments électriques permanents (charge, dipôle, quadripôle...). Ce terme peut être, soit attractif soit répulsif selon la position des deux entités l'une par rapport à l'autre.

II.1.2- Terme d'induction

Attractif dans le cas de molécules dans leur état électronique fondamental, résultant de l'interaction des moments permanents d'une molécule avec les moments induits par polarisation dans l'autre molécule et réciproquement.

II.1.3- Terme de dispersion

Attractif, d'origine purement quantique et qui peut être relié aux polarisabilités électroniques des deux partenaires (molécules ou atomes) il est faible par rapport au terme électrostatique.

II.1.4- Terme d'échange

Toujours répulsif, il se manifeste à courte distance intermoléculaire et croît rapidement lorsque celle-ci décroît. Il se décompose en deux parties : la première est le terme d'échange au premier ordre, il correspond à l'énergie de répulsion, le deuxième est un terme d'échange au second ordre qui correspond principalement au terme du transfert de charge.

La liaison hydrogène apparaît comme une interaction locale où prédominent le terme électrostatique et dans une moindre mesure le terme de transfert de charge.

II.2- FORMULES ANALYTIQUES SIMPLES DU POTENTIEL INTERMOLECULAIRE

II.2.1- Introduction

L'utilisation des méthodes de la chimie quantique reste limitée à de petits nombres de configuration géométrique de taille moyenne. Les différentes méthodes de physique statistique et autres font appel aux calculs des interactions intermoléculaires. Vu le nombre important des configurations

traitées dans un calcul de simulation, on ne peut alors utiliser les programmes de chimie quantique pour l'évaluation de l'énergie. Ces programmes étant très coûteux en temps de calcul. Dans les calculs de Monte-Carlo, l'énergie d'interaction totale du système étudié est le plus souvent approchée par la somme des énergies d'interaction des couples d'éléments de ce système. Les différentes contributions sont calculées par des formules analytiques simples, les paramètres de ces formules sont généralement ajustés à partir des données empiriques et/ou théoriques. Si ces formules limitent le temps de calcul, elles présentent parfois des insuffisances. Leurs qualités dépendent généralement de leur mode d'élaboration. Le choix de ces formules dépend des propriétés du système qu'on veut étudier par simulation.

II.2.2- Formes générales des formules analytiques

Dans la méthode de distribution des fonctions nommées, aussi « référence interaction Site model » RISM [15]. Le potentiel d'interaction entre 2 molécules A et B est représenté par la somme de termes d'interaction entre 2 atomes (type atome-atome).

$$U(A, B) = \sum_{\alpha}^A \sum_{\beta}^B U_{\alpha\beta}(r_{\alpha\beta}) \quad (24)$$

$r_{\alpha\beta}$: la distance entre l'atome α de la molécule A et l'atome β de la molécule B.

$U_{\alpha\beta}$: fonction dépendante des propriétés des deux atomes α et β et composée de quatre termes; un terme électrostatique, un terme d'induction, un terme de répulsion, un terme de dispersion et un terme de transfert de charge qui est généralement négligé.

a)- Terme électrostatique

Le potentiel électrostatique peut être représenté par la formule suivante :

$$U_{el}(A, B) = \sum_{\alpha}^A \sum_{\beta}^B \frac{q_{\alpha}^A q_{\beta}^B}{r_{\alpha\beta}} \quad (25)$$

où, q_{α}^A et q_{β}^B sont les charges fractionnelles respectivement de l'atome α dans la molécule A et de l'atome β dans la molécule B. Ces charges effectives permettent de reproduire le potentiel électrostatique calculé à partir des développements multipolaires des distributions des charges des 2 molécules.

$r_{\alpha\beta}$: la distance entre l'atome α de la molécule A et l'atome β de la molécule B.

b)- Terme d'induction. (dénommé polarisation dans la Réf. [16])

Il est égal à la somme des énergies de polarisation de toutes les liaisons, il est représenté par la formule suivante:

$$u_{ind}(A,B) = -\frac{1}{2} \sum_U^A \vec{E}_U^A * \vec{T}_U^A * \vec{E}_U^A - \frac{1}{2} \sum_V^B \vec{E}_V^B * \vec{T}_V^B * \vec{E}_V^B \quad (20)$$

où, $T_U(A)$ est le tenseur de polarisabilité de la liaison u de la molécule A .

$\vec{E}_U(A)$ est le champ électrique crée par les atomes de la molécule B au centre de masse de la molécule A .

Le champ électrique est calculé au centre de masse de la liaison [117]. Si la distribution est représentée par des charges atomiques effectives comme pour le cas de l'énergie électrostatique alors le champ électrique est donnée par la formule suivante :

$$\vec{E}_U^A = \sum_{\lambda}^B q_{\lambda}^{\beta} \frac{\vec{r}_{\lambda U}}{r_{\lambda U}^3} \quad (21)$$

$\vec{r}_{\lambda U}$: le vecteur qui lie l'atome λ au centre des charges de la liaison u .

L'utilisation des formules du type atome-atome est plus intéressante en raison de sa commodité dans les calculs. Pour ce fait on décompose la polarisabilité de liaison en polarisabilité atomique. La formule reste similaire, il suffit de remplacer la liaison par l'atome.

c)- Termes de répulsion et de dispersion

En négligeant la contribution de transfert de charge, les seuls termes qui apparaissent dans le cas des interactions entre systèmes non polaires sont les termes de répulsion et de dispersion. Ces derniers se trouvent groupés dans les potentiels de Lennard-Jones [18] et le potentiel de Buckingham [19] et qui sont des potentiels très représentatifs de ces termes.

L'énergie de dispersion est représentée en général par C_6/R^6 , le paramètre C_6 étant négatif. Des développements jusqu'aux termes en R^{-10} sont également utilisés [20]. En effet, les termes C_8/R^8 ou C_{10}/R^{10} peuvent être très importants dans la région d'équilibre et à courtes distances, ils dépendent des orientations des systèmes interagissants. Le développement jusqu'au terme C_{10}/R^{10} surestime l'énergie de dispersion à courtes distances, d'où l'utilisation de fonctions d'amortissement [21]. L'énergie de dispersion provient de l'interaction mettant en jeu les polarisabilités de liaisons. Mais pour les mêmes raisons qu'on trouve dans le cas de l'énergie de polarisation, la plupart des formules utilisées l'évalue comme une interaction atome-atome. Il en est de même pour l'énergie de répulsion. Ce dernier terme est généralement représenté sous deux formes C_{12}/R^{12} et $\exp(-bR)$.

CHAPITRE III

RESULTATS

III.1- PRESENTATION DU SYSTEME

III.1.1- Structure de l'ion OH⁻

Il est bien connu par les expérimentateurs et les théoriciens que l'étude des anions est très difficile [22]. Les expérimentateurs sont confrontés au problème de générer les espèces anioniques en grandes quantités, pour les observer au deçà du bruit de fond, et les théoriciens doivent utiliser des bases étendues dans les calculs de chimie quantique. L'ion hydroxyde HO⁻ (qui est formé avec l'ion hydronium H₃O⁺, lors de la dissociation de l'eau) joue un rôle important dans plusieurs processus de transfert de proton [23] que comprennent une large classe de systèmes biologiques [24] aussi bien qu'atmosphériques [1,25].

Il est à noter que l'ion OH⁻ est instable et sa durée de vie est du même ordre de grandeur que celui de l'ion hydronium [26].

La littérature présente plusieurs études théoriques des caractéristiques de l'ion hydroxyde.

▪ Pour ce qui concerne la longueur de l'unique liaison de l'ion OH⁻, plusieurs données sont disponibles. En utilisant les deux bases 6-31G* [27] et 6-31G* augmentée d'une fonction diffuse P sur l'atome d'oxygène, IKUTA a optimisé cette distance O—H. Les valeurs qu'il a trouvées sont respectivement: 0,963 Å et 0,956 Å [27]. La valeur expérimentale déterminée en phase gazeuse est égale à 0,964 Å [28], celle donnée par les tables [29] est de 0,984 Å, alors que celle obtenue par Jonsson [37] donne une valeur égale à 0,98 Å. Le tableau 1 donne les longueurs de liaisons en fonction des bases mises en jeu par différents auteurs.

▪ Pour ce qui est de l'énergie totale de l'ion OH⁻, elle dépend de la base utilisée et de la longueur de liaison, le tableau 1 résume aussi l'énergie totale de l'ion hydroxyde ainsi que le moment dipolaire calculé à partir des différentes bases.

La base utilisée	La référence	r_{O-H} (Å)	E_T (u, a)	Moment dipolaire en Debye	
SCF / TZ	[22]	0,968	-75,3843	1,77	
SCF / TZ + Diffuse		0,967	-75,3938	1,83	
TZ + p (fct de pol)		0,948	-75,0439	1,52	
SCF / TZ + 2 p + Diffuse		0,943	-75,4163	1,35	
Limite Hartre - Fock		0,943	-75,4166	1,39	
RHF / 6 - 31 + G**	[33]	0,947	-	-	
RHF / 6 - 311 ++ G**		0,945	-	-	
MP2 / 6 - 31 + G**		0,969	-	-	
MP2 / 6 - 31 ++ G**		0,965	-	-	
SCF / 6 - 31 G*	[27]	-	-75,3266	-	
SCF / 6 - 311 G** (a)		-	-75,3613	-	
SCF / DZP + s(d)		-	-75,3669	-	
SCF / 6 - 31 G* + P		-	-75,3755	-	
SCF / 6 - 311 G** + P (a)		-	-75,4057	-	
SCF / [5s 4p 1d / 3s 1p] (b)		-	-75,4044	-	
SCF / [5s 4p 1d / 3s 1p] + (3s, 2p) (b)		-	-75,4052	-	
SCF / [5s 4p 2d / 3s 2p] (b)		[30]	-	-75,4069	-
			-	-76,36	-
			0,97		

TABLEAU 1

Energie totale en (u, a), la longueur de liaison en Å ainsi que le moment dipolaire (Debye) en fonction des différentes bases.

a- Les bases 6-311 G** et 6-311 G**+p (la même base augmentée d'une fonction diffuse p sur l'atome d'oxygène ($d_p(O) = 0,079$)) sont tirées de la référence [31].

b- [5s 4p 1d/3s 1p] et [5s 4p 1d/3s 1p] +(3s + 2p) (la même base augmentée de fonction gaussiennes diffuse) sont tirées des références [32] et [30].

c- La base [5s 4p 2d / 3s 2p] est tirée des références [32] et [30].

d- C'est une base du type double Zêta plus une fonction de polarisation augmentée d'une fonction diffuse sur l'atome d'oxygène ($d_s/O = 0,0845$).

III.1.2- Structure de la molécule d'eau

L'eau est un système très complexe et joue un rôle très important en chimie. C'est l'un des composants les plus courants des systèmes étudiés en chimie physique, particulièrement par la méthode de simulation de dynamique moléculaire et de Monte-Carlo.

Une étude bibliographique nous a révélé l'existence de plusieurs données théoriques et expérimentales concernant les caractéristiques géométriques, énergétiques et électriques de la molécule d'eau.

Nous dressons dans le tableau suivant quelques une de ces données.

Base	Référence	R(O-H) (Å)	Angle (H ₂ O) (degré)	Energie totale Hartree	Moment dipolaire (Debye)
SCF / TZ	[22]	0,951	112,4	-75,38434	1,77
SCF / TZ + Diffuse		0,951	112,4	-75,39388	1,83
SCF / TZ + P		0,944	106,2	-75,40398	1,52
SCF / TZ + 2P + Diffuse		0,941	106,5	-75,41635	1,35
Near Hartree - Fock		0,941	106,2	-75,41667	1,39
HF / DZvP	[34]	0,978	112,13		
exp		0,9572	104,52		
SCF / 6 - 31 G*	[27]			-76,0108	
SCF / 6 - 31 G**				-76,0469	
SCF / 6 - 31 G* + P				-76,0172	
SCF / 6 - 311 G** + P				-76,0531	
SCF / [5s 4p 1d / 3s 1p]				-76,0504	
SCF / [5s 4p 1d / 3s 1p]+(3s 2p)				-76,0513	
SCF / [5s 4p 2d / 3s 2p]				-76,0513	
exp	[36]			-76,4650	0,728
SCF (5s 3s/3s)	[37]			-75,5493	1,01
SCF (5s 3p/3sp)				-75,5919	0,910
SCF (9s 5p/3sp)				-76,0336	0,960
SCF (9s 5p 2d/3s 2p)				-76,0421	0,782

TABLEAU 2

Quelques caractéristiques de l'eau en fonction de quelques bases.

III.2- INTERACTION INTERMOLECULAIRE

III.2.1- Interaction H₂O—H₂O

L'interaction entre les molécules d'eau joue un rôle important dans le comportement et les propriétés des systèmes contenant l'eau.

Plusieurs études théoriques [20] ont traité l'interaction entre molécules d'eau. Des études expérimentales [40, 39] ont aussi traité le même sujet. De telles études permettent la paramétrisation des fonctions représentatives du potentiel d'interactions entre deux molécules d'eau.

Le potentiel analytique d'interaction entre deux molécules d'eau est représenté par plusieurs formules. De ces formules, nous citons celles nommées dans la littérature MCY [40], CH [44], SPC [45], BF [46], TI P3P [42], TI P4P [42], ST2 [43] et AFHF [41]. Les paramètres des formules telles que MCY, CH, AFHF sont ajustés de façon à reproduire des résultats des calculs ab-initio de mécanique quantiques sur des surfaces de potentiel intermoléculaire. Pour les autres formules, des données expérimentales ont été utilisées pour déterminer ces paramètres.

Une étude comparative entre ces différentes formules analytiques a été réalisée dans notre laboratoire [63]. Il a été noté des désaccords parfois très importants entre ces formules et aussi qu'il faut être très prudent quand à l'utilisation de ces formules.

Etant déjà implémenté dans le programme Monte-Carlo que nous utilisons dans nos travaux, nous employons la formule MCY pour calculer l'énergie d'interaction entre deux molécules d'eau. Cette dernière a été proposée par Matsouka et ses collaborateurs [40]. Ils ont effectué un nombre important de calculs d'interactions de configuration CI. La forme générale de ce potentiel est la suivante:

$$E(CI) = \sum_{i=2}^4 \sum_{j=2'} C(i, j) + \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1'} ER(i, j) + EA(2,1') + EA(3,1') + EA(1,2') + EA(1,3') \quad (28)$$

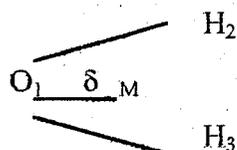
$$\text{avec } C(i, j) = \frac{Q(i)Q(j)}{R(i, j)}$$

$$ER(i, j) = A(i, j) \exp(-r(i, j)\alpha(i, j))$$

$$EA(i, j) = A \exp(-r(i, j)\alpha)$$

où : *i* est un site du monomère 1 et *j* est un site du monomère 2.

les différents paramètres en u. a sont les suivants :



δ : la distance sur l'axe c_2 portant la charge négative $-2q$

$A(O, O) = 1864,27482$	$\alpha(O, O) = 2,753110$
$A(O, H) = 0,662712$	$\alpha(O, H) = 1,299981$
$A(H, H) = 2,684452$	$\alpha(H, H) = 1,439787$
$Q^2 = 0,565717$	$\delta = 0,487741$
$A' = 0,675342$	$\alpha' = 1,141494$

III.2.2- Interaction OH^- — H_2O

A) INTRODUCTION

Les études cristallographiques ont montré l'existence de l'hydroxyde hydraté $H_3O_2^-$ alternativement connu comme l'anion dihydroxyde. La géométrie de ce dernier a fait l'objet de divers travaux [47, 50, 51].

Plusieurs études théoriques au niveau SCF ont montré que la géométrie de l'ion $H_3O_2^-$ est asymétrique (l'hydrogène de la liaison se trouve à des distances différentes des deux oxygènes). Newton et Ehrenson [2] utilisant la base 4-31G, montrent que la géométrie asymétrique (l'angle que fait l'ion hydroxyde avec l'axe de la liaison OH de la molécule d'eau est différent de celui de la molécule d'eau ainsi que la liaison hydrogène n'est pas linéaire) plane est comme la configuration d'énergie minimum. Roos, Kramer et Dierksen [31], utilisent une base étendue avec des fonctions de polarisation sur les atomes d'oxygène et hydrogène, ils ont montré que la géométrie asymétrique plane est meilleure par rapport à la géométrie symétrique avec une différence d'énergie de 1,58 Kcal/mole. Des résultats similaires ont été trouvés par Stogard et al [48] en utilisant la base Gaussienne limitée et par Jorgensen et Ibrahim en utilisant les bases 4-31G et 6-31G* [52]. Bernard Schlegel [51] par des calculs ab-initio a trouvé la géométrie asymétrique préférentielle.

L'objectif principale de notre travail est l'étude des hydrates $OH^- (H_2O)_n$ à partir des calculs Monte-Carlo. Pour ce fait nous avons besoin de formules analytiques simples pour évaluer l'énergie d'interaction entre une molécule d'eau et l'ion HO^- . Dans une étude bibliographique nous avons trouvé

deux fonctions analytiques décrivant ce potentiel d'interactions. Nous nous proposons de faire une étude comparative entre ces deux dernières avant de les utiliser dans des calculs Monte-Carlo. Dans cette étude nous évaluons l'énergie d'interaction entre l'ion HO^- et la molécule d'eau en fonction des distances intermoléculaires et des orientations de l'un par rapport à l'autre.

B) PRESENTATION DES FORMULES

B.1- Présentation de la formule I

Les travaux de la référence [33] ont montré que l'énergie d'interaction entre l'ion OH^- et une collection de molécules d'eau a été évaluée au moyen de la formule suivante:

$$U_{iw}^+ = \sum_i 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{R_{oi}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{R_{oi}} \right)^6 \right] + \sum_m \sum_n \frac{q_m q_n}{R_{nm}} - \sum_i \frac{1}{2} \alpha F_i^2 - S \frac{1}{2} F' \alpha' F' \quad (29)$$

$$\text{où } S = \left[1 - e^{\gamma(U - U_0)} \right]^{-1}$$

Ce potentiel est composé du terme de Lennard-Jones, du terme électrostatique ainsi que deux terme de polarisation.

B.1.a- Le Terme de Lennard-Jones

Il englobe le terme de répulsion et le terme de dispersion

$$I = \sum_i 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{R_{oi}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{R_{oi}} \right)^6 \right]$$

Dans cette équation ε et σ sont les paramètres de Lennard-Jones. Ils représentent l'interaction entre l'atome d'oxygène de l'ion O et ceux des molécules d'eau i.

R_{oi} est la distance entre l'atome d'oxygène de l'ion et ceux des molécules d'eau.

B.1.b- Le Terme Electrostatique

Représenté par le terme suivant:

$$H = \sum_m \sum_n \frac{q_n q_m}{R_{nm}}$$

où q_n et q_m sont les charges effectives sur les sites n de l'ion OH^- et sur les sites m des molécules d'eau respectivement.

R_{nm} est la distance entre tous les atomes de l'ion et ceux des molécules d'eau.

B.1.c- Le Terme de polarisation des molécules d'eau par l'ion HO^-

Il est représenté par le terme : $\sum_i \alpha F_i^2$ c'est la polarisation des molécules d'eau par l'ion HO^- où :

α : le paramètre représentant la polarisabilité moyenne de la molécule d'eau

\vec{F}_i : est le champ électrique créée par l'ion HO^- au centre de masse de chaque molécule d'eau, il est calculé à partir de la formule suivante:

$$\vec{F}_i = \sum_i \frac{q(i)\vec{r}(i)}{r^3(i)}$$

où, $\vec{r}(i)$ est le vecteur distance entre les atomes de l'ion HO^- et le centre de masse de chaque molécule d'eau.

B.1.d- Le Terme de polarisation de l'ion par les molécules d'eau

Il représente la polarisation de l'ion par les molécules d'eau, il est donné par la formule suivante:

$$IV = S \frac{1}{2} F' \alpha' F' \quad \text{où} \quad S = \left[1 - e^{\gamma(U - U_0)} \right]^{-1}$$

où, α' : le tenseur de polarisabilité est représenté par la matrice suivante:

$$\begin{pmatrix} \alpha_{//} & & 0 \\ & \alpha_{\perp} & \\ 0 & & \alpha_{//} \end{pmatrix}$$

où, $\alpha_{//}$ et α_{\perp} sont les polarisabilités respectivement parallèles et perpendiculaires.

\vec{F}' : le champ électrique créée par les molécules d'eau au centre de masse de l'ion OH^- , représenté par la formule donnée précédemment.

La fonction S représente la polarisation de Zundel pour la configuration à faible énergie où les fortes liaisons d'hydrogène existent et elle n'est pas mise en jeu pour le cas de configuration à fortes énergies où ces liaisons sont cassées.

La quantité U comprend les énergies d'interactions de Lennard-Jones; coulombienne et la polarisation de l'eau entre l'ion et ses plus proches voisins.

U_0 et λ sont des constantes.

Dans cette partie on étudie le dimer $\text{OH}^- - \text{H}_2\text{O}$. Donc la formule qu'on utilise avec est la suivante:

$$U_{iw} = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{R_{oi}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{R_{oi}} \right)^6 \right] + \sum_m \sum_n \frac{q_m q_n}{R_{mn}} - \frac{1}{2} \alpha F^2 - \frac{1}{2} F' \alpha' F'$$

Dans ce cas i représente qu'une seule molécule d'eau et ainsi on aura :

R_{oi} : la distance entre l'atome d'oxygène de l'ion et l'atome d'oxygène de l'eau.

F : le champ électrique crée par l'ion au centre de masse de la molécule d'eau.

Le terme $e^{Y(U-U_0)}$ est négligé puisqu'on a qu'une seule molécule d'eau donc $S = 1$ (il est considéré lorsqu'on a l'effet à multicorps plus de 5 molécules d'eau).

B.2- Géométrie des monomères et paramètres de la formule I

La référence [33] utilise les données suivantes:

- Pour H_2O :

$$\alpha = 109^\circ 28'$$

$$R(\text{O} - \text{H}) = 1 \text{ \AA}$$

- Pour OH^- :

$$R(\text{O} - \text{H}) = 1,2 \text{ \AA}$$

Les paramètres sont réunis dans le tableau suivant :

	ε / k_B (K)	σ (Å)	α (Å ³)	$\alpha'_{//}$ (Å ³)	α'_{\perp} (Å ³)
HO ⁻ / H ₂ O	364,66	2,958	1,444	5	12,5

TABLEAU 3

Paramètres utilisés par la formule analytique I

Les charges utilisées sont les suivantes :

	H ₂ O	OH ⁻
q (O) (\bar{e})	-0,82	-1,1
q (H) (\bar{e})	0,41	0,1

TABLEAU 4

Charges utilisées par la formule analytique I

B.3- Présentation de la Formule II

Les travaux de la référence [30] évaluent le potentiel d'interaction entre l'ion hydroxyde et la molécule d'eau par la formule suivante:

$$V(i, j, a, b) = -\frac{A(a, b)}{r^8(i, j)} + \frac{B(a, b)}{r^{12}(i, j)} - \frac{C(a, b)}{r^3(i, j)} + D(a, b) \exp\left[-W(a, b)r(i, j)\right] + \left[\frac{q(i)q(j)}{r(i, j)}\right] \quad (30)$$

Ce potentiel est composé successivement du terme de dispersion $\left(-\frac{A(a, b)}{r^8(i, j)}\right)$, de deux termes de répulsion $\left(\frac{B(a, b)}{r^{12}(i, j)}\right)$ et $\left(D(a, b) \exp[-W(a, b)r(i, j)]\right)$, du terme de polarisation $\left(-\frac{C(a, b)}{r^3(i, j)}\right)$, et finalement du terme électrostatique $\left(\frac{q(i)q(j)}{r(i, j)}\right)$

où :

i, j représentent les atomes d'hydrogène et d'oxygène de l'ion hydroxyde et de la molécule d'eau.
 (a, b) les classes des atomes i et j respectivement.

$r(i, j)$ est la distance entre les atomes i, j et elle est exprimé en Å.

$q(i), q(j)$ représentent les charges nettes des atomes i, j et sont exprimées en \bar{e}

B.4- Géométrie des monomères et paramètres de la formule II

Les paramètres A(a, b); B(a, b); C(a, b); D(a, b) et W(a, b) sont donnés dans le tableau suivant :

i - j	A	B	C	D	W
O - O	-55094,88	40580,87	-483,22	-1531595,05	4,59
O - H	26,39	19,54	203,08	13772,15	4,4
H - O	-56305,23	2,02	316,71	-1208392,50	4,4
H - H	1709,90	2762,80	-17,42	22291,30	4,1

TABLEAU 5

Paramètres utilisés par la formule analytique II (en Kcal. Å/mole)

La géométrie utilisée est :

- Pour H₂O :

$$\alpha = 104^{\circ} 5'$$

$$R(O - H) = 0,9572 \text{ \AA}$$

- Pour OH⁻ :

$$R(O - H) = 0,97 \text{ \AA}$$

les charges utilisées sont résumées dans le tableau suivant :

	H ₂ O	HO ⁻
q (O)	- 0,6802	- 1,1021
q (H)	+ 0,3401	+ 0,1021

TABLEAU 6

Charges utilisées par la formule analytique II

Si on compare les deux formules, on remarque que la répulsion est bien marquée dans la deuxième formule et elle est représentée par deux termes $\left(\frac{B(a,b)}{r^{12}(i,j)}\right)$ et $(D(a,b)\exp[-W(a,b)r(i,j)])$ alors que dans la première est représentée par un seul terme. Inversement la polarisation qui est plus importante dans la formule I elle est représentée par deux termes qui sont (III et IV), alors que dans la deuxième par un seul terme qui est $\left(-\frac{C(a,b)}{r^3(i,j)}\right)$.

C) RESULTATS DES CALCULS

Nous recherchons les configurations les plus stables parmi les configurations planes de H_3O_2^- . L'oxygène de l'ion hydroxyde est situé dans le prolongement de l'axe de la liaison O - H de l'eau.

C.1- Résultats de la formule I

Variation de la distance $d_{\text{oi}-\text{ow}}$ dans la géométrie symétrique

On parle de géométrie symétrique car on prend l'angle que fait l'hydroxyde avec l'axe de la liaison O - H de l'eau noté $\text{H}\hat{\text{O}}\text{H}$ égal à celui de H_2O ($109^\circ 28'$).

La géométrie de départ est présentée dans la figure A.

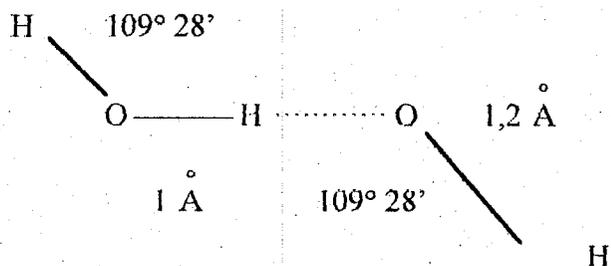


FIGURE - A -

La variation de la distance entre l'oxygène de l'eau et l'oxygène de hydroxyde donne les résultats résumés dans le tableau 7.

$d_{O_i - O_w}$ (Å)	E (Kcal / mole)
2	+ 83,4700
2,05	+ 33,3914
2,2	- 23,1298
2,4	- 39,9734
2,45	- 40,0282
2,5	- 39,3900
2,55	- 38,3050
2,6	- 36,9450
2,7	- 33,8420
2,8	- 30,6530
2,9	- 27,6380
3	- 24,8970
3,2	- 20,3030
3,4	- 16,7570
4	- 10,2192

TABLEAU 7

Energie d'interaction (en K cal / mole) entre l'ion hydroxyde et la molécule d'eau en fonction de la distance entre l'oxygène de l'eau et l'oxygène de l'hydroxyde (formule I).

On remarque que la configuration la plus stable pour la géométrie symétrique est obtenue pour une énergie d'interaction $E = - 40,028$ Kcal/mole avec $d_{O_i - O_w} = 2,45$ Å.

Variation de l'angle que fait OH^- avec l'axe de la liaison O-H de la molécule d'eau

En fixant la distance $d_{O_i - O_w}$ à celle trouvée précédemment c'est à dire à 2,45 Å, on fait varier l'angle $H\hat{O}H$ que fait OH^- avec l'axe de la liaison O - H de l'eau et on calcule l'énergie d'interaction.

La géométrie de départ est présentée par la figure B

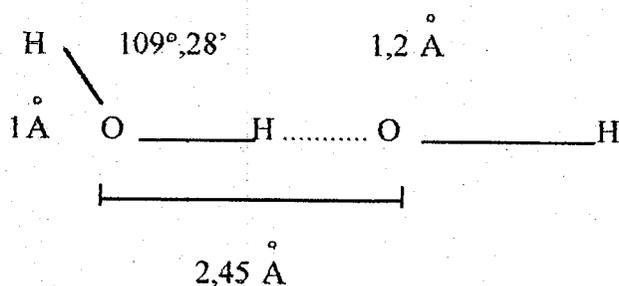


FIGURE - B -

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau suivant :

HÔH (degrés)	E (Kcal / mole)
180	- 37,5150
170	- 37,5680
160	- 37,7220
150	- 37,9802
140	- 38,3418
130	- 39,3560
120	- 39,9956
109,5	- 40,0264
100	- 40,6922
95	- 41,0681
90	- 41,4115
80	- 42,1220
70	- 42,7121
60	- 43,0950
50	- 43,0239
45	- 42,7019

TABLEAU 8

Energie d'interaction (Kcal/mole) entre l'ion d hydroxyde et la molécule d'eau en fonction de l'angle que fait l'hydroxyde avec l'axe de la liaison O - H de l'eau (formule I).

On remarque que la configuration la plus stable a pour énergie $E = -43,095$ Kcal / mole, avec l'angle $\text{H}\hat{\text{O}}\text{H} = 60^\circ$ et $d_{\text{O}_i-\text{O}_w} = 2,45 \text{ \AA}$.

Variation de la distance $d_{\text{O}_i-\text{O}_w}$ dans une géométrie asymétrique

On parle de géométrie asymétrique quand l'angle que fait OH' avec l'axe de la liaison O - H de l'eau est différent de celui de H_2O .

On prend $\text{H}\hat{\text{O}}\text{H}$ égal à celui trouvé précédemment, $\text{H}\hat{\text{O}}\text{H} = 60^\circ$ et on fait varier la distance $d_{\text{O}_i-\text{O}_w}$.

La géométrie de départ est représentée par la figure C

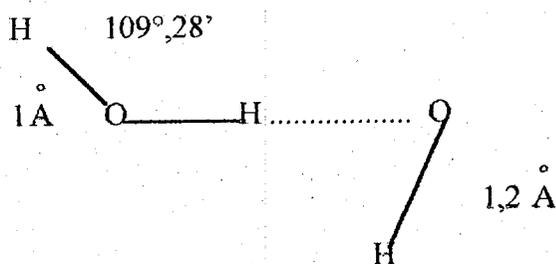


FIGURE - C -

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau suivant :

$d_{\text{O}_i-\text{O}_w} (\text{Å})$	$E (\text{Kcal / mole})$
2	43,7624
2,05	8,7210
2,1	-13,2070
2,2	-36,0150
2,25	-41,0421
2,3	-43,5621
2,35	-44,3941
2,4	-44,1074
2,45	-43,0970
2,5	-41,6350
2,55	-39,9140
2,6	-38,0594
2,65	-36,1589

TABLEAU 9

Energie d'interaction entre l'ion hydroxyde et une molécule d'eau en fonction de la distance $d_{\text{O}_i-\text{O}_w}$ pour $\text{H}\hat{\text{O}}\text{H} = 60^\circ$ (formule I).

Ainsi on peut conclure que pour cette formule que le dimer est plus stable dans une configuration asymétrique, on remarque que pour les mêmes variations de distance nous assistons à une variation nettement plus importante dans le cas de configuration asymétrique que dans le cas de configuration symétrique.

C.2- Résultats de la formule II

On suit le même procédé utilisé pour la formule I

Variation de l'angle que fait OH^- avec l'axe de la liaison O-H de la molécule d'eau

En se basant sur les résultats de la référence [30]. On prend la distance de configuration de départ celle trouvée la plus stable dans ces travaux et qui correspond à une distance $d_{\text{O}^-\text{O}^{\text{H}}}$ = 2,64 Å. On fait varier l'angle $\text{H}^-\text{O}^-\text{H}$ que fait OH^- avec l'axe de la liaison O - H de l'eau.

La géométrie de départ est représentée par la figure suivante :

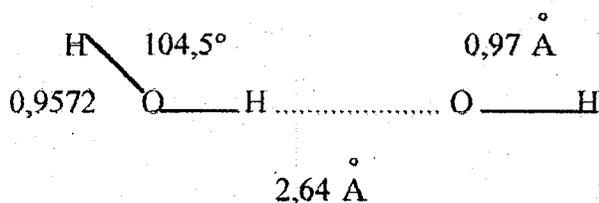


FIGURE - D -

Les résultats obtenus sont dressés dans le tableau suivant :

HÔH (degrés)	E (Kcal / mole)
180	- 24,4300
170	- 24,4740
160	- 24,5283
150	- 24,5848
140	- 24,6264
133	- 24,6281
132,5	- 24,62875
132,25	- 24,62874
132	- 24,62873
130	- 24,6155
127	- 24,5936
120	- 24,5097
110	- 24,1586

TABLEAU 10

Energie d'interaction entre OH⁻ et H₂O en fonction de l'angle HÔH que fait OH⁻ avec l'axe de la liaison O - H de l'eau (formule II).

On remarque que la configuration la plus stable a pour énergie E = - 24,6287 Kcal / mole avec HÔH = 132,5° et d_{oi-ow} = 2,64 .

Variation de la distance d_{oi-ow} dans une géométrie asymétrique

On prend l'angle HÔH égal à celui trouvé précédemment (132,5°) et on fait varier la distance d_{oi-ow}.

La géométrie de départ est représenté par la figure suivant :

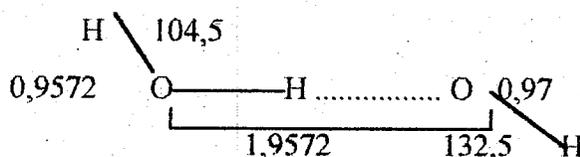


FIGURE - E -

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau suivant :

d_{oi-ow} (Å)	E (Kcal/mole)
1,9571	35,1433
2,0072	17,9315
2,0791	5,8332
2,1072	-2,9361
2,1574	-9,3986
2,2072	-14,1875
2,2572	-17,7231
2,3072	-20,3001
2,3573	-22,1360
2,4072	-23,3919
2,4576	-24,1936
2,5072	-24,6393
2,55	-24,8062
2,562	-24,8100
2,5673	-24,8118
2,5726	-24,8190
2,5773	-24,8092
2,6400	-24,6200
2,6572	-24,5372
2,7078	-24,1895
2,7558	-23,7444
2,7380	-23,2210
2,9072	-22,0525
2,9572	-21,4244
3,1572	-18,8592
3,5072	-14,81910

TABLEAU 11

Energie d'interaction (Kcal/mole) entre OH^- et H_2O en fonction de la distance d_{oi-ow}
(formule II).

On conclut que la configuration la plus stable a une énergie $E = -24,819$ Kcal/mole avec une distance $d_{O_i-O_w} = 2,5726$ Å et un angle $H\hat{O}H = 132,5^\circ$.

Variation de la distance $d_{O_i-O_w}$ dans une géométrie symétrique

On fixe l'angle que fait OH avec l'axe de la liaison OH de la molécule d'eau égal à celui de H_2O c'est à dire égal à $104,5^\circ$ et on fait varier la distance $d_{O_i-O_w}$.

La configuration de départ est représentée par la figure suivante :

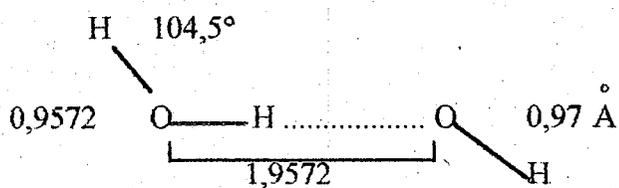


FIGURE - F -

d_{oi-ow} (Å)	E (Kcal/mole)
1,9573	39,4660
2,0574	9,8888
2,1074	0,9183
2,1574	-5,7926
2,1673	-6,9231
2,1786	-7,9221
2,1973	-9,9641
2,2172	-11,7249
2,2376	-13,3030
2,2573	-14,7140
2,2773	-15,9759
2,2972	-17,1010
2,317	-18,1022
2,3375	-18,9911
2,3573	-19,7770
2,3674	-20,1350
2,3779	-20,4700
2,3975	-21,0784
2,4073	-21,3521
2,4172	-21,6080
2,4272	-21,8457
2,4372	-22,0660
2,4391	-22,1086
2,4600	-22,4596
2,5575	-23,6240
2,5773	-23,7273
2,5873	-23,7653
2,5974	-23,7949
2,6574	-23,8160
2,6673	-23,7979
2,6773	-23,7721
2,7052	-23,7415
2,71525	-23,7055
2,7252	-23,6646
2,9252	-23,3924
3,0752	-22,0983
3,2752	-20,4344
3,3072	-18,0910
3,3571	-17,5142
3,4572	-16,9572
3,5574	-15,8794

TABLEAU 12

Energie d'interaction (Kcal/mole) entre l'ion OH⁻ et une molécule d'eau en fonction de la distance d_{oi-ow} dans une géométrie symétrique (formule II).

On remarque ainsi que l'énergie d'interaction correspondante à la configuration la plus stable est $E = -23,8167$ Kcal/mole, pour une distance $d_{O_i-O_w}$ égale à $2,6574 \text{ \AA}$. En comparant ces résultats avec ceux de la géométrie asymétrique on peut conclure que la configuration asymétrique est plus stable.

En conclusion : on peut déduire pour la formule II que la configuration asymétrique est aussi plus stable en accord avec la formule I.

C.3- Comparaison entre les résultats obtenus à partir des deux formules

Nous représentons l'énergie d'interaction pour les deux formules en fonction de $1/d_{O_i-O_w}$, les géométries des monomères sont différentes d'une formule à l'autre.

a) Les courbes de la figure 1 représentent l'énergie d'interaction en fonction de $1/d_{O_i-O_w}$ pour les deux formules dans les cas de géométries symétriques. Elles sont notées sym1 pour la formule I et sym2 pour la formule II. On note que les deux courbes ont la même allure avec une différence dans la zone de stabilité.

En effet pour des $1/d_{O_i-O_w}$ supérieures à $0,47 \text{ \AA}^{-1}$ les deux courbes se superposent. On note aussi que l'énergie minimum pour la formule II est plus basse que celle de la formule I. La première formule donne une énergie plus basse que la deuxième et donc elle donne une plus grande stabilité pour le système $\text{OH}^- - \text{H}_2\text{O}$.

b) Les courbes de la figure 2 représentent l'énergie d'interaction en fonction de $1/d_{O_i-O_w}$ pour les deux formules dans les cas de configuration asymétrique notées respectivement Assym1 et Assym2. Les configurations les plus stables pour les deux formules se situent dans le même voisinage. On note aussi une augmentation rapide de l'énergie en fonction de $1/d_{O_i-O_w}$ aussi bien dans le cas de la formule I que celui de la formule II.

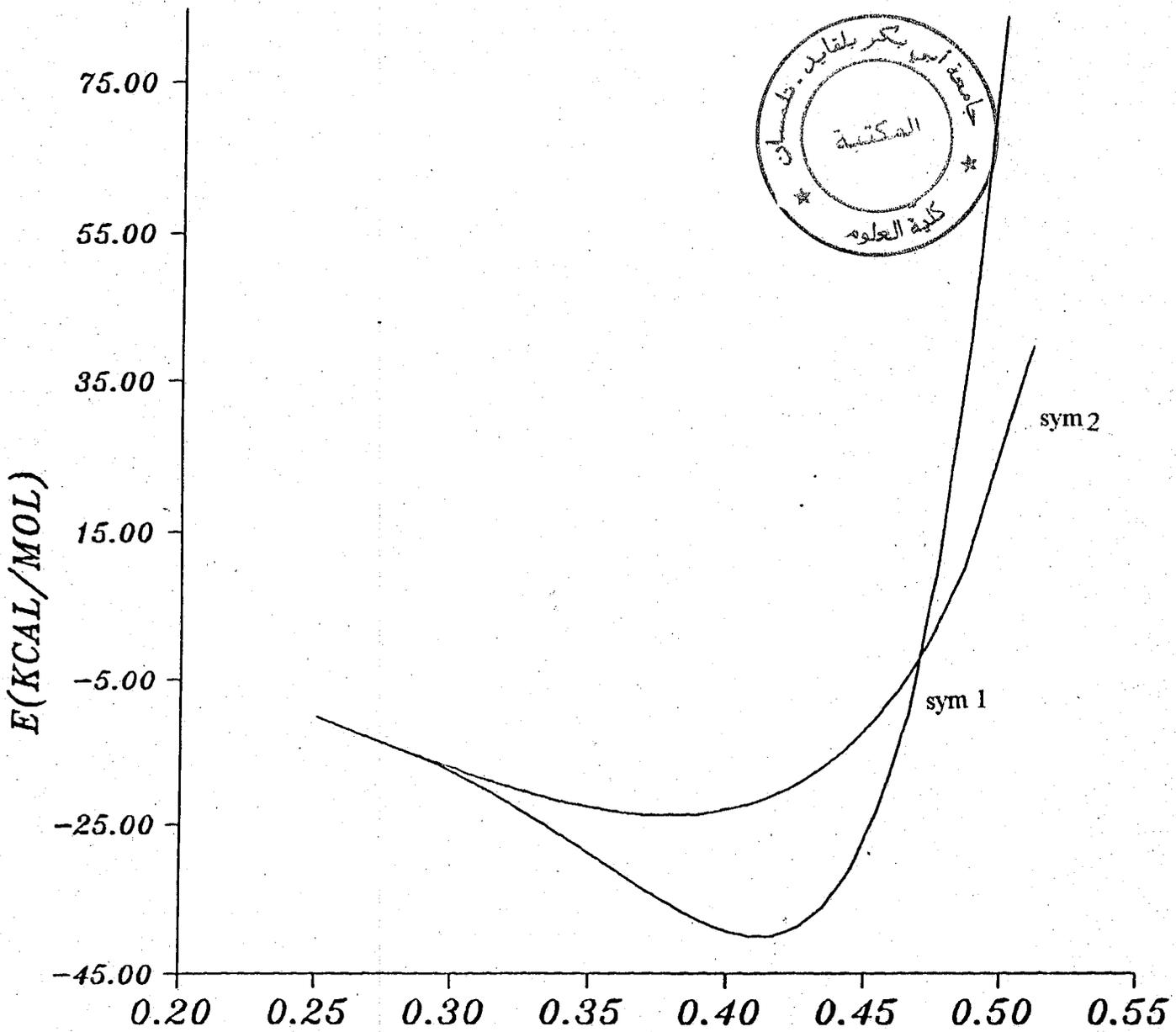


Figure 1.

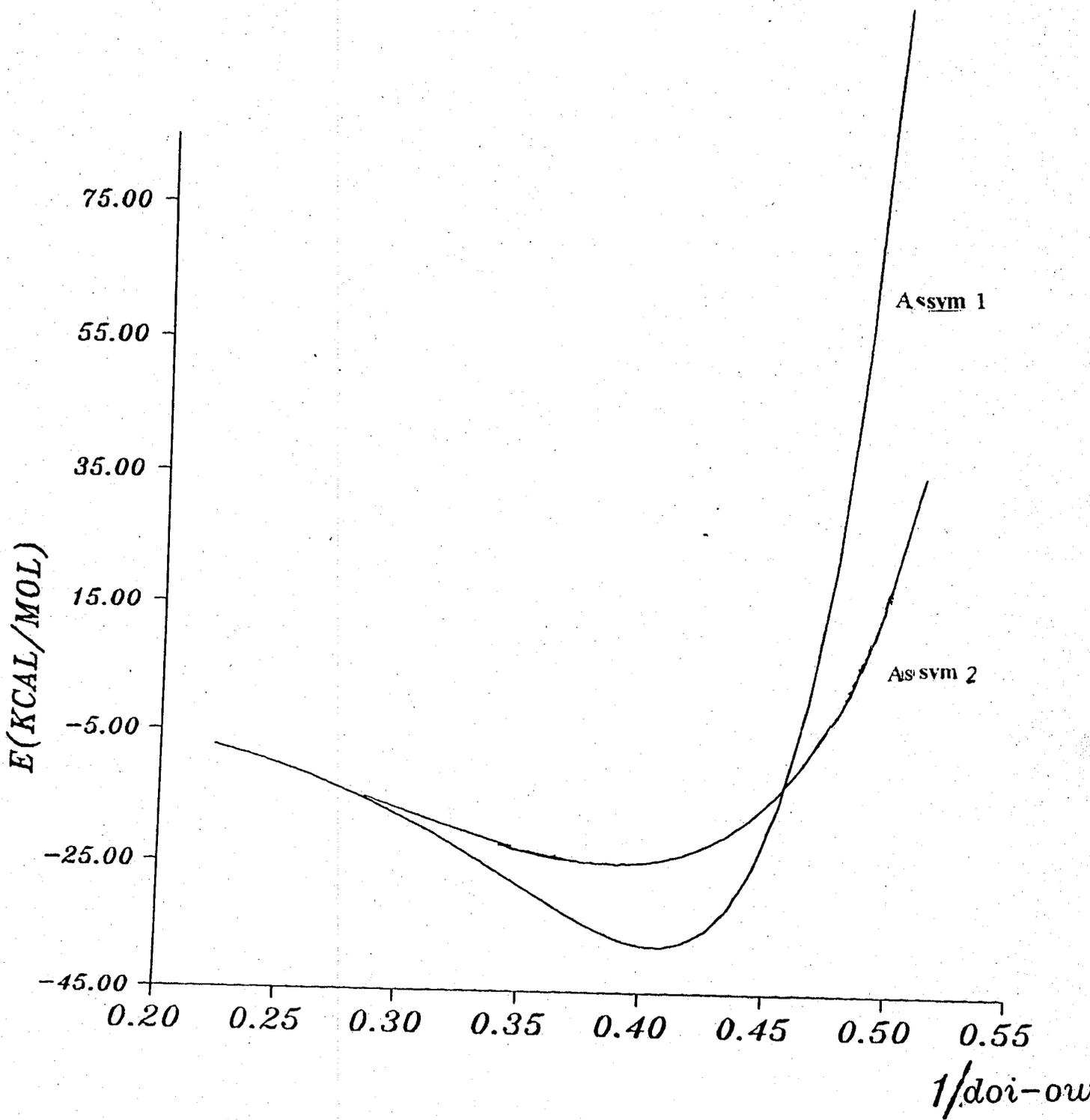


Figure 2

C.4- Conclusion

On constate pour les deux formules que la géométrie asymétrique est plus stable pour le dimère (OH⁻ - H₂O), donc en accord avec les études faites précédemment. le tableau 13 donne les valeurs de l'énergie d'interaction du système donnée par différents auteurs utilisant plusieurs méthodes de calcul théorique.

On remarque que les valeurs trouvées par les deux formules sont comparables avec celles du tableau 13.

D'autre part on a pris les géométries optimisées avec les bases 6-31 G* et 6-31 G* +p dans les travaux de Ikuta [27], et on a calculé les énergies d'interaction avec les deux formules analytiques en utilisant tous les paramètres de ces dernières respectivement. On remarque que les résultats obtenus sont proches de ceux obtenues par les deux formules analytiques (voir tableau 14).

Méthode	Bases	R (O - O) (Å)	HÔH	Energie	Référence	
SCF	6-31G* sym ^a	2,41	102,2	-34,21	[51]	
	6-31G*	2,528	101,8	-35,14		
	6-31G** sym ^a	2,409	102,7	-34,37		
	6-31G**	2,501	102,5	-35,158		
	MP2	6-31G** sym ^a	2,41	102,2		-42,62
	6-31G**	2,528	101,8	-41,705		
MP	6-31G**	2,5		-35,18	[27]	
MP4	631++G**	2,47		-27,87		
HF	6-31G*	2,479	101,7	34,6		
Résultat expérimental				-34		
1 ^{er} formule		2,45 A°	109°,5	-26,8	[61]	
		2,35 A°	60°	-40,028		
	2 ^{eme} formule		2,5722	132,5		-43,23
			2,6572	104,50		-24,819
				-23,816		

TABLEAU 13

Energie d'interaction (Kcal/mole) entre l'ion OH⁻ et une molécule d'eau trouvée par différents auteurs.

a : On parle de géométrie symétrique lorsque l'angle que fait OH⁻ avec l'axe de la liaison de la molécule d'eau est égal à celui de H₂O et que la liaison hydrogène est linéaire.

	R (O - O) (R)	HÔH	E (Kcal/mole)
Formule II	2,475	101,1	-24,04
	2,689	127	-28,549
Formule I	2,479	101,7	-45,477
	2,689	127	-32,053

TABLEAU 14

Energie d'interaction (Kcal/mole) entre l'ion OH⁻ et une molécule d'eau en utilisant les géométries optimisées de la référence [27] et les paramètres respectifs des formules I et II.

III.3- CALCULS DE MONTE-CARLO

III.3.1- Introduction

L'importance des clusters moléculaires a été récemment reconnu a cause de leur rôle dans la compréhension de la transition entre la phase gazeuse et la phase condensée. Les agrégats aqueux de l'ion hydroxyde ont été étudié expérimentalement [53,47] et théoriquement [2,54] dans des travaux antérieurs.

Durant les études expérimentales effectuées sur la vapeur d'eau, Klops et Lompton [53] ont noté l'existence des clusters avec trois molécules d'eau. Knapp et Al [56] reportent l'existence des clusters avec plus de 30 molécules d'eau, alors que Yang et Clastleman [57] ont trouvé des clusters avec jusqu'à 60 molécules d'eau. Ils ont notés que les clusters avec 11, 14, 17 et 20 molécules d'eau sont plus stables.

D'autre part, beaucoup de travaux théoriques avaient pour objet l'étude des couches de solvation. Newton et Al. [2] ont trouvé antérieurement que la première couche est formée de trois molécules d'eau. Les mêmes résultats ont été obtenus dans les travaux présentés par Iñaki Tuñon et Daniele Rinaldi [5], alors que M. Tuckerman [55] montre l'existence de quatre molécules dans la première couche de solvation. D'un autre côté, plusieurs efforts théoriques ont été fait pour l'étude de l'énergie et de la structure des agrégats ioniques $\text{OH}(\text{H}_2\text{O})_n$ [5, 2, 6, 46]. Ces études sont importantes dans la compréhension des propriétés des ions solvatés et leur rôle dans les réactions aqueuses en catalyses acide ou basique.

Dans ce chapitre nous présentons les résultats de nos calculs Monte-Carlo en trois études comparatives entre les deux formules analytiques I et II. La première concerne les énergies d'agrégation, la deuxième concerne la distribution statistique des molécules d'eau autour de l'ion et la troisième concerne les configurations les plus stables.

III.3.2- Détails des calculs

Le programme de Monte-Carlo est basé sur les deux hypothèses:

- a) Il suppose que l'énergie du cluster peut être représentée par la somme des énergies d'interaction entre les paires des molécules.
- b) L'énergie d'interaction entre les paires des molécules peut être représentée par les formules analytiques avec des paramètres adéquats.

Dans notre cas les paires de molécules sont (eau-eau) et (hydroxyde-eau).

Nous avons repris la version du programme utilisé dans des travaux antérieurs [58], et nous lui avons fait subir des modifications. L'interaction eau-eau est décrite par la formule MCY [40], l'interaction ion-eau est représentée par la formule analytique I ou la formule analytique II.

Les calculs sont faits à 300K. Des géométries figées des constituants sont utilisées pour le système (OH⁻ - H₂O) nous avons utilisé les configurations trouvées les plus stables dans le chapitre précédent.

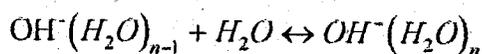
La méthode consiste à produire un grand nombre de configuration du système partant d'une configuration initiale donnée. Elle consiste à changer pas à pas les coordonnées des N molécules du système et à calculer l'énergie correspondante à la configuration obtenue.

III.3.3- Résultats des calculs

Les résultats de nos calculs Monte-Carlo sont classés en deux séries. Dans la première série l'énergie d'interaction entre l'ion HO⁻ et une molécule d'eau est évaluée par la formule analytique I. Dans la deuxième série l'énergie d'interaction est calculée en utilisant la formule analytique II. Dans chaque série les calculs de Monte-Carlo sont effectués par un nombre de molécules d'eau n_E[1,10]. A partir des résultats de ces calculs, nous étudions dans ce qui suit l'énergie d'agrégation, la distribution statistique des molécules d'eau autour de l'ion HO⁻ et les configurations les plus stables.

α) ENERGIE D'AGREGATION

On appelle énergie d'agrégation l'énergie nécessaire à la formation d'agrégats ionique suivant le chemin réactionnel :



Dans le tableau 15 nous avons rassemblé les énergies d'agrégations obtenues à partir des calculs de Monte-Carlo ainsi que quelques valeurs expérimentales disponibles dans la littérature [39, 60, 47, 62]. Les deux formules s'accordent sur le fait que l'énergie d'agrégation de notre système diminue quand le nombre de molécules d'eau n augmente. Cette constatation est en accord avec les résultats expérimentaux. La différence entre les valeurs des énergies d'agrégations pour les deux formules notée ΔEFIFII est de 12,47 pour n = 1. Cette constatation a été relevée dans la première étude comparative entre les deux formules. ΔEFIFII diminue en général quand n augmente pour devenir de 1,511 pour n = 10. On note aussi pour les deux formules un saut d'énergie quand n passe de 3 à 4 voir colonnes (2,3) du tableau 15. Ce résultat a été noté aussi dans le cas du système H₃O⁺(H₂O)_n. On note aussi que les énergies d'agrégation

commencent à osciller à partir de $n = 8$ pour la formule II alors que cette oscillation commence à $n = 10$ pour le cas de la formule I. Les valeurs expérimentales reportées dans le tableau 15 représentent les enthalpies d'hydratation. Ces résultats sont de deux types. Dans le premier type [59] les enthalpies d'hydratation sont déterminées sur des états de non équilibre des systèmes $\text{OH}(\text{H}_2\text{O})_n$. Dans le deuxième type [60, 47, 62] les enthalpies sont déterminées sur des états d'équilibre des systèmes $\text{OH}(\text{H}_2\text{O})_n$. On note un désaccord entre les deux types de résultats. Les valeurs de la référence [47] démontrent un effet de couche de solvation. On remarque que pour $n \geq 4$ les enthalpies sont du même ordre. Nous pouvons supposer alors que pour $n \geq 4$ les molécules d'eau viennent s'ajouter dans la deuxième couche de solvation. Le même comportement est constaté à partir de nos résultats. Il a été noté aussi une oscillation des valeurs quand n augmente de même qu'il a été noté dans nos résultats.

n	Formule I	Formule II	Résultats expérimentaux			
			Réf. 47	Réf. 59	Réf. 60	Réf. 62
1	-37,411	-24,939	-26,5	-34,6	-22,5	-25,0
2	-34,33	-22,25	-17,6	-23,1	-16,4	-17,0
3	-29,846	-18,69	-16,2	-18,4	-15,1	
4	-22,34	-15,4	-12,0		-14,2	
5	-17,887	-13,97	-11,5		-14,1	
6	-15,124	-13,13	-11,2			
7	-15,034	-11,96	-10,4			
8	-13,823	-12,45				
9	-13,061	-11,50				
10	-13,18	-11,67				

TABLEAU 15

Energies d'agrégation trouvées par les deux formules ainsi que quelques résultats expérimentaux (Kcal/mole).

n+1 → n	formule I	formule II
2	3,081	2,689
3	4,484	3,56
4	7,506	3,29
5	4,453	1,43
6	2,763	0,84
7	0,09	1,17
8	1,211	-0,49
9	0,762	0,95
10	-0,12	-0,17

TABLEAU 16

Différence de l'énergie d'agrégation (en Kcal/mole) pour les deux formules.

β) DISTRIBUTION STATISTIQUE DES MOLECULES D'EAU

La distribution statistique des molécules d'eau autour de l'ion est obtenue à partir de l'analyse des configurations géométriques générés au cours des calculs Monte-Carlo. Cette distribution est représentée par le nombre de molécules d'eau qui se trouvent à une distance donnée de l'ion. Dans ce cas, cette distance est celle qui sépare l'atome d'oxygène de l'ion hydroxyde et celui de la molécule d'eau. Elle est notée d_{oi-ow} .

Les histogrammes sont établis par pas de $0,1 \text{ \AA}$. Pour chaque distance d , on détermine le nombre M_N de molécules d'eau dont d_{oi-ow} vérifie la relation $d_{oi-ow} = d \pm 0,05 \text{ \AA}$. Ceci est effectué sur le nombre total de configurations retenues. La division de M_N par le nombre total de configuration retenues donne le nombre normalisé M_N qui est inférieur ou égal à n .

Les figures (3) et (4) représentent les courbes de M_N en fonction de d , les figures (5) et (6) représentent l'intégration de ces courbes. Les figures (3) et (5) concernent les résultats obtenus avec la formule analytique I, les figures (4) et (6) représentent les résultats obtenus à partir de la formule analytique II.

Sur les courbes des figures (3) et (5), nous remarquons l'existence de deux maximums. Dans le cas des résultats liés à la formule analytique I le premier maximum apparaît à la distance $d_{oi-ow} = 2,45 \text{ \AA}$ pour $n = 1$. Cette distance augmente quand n augmente pour se stabiliser à $2,6 \text{ \AA}$ pour $n \geq 5$. Pour la formule analytique II les premiers maximums des courbes se situent entre $2,55 \text{ \AA}$ et $2,75 \text{ \AA}$. La base du premier

maximum correspondant à la formule II est plus large que celle correspondante à la formule I. Ceci est compensé par un pic plus haut dans le cas de la formule I. Le deuxième maximum commence à apparaître à partir de $n = 5$ pour la formule I alors qu'on le voit qu'à partir de $n = 6$ pour la formule II. On déduit alors que la deuxième couche de solvation commence à être importante à partir de $n = 5$ pour la formule I alors que son importance n'apparaît qu'à partir de $n = 6$ pour la formule II. La même constatation est déduite à partir des courbes des figures (4) et (6). On note aussi pour les deux formules que le minimum situé entre les deux maximum (figures 3 et 5) diminue quand n augmente. Ceci traduit une séparation entre les deux couches de solvation quand n augmente. Cette constatation est beaucoup plus apparente dans le cas de la formule I. La hauteur du deuxième pic atteint 50 % de la hauteur du premier pic dans le cas de la formule I alors qu'elle n'est que de 30 % dans le cas de la formule II. De là nous concluons une formation plus nette de deux couches de solvation dans le cas de la formule I.

formule analytique 1

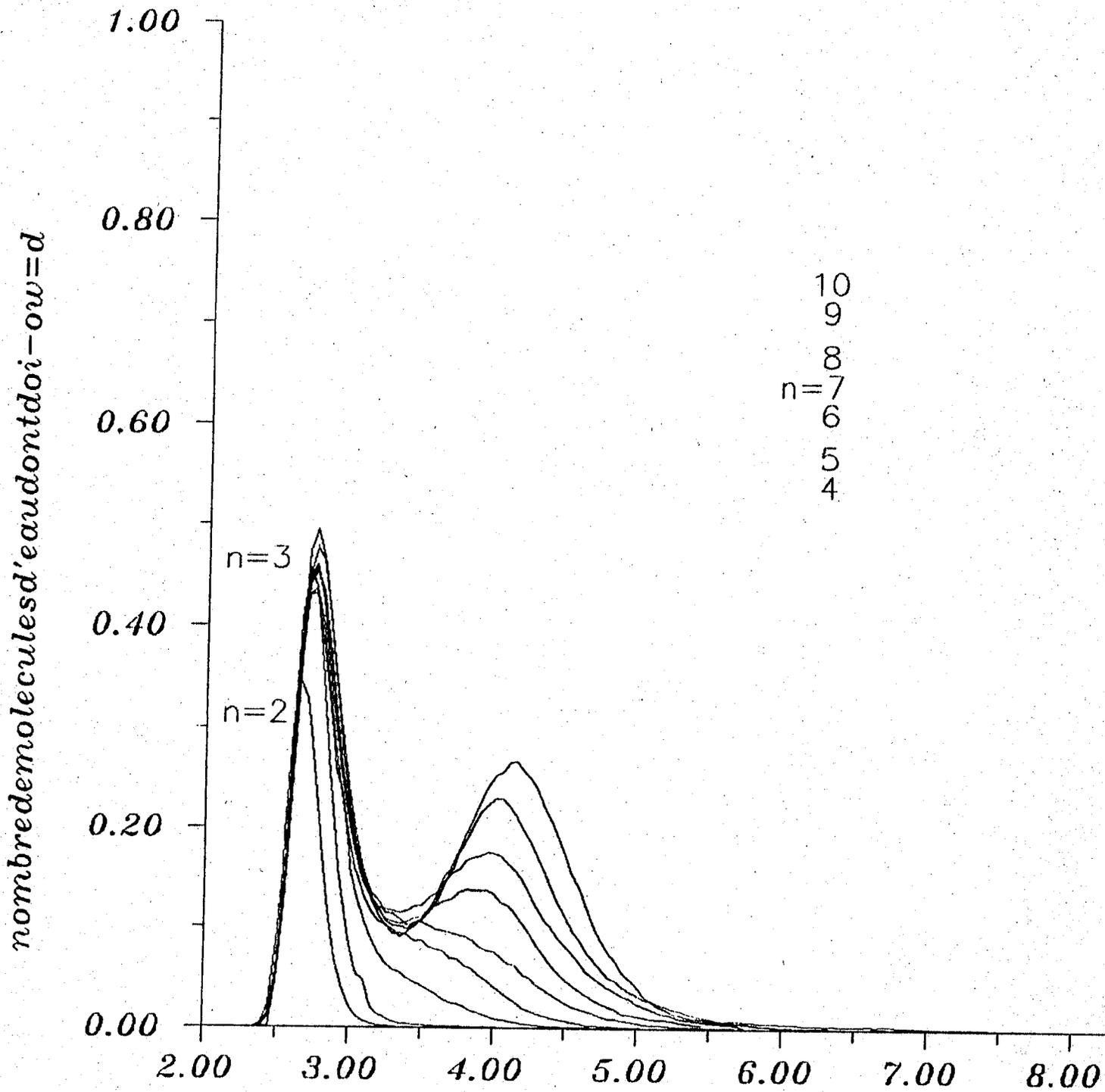


Figure 3

formule analytique II.

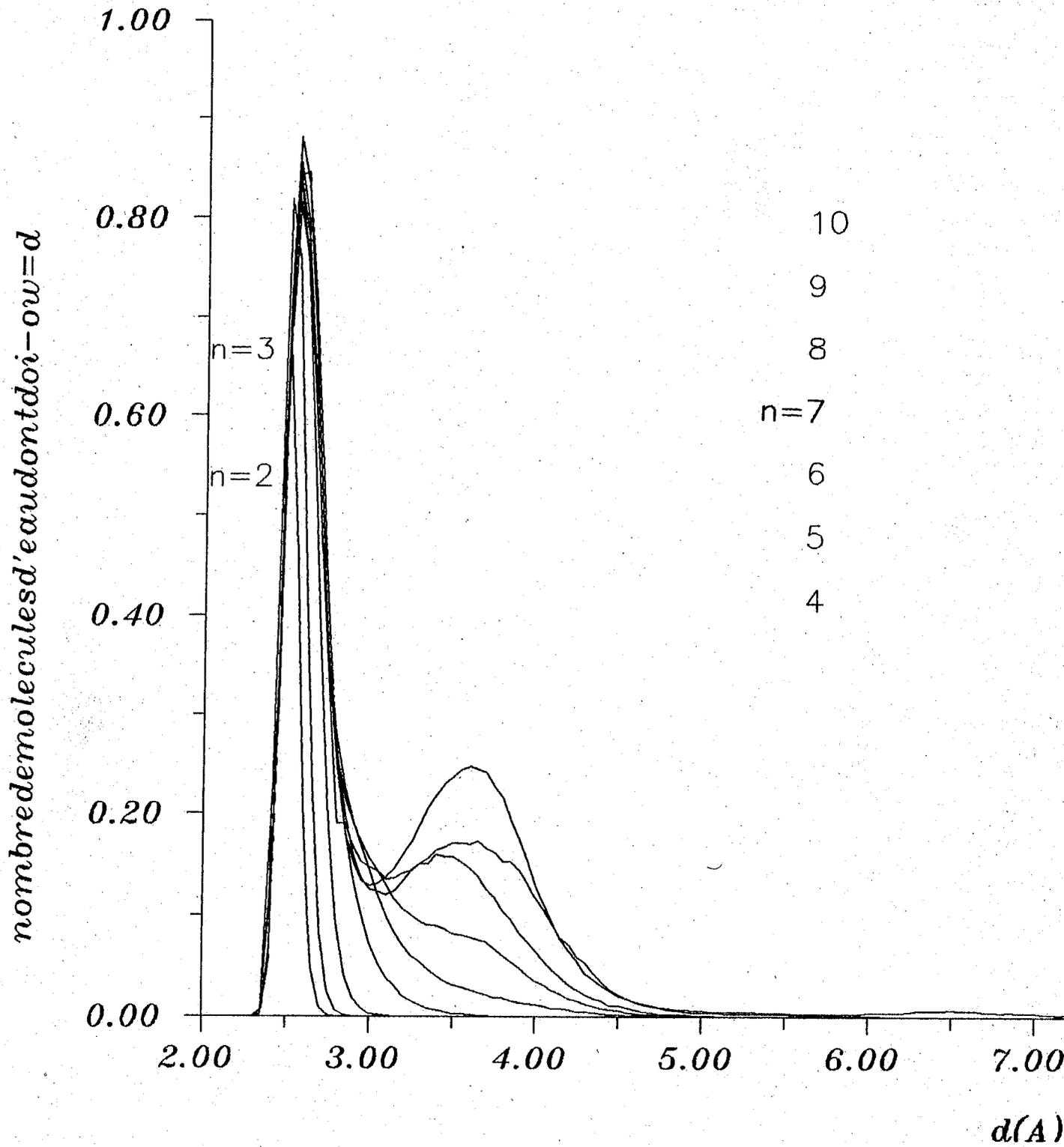


Figure 4

formule analytique I

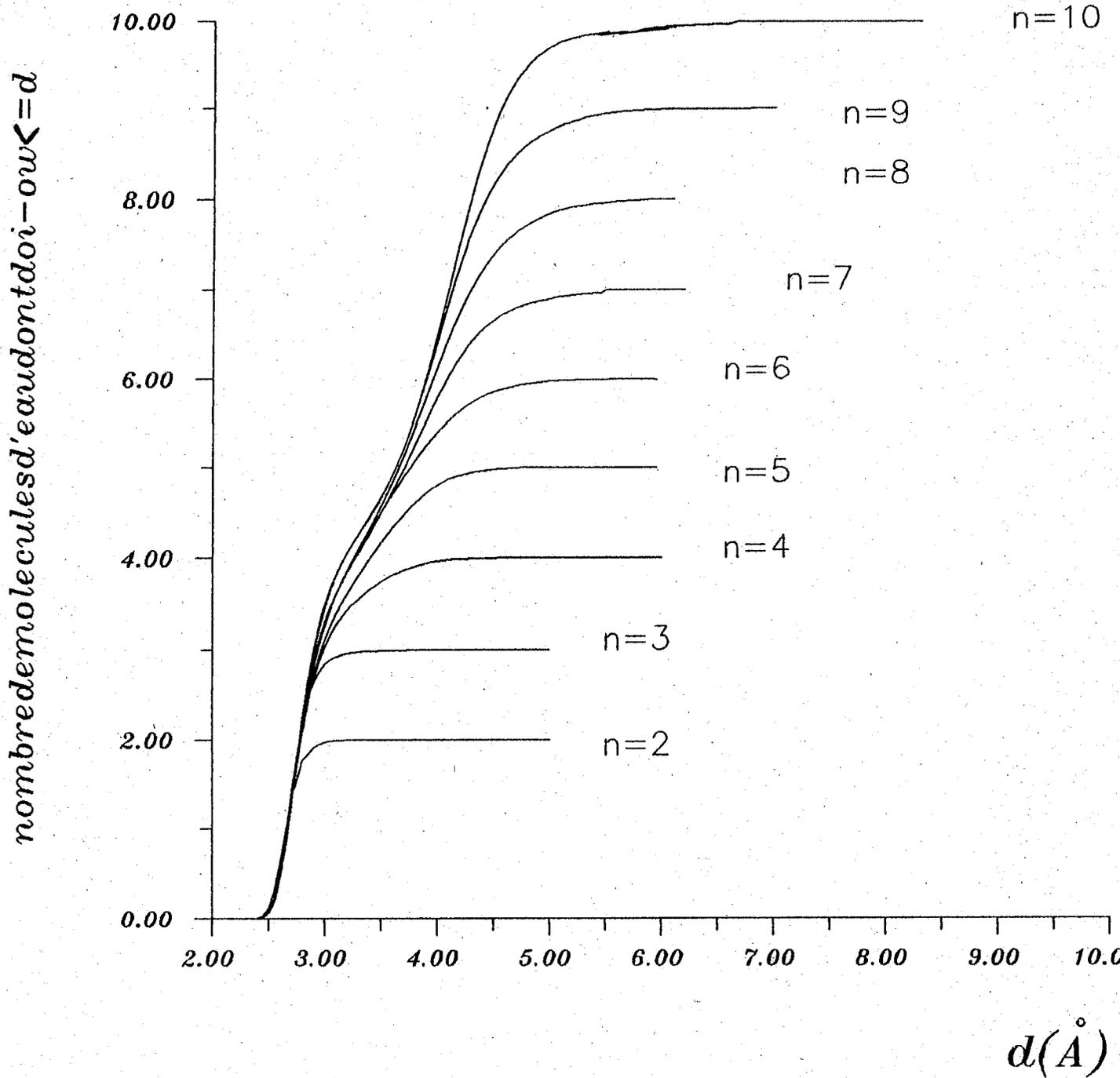


Figure 5

formule analytique II

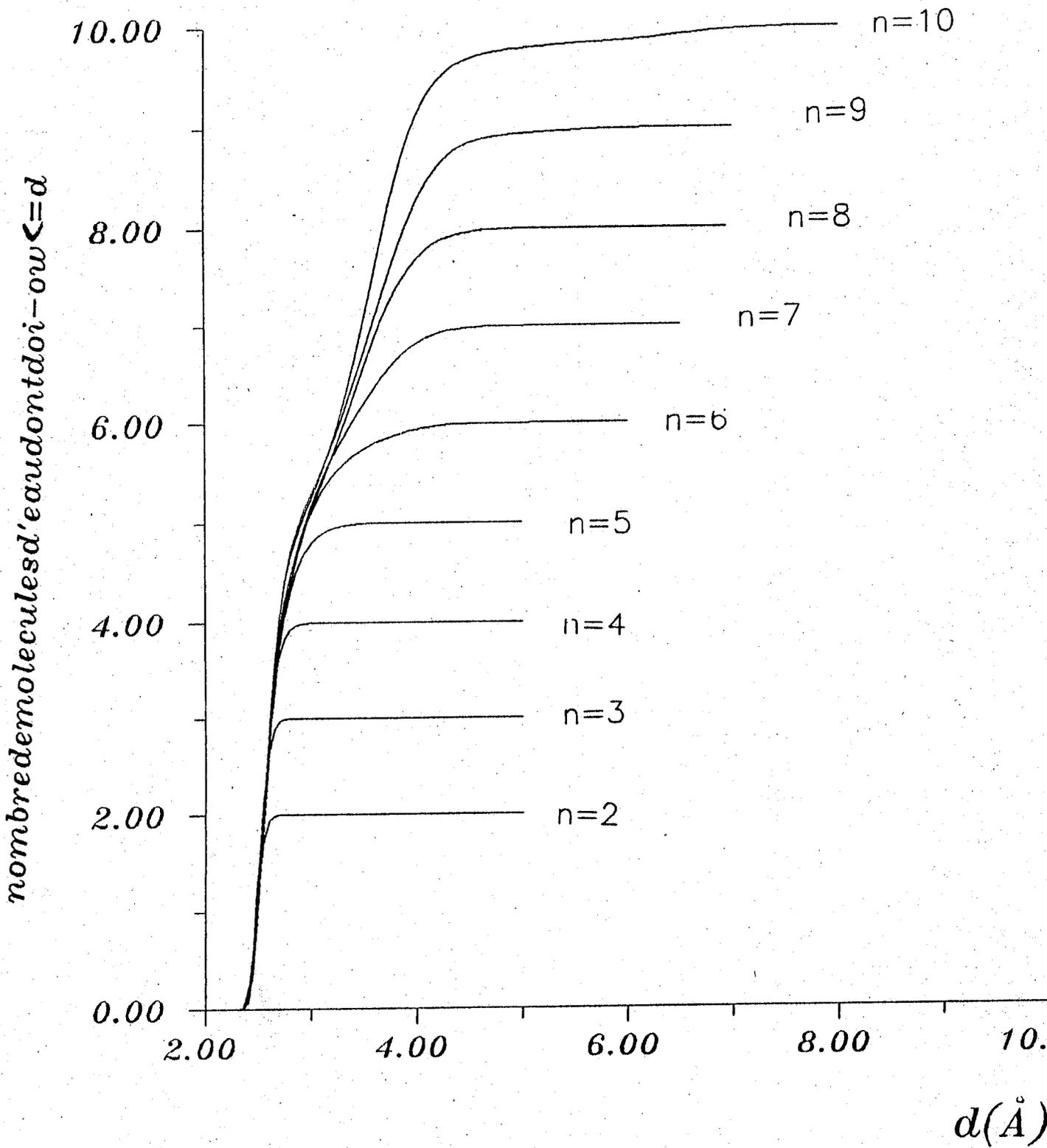


Figure 6

γ) ETUDE DES CONFIGURATION LES PLUS STABLES

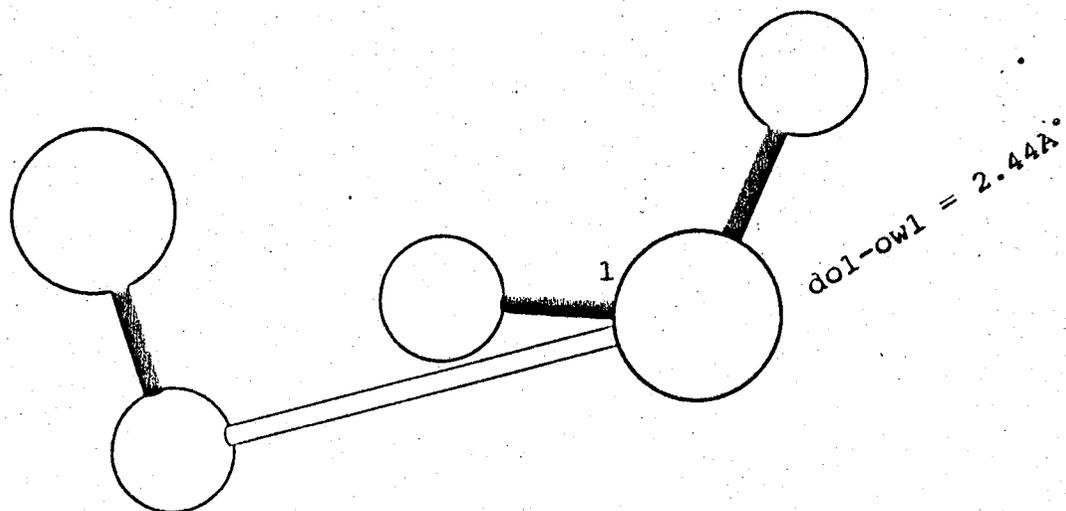
Les calculs Monte-Carlo réalisés nous ont permis d'obtenir un très grand nombre de configuration stables des systèmes $\text{OH}(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n = 1, 10$). Nous allons considérer quelques configurations parmi les plus stables. On étudiera alors la distribution des molécules d'eau autour de l'ion ainsi que le nombre de molécule d'eau que contient la première couche de solvation. Les énergies d'interaction de chaque configuration sont données dans les tableaux 17 et 18.

• $\text{OH}(\text{H}_2\text{O})$

Le désaccord entre les résultats expérimentaux dans le cas du système $\text{OH}(\text{H}_2\text{O})$ a donné lieu à de nombreuses études théoriques [2, 54]. Ces études concernant spécialement les structures optimales et les énergies de liaisons. Dans une étude récente Xanthéas et al [4] ont réalisé des optimisations de géométrie au niveau SCF et MP2 avec des bases étendues. Dans la structure finale qu'ils ont obtenue, la molécule d'eau est liée à l'ion HO^- par liaison hydrogène linéaire. Cette forte liaison hydrogène est accompagnée par une modification de la géométrie de la molécule d'eau. En particulier une augmentation la longueur de la liaison O-H par laquelle la molécule d'eau est liée à l'ion HO^- . A.R. Grimm et al [6] ont réalisé des optimisations de géométrie sur H_3O_2^- en utilisant plusieurs méthodes de chimie quantique (SCF, MP2 et DFT). Ils ont obtenu des structures avec des liaisons hydrogène presque linéaires. La molécule d'eau est toujours donneur de proton avec des modifications dans la géométrie de la molécule d'eau. La configuration la plus stable tirée des calculs de Monte-Carlo avec le potentiel d'interaction de la formule II (Fig. 9) est très proche de celles publiées par Xanthéas et al [56] et Grimm et al [6]. Dans le cadre de nos calculs les monomères ne peuvent pas subir de modifications. Nous avons une liaisons hydrogène presque linéaire avec la molécule d'eau donneur de proton. La Formule II donne lieu à un autre type de configurations. Dans ce cas les trois atomes concernés par la liaison hydrogène forme un angle presque rectangle. Dans ce cas l'ion HO^- est donneur de proton.

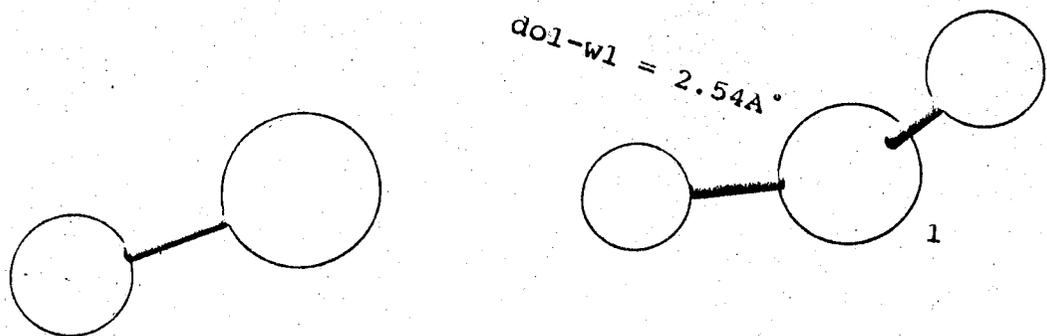
• $\text{OH}(\text{H}_2\text{O})_2$

Ce système a fait l'objet de plusieurs études théoriques [2, 4, 6, 3]. Dans ces études les auteurs se sont intéressés aux structures optimales de ce système. Ces différentes travaux sont effectués aux moyens de méthodes de chimie quantique. Ils s'accordent sur le type de configurations. Elles sont de symétrie C_2 ou presque. Les deux molécules d'eau sont liées à l'oxygène de l'ion par l'un des deux hydrogènes avec des changements au niveau de la géométrie des molécules d'eau.



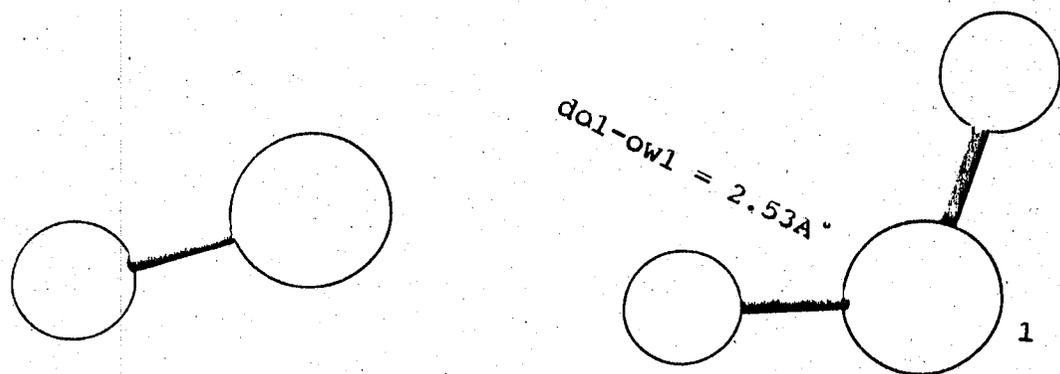
- configuration notée I du système $\text{HO}^-\text{H}_2\text{O}$ obtenue à partir des calculs monte-carlo utilisant la formule analytique I
- d_{01-owj} = la distance entre les atomes d'oxygène de l'ion hydroxyde et de la molécule d'eau j.

Figure 7



- configuration notée I du système HO-H₂O obtenue à partir des calculs monte-carlo utilisant la formule analytique II
- do1-owj = la distance entre les atomes d'oxygène de l'ion hydroxyde et de la molécule d'eau j.

Figure 8.



- configuration notée II du système HO-H₂O obtenue à partir des calculs monte-carlo utilisant la formule analytique II
- do1-owj = la distance entre les atomes d'oxygène de l'ion hydroxyde et de la molécule d'eau j.

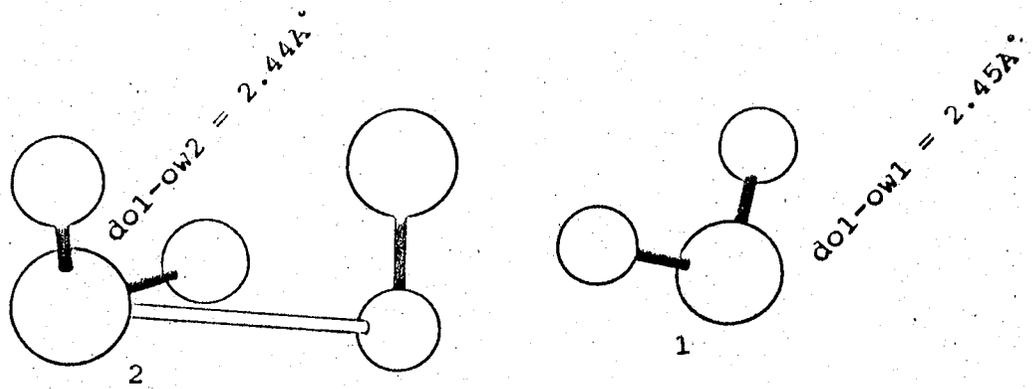
Figure 9

Les paramètres géométriques des configurations changent d'une étude à une autre. Les configurations les plus stables obtenues à partir de nos calculs Monte-carlo ont de trois types (Fig. 10, 11 et 12). Les deux configurations des figures 11 et 12 sont obtenues en utilisant la formule analytique II. La configuration de la figure 11 est du même type que celles obtenues dans les études de chimie quantique [2, 4, 6, 3]. Aucune liaison hydrogène entre les deux molécules d'eau n'est signalée. On note que la distance $d_{O_1 - O_2}$ de la première molécule d'eau est plus longue que celle de la deuxième molécule. Ceci peut être aux interactions entre les deux molécules d'eau. Dans la configuration de la figure 12, il n'y a qu'une seule liaison hydrogène non linéaire entre une molécule d'eau et l'ion hydroxyde. On constate que la configuration de la figure 12 est moins stable que celle de la figure 11 avec une légère différence d'énergie de 0,035 Kcal/mole (tableau 18). L'orientation de la deuxième molécule d'eau ne permet pas l'obtention de liaison hydrogène. La configuration obtenue à partir des résultats de la formule I présente une seule liaison hydrogène entre une molécule d'eau et l'ion HO^- . Dans cette liaison l'ion HO^- est donneur du proton. L'angle $O_1 \hat{H}_1 O_2$ est un angle presque rectangle. Dans cette configuration les deux distances $d_{O_1 - O_2}$ sont très proches $d_{O_1 - O_2} \approx 2,45 \text{ \AA}$.

• $OH^-(H_2O)_3$

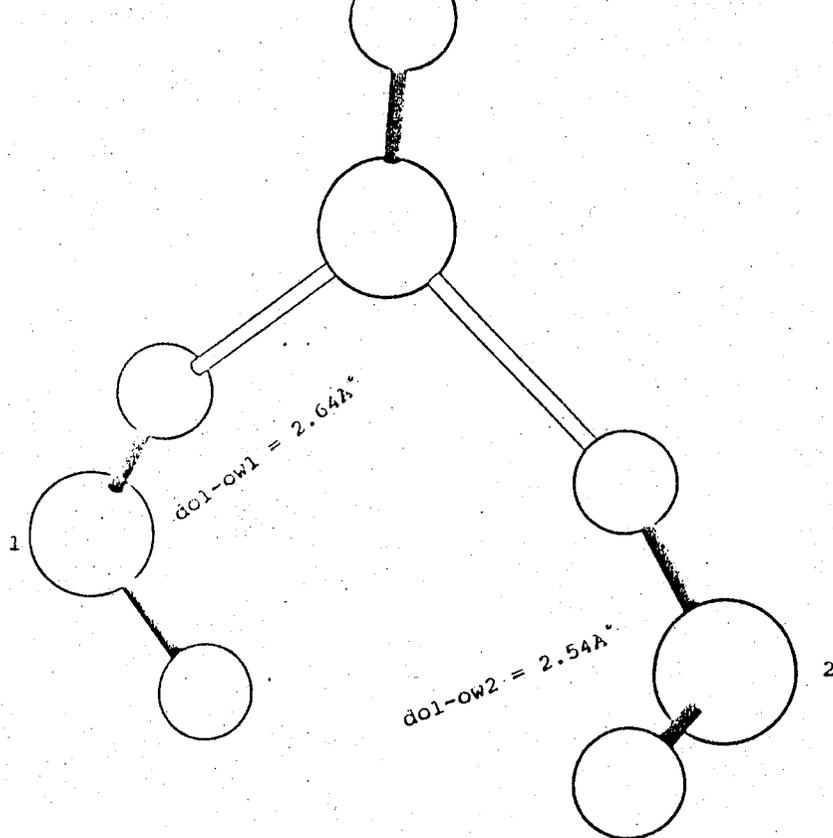
Nous présentons trois configurations les plus stables Fig. (13, 14, 15) obtenues dans le cadre de nos calculs de Monte-Carlo. La configuration de la figure 15 concerne la formule analytique II. Ifiaki Tufion et al [5] en analysant différentes configurations de ce système ont démontré que la configuration la plus stable est de symétrie C_3 . Elle est du même type que la configuration de la figure 15. On note dans cette configuration que les trois molécules d'eau sont liées à l'ion HO^- par des liaisons hydrogène. Le deuxième hydrogène de chaque molécule d'eau est orientée vers l'oxygène de la molécule d'eau voisine sans qu'il y est de liaisons hydrogène entre les molécules d'eau. Les études de chimie quantique publiées sur ce système [2, 5, 6, 4, 3] s'accordent sur l'existence d'un autre type de configuration parmi les plus stable. C'est une configuration cyclique. Deux molécules d'eau sont liées à l'ion hydroxyde par une liaison hydrogène, la troisième molécule est liée aux deux premières par des liaisons hydrogène. La troisième molécule d'eau est donneur de proton dans le cas des deux liaisons.

Les configurations liées à la formule I (Figure 13, 14) présentent deux liaisons hydrogène entre l'ion HO^- et les molécules d'eau avec l'ion HO^- donneur de proton de la même manière que les systèmes $HO^-(H_2O)$ et $HO^-(H_2O)_2$. Dans la structure de la figure 14.



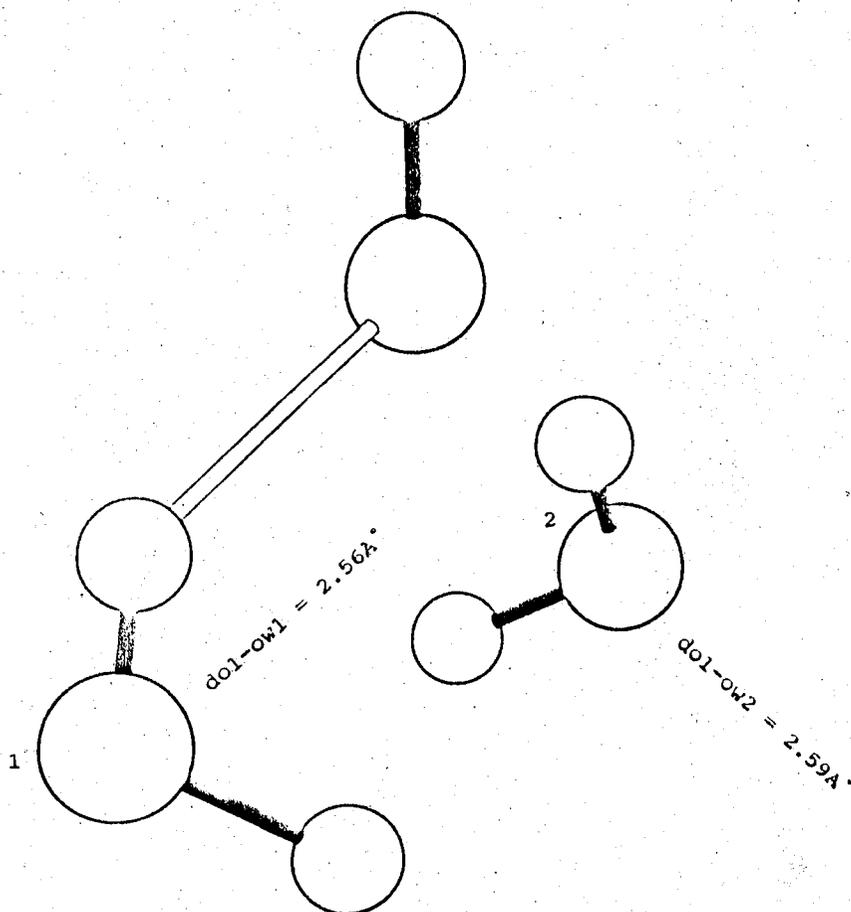
- configuration notée I du système $HO^-(H_2O)_2$ obtenue à partir des calculs monte-carlo utilisant la formule analytique I
- d_{O1-OWj} = la distance entre les atomes d'oxygène de l'ion hydroxyde et de la molécule d'eau j.

Figure 10



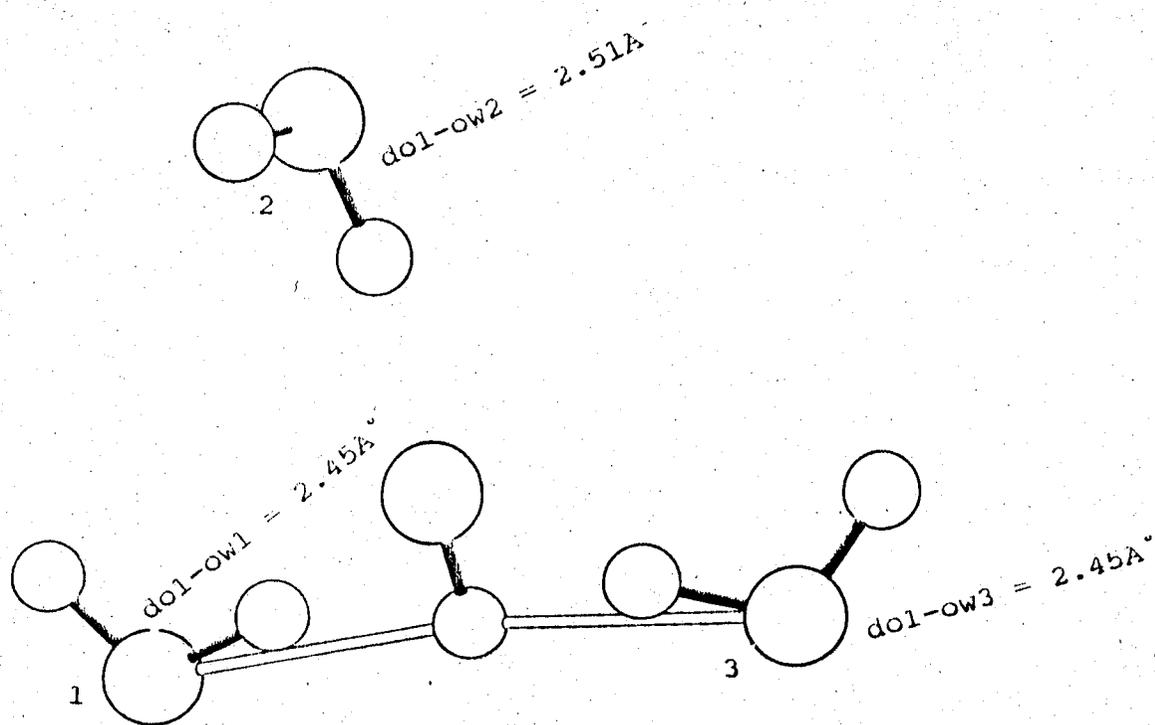
- configuration notée I du système $\text{HO}^-(\text{H}_2\text{O})_2$ obtenue à partir des calculs monte-carlo utilisant la formule analytique II
- $d_{\text{O1-OWj}}$ = la distance entre les atomes d'oxygène de l'ion hydroxyde et de la molécule d'eau j.

Figure 11



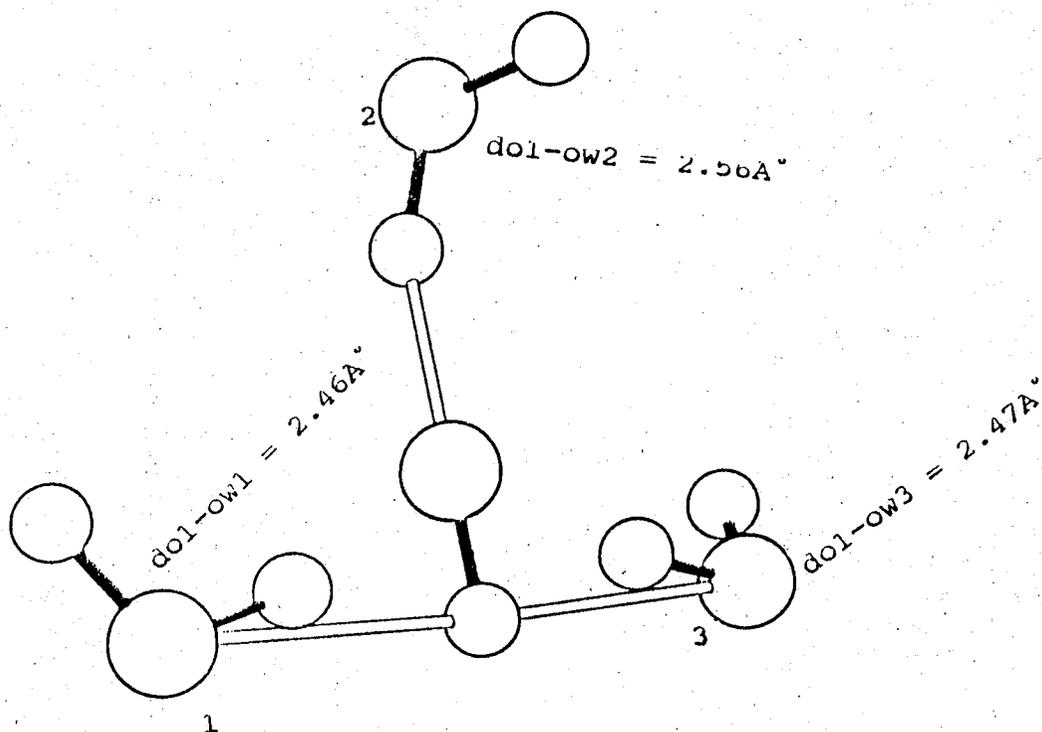
- configuration notée II du système $\text{HO}^-(\text{H}_2\text{O})_2$ obtenue à partir des calculs monte-carlo utilisant la formule analytique II
- $d_{\text{O1-OWj}}$ = la distance entre les atomes d'oxygène de l'ion hydroxyde et de la molécule d'eau i.

Figure 12



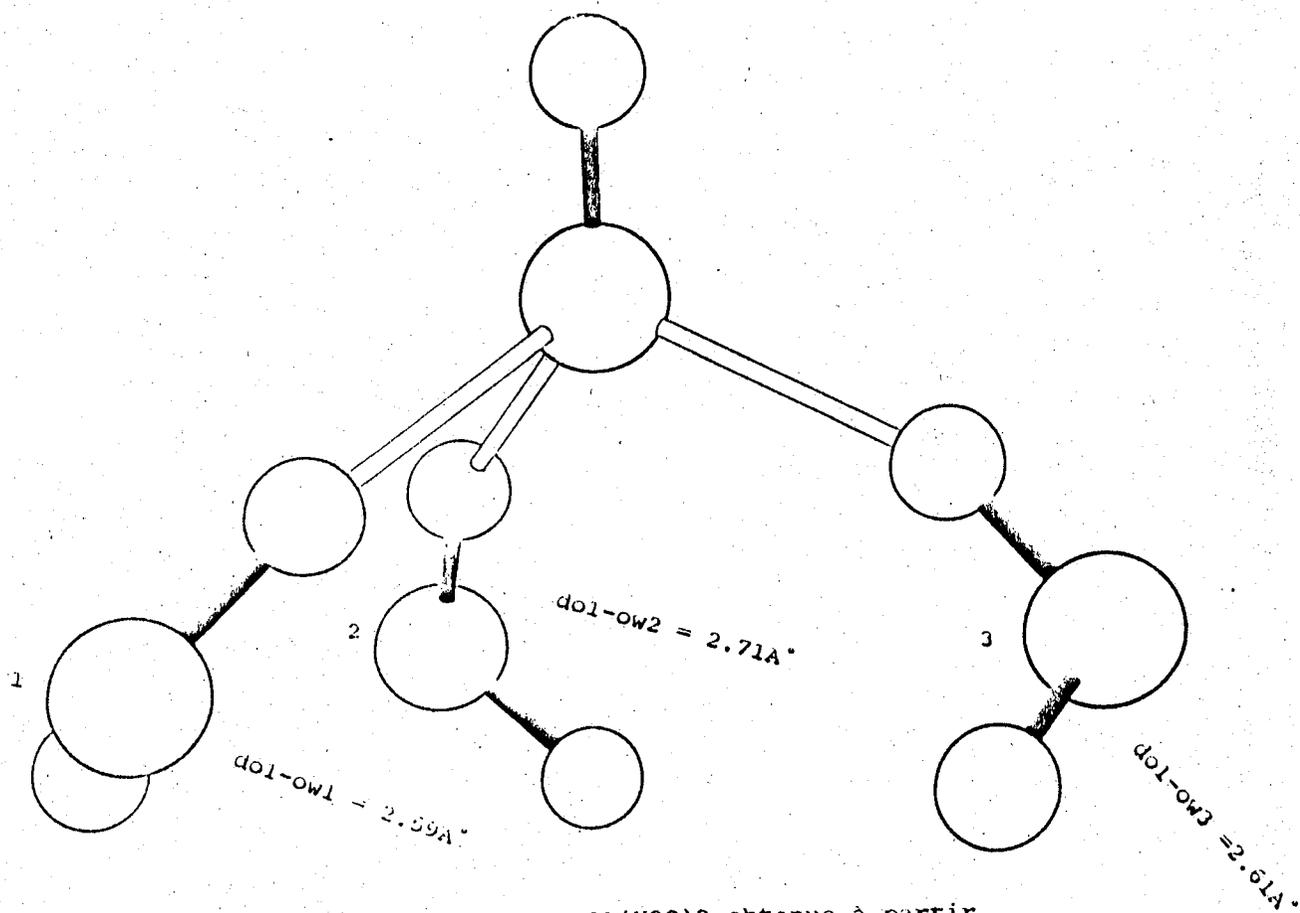
- configuration notée I du système $\text{HO}^-(\text{H}_2\text{O})_3$ obtenue à partir des calculs monte-carlo utilisant la formule analytique I
- d_{01-owj} = la distance entre les atomes d'oxygène de l'ion hydroxyde et de la molécule d'eau j.

Figure 13



- configuration notée II du système $\text{HO}^-(\text{H}_2\text{O})_3$ obtenue à partir des calculs monte-carlo utilisant la formule analytique I
- d_{01-owj} = la distance entre les atomes d'oxygène de l'ion hydroxyde et de la molécule d'eau j.

Figure 14



- configuration notée I du système $\text{HO}^- \cdot (\text{H}_2\text{O})_3$ obtenue à partir des calculs monte-carlo utilisant la formule analytique II
- $d_{\text{O1-Oj}}$ = la distance entre les atomes d'oxygène de l'ion hydroxyde et de la molécule d'eau j.

figure 15

la troisième molécule d'eau est liée à l'ion HO^- par une liaison hydrogène avec la molécule d'eau donneur de proton. Cette liaison n'existe pas dans la structure de la figure 13 malgré que dans ce cas la distance $d_{\text{oi} - \text{ow}}$ est légèrement plus faible que celle de la figure 14. La différence d'énergie entre les deux configurations fig. (13, 14) est de $-0,191$ Kcal/mole.

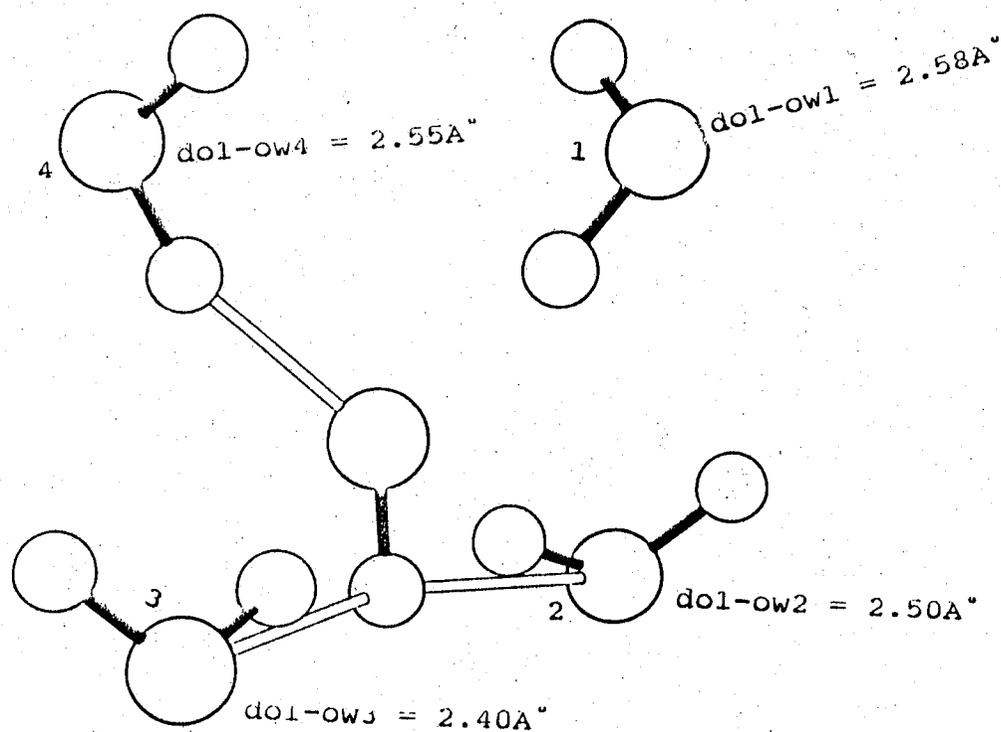
• $\text{OH}(\text{H}_2\text{O})_4$

Nos calculs Monte-Carlo avec la formule analytique II pour le système $\text{HO}^-(\text{H}_2\text{O})_4$ donnent deux types de configuration parmi les plus stables. La figure 18 représente le premier type. On note qu'il y a quatre liaisons hydrogène entre molécules d'eau et l'ion HO^- . Pour les quatre liaisons, les molécules d'eau sont donneur de proton. La structure presque pyramidale obtenue dans le cas du système $\text{HO}^-(\text{H}_2\text{O})_3$ est remplacée par une structure presque plane pour trois molécules d'eau. La quatrième molécule d'eau donne une liaison hydrogène avec un angle $\text{H}_{\text{HO}^-} - \text{O}_{\text{HO}^-} - \text{H}_{\text{H}_2\text{O}} \approx 180^\circ$

La configuration de la figure 19, a un caractère plus pyramidale que celle de la figure 18 avec une différence d'énergie de $-0,477$ Kcal/mole. Dans cette structure la quatrième molécule d'eau a une distance $d_{\text{oi} - \text{ow}}$ plus élevée que les autres. Nous constatons l'existence d'une liaison hydrogène entre celle-ci et une autre molécule d'eau. La molécule d'eau ayant une distance $d_{\text{oi} - \text{ow}}$ plus élevée et donneur de proton. Dans les configurations obtenues par la formule I les deux liaisons hydrogènes entre l'ion et les molécules d'eau avec l'ion HO^- donneur de proton du système $\text{HO}^-(\text{H}_2\text{O})_3$ sont conservée. La configuration de la figure 16 présente une seule liaison hydrogène supplémentaire entre une molécule d'eau et l'ion avec la molécule d'eau donneur de proton. Dans la configuration de la figure 17 nous avons deux liaisons hydrogènes de ce type avec des angles $\text{H}_{\text{HO}^-} - \text{O}_{\text{HO}^-} - \text{H}_{\text{H}_2\text{O}} > 90^\circ$. La différence d'énergie entre les deux dernières est de $-0,623$ Kcal/mole.

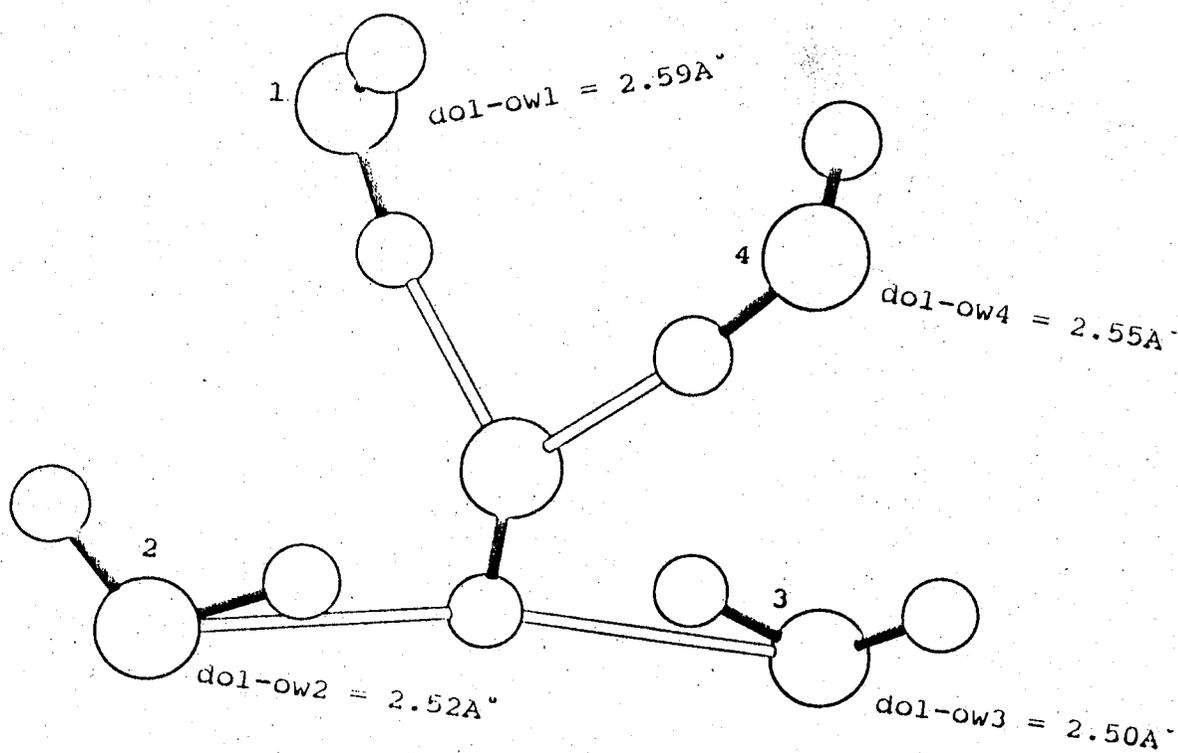
• $\text{OH}(\text{H}_2\text{O})_5$

Les configurations des figures 22 et 23 représentent les configurations les plus stables obtenues par l'intermédiaire de la formule II pour le système $\text{OH}(\text{H}_2\text{O})_5$. Elles sont du même type. On note que la cinquième molécule d'eau se met dans la deuxième couche de solvation avec $d_{\text{oi} - \text{ow}_5} = 3,56 \text{ \AA}$. Elle est liée par différentes liaisons hydrogène à trois molécules d'eau de la première couche de la solvation. La structure des molécules d'eau de la première couche de solvation est similaire à celle du système $\text{HO}^-(\text{H}_2\text{O})_4$ représentée dans la figure 19. Les configurations les plus stables obtenues pour le système $\text{HO}^-(\text{H}_2\text{O})_5$ par l'intermédiaire de la formule I sont représentées dans les figures 20 et 21. La configuration de la figure 21 est du même type que celle du système $\text{HO}^-(\text{H}_2\text{O})_4$ représentée dans la figure 17.



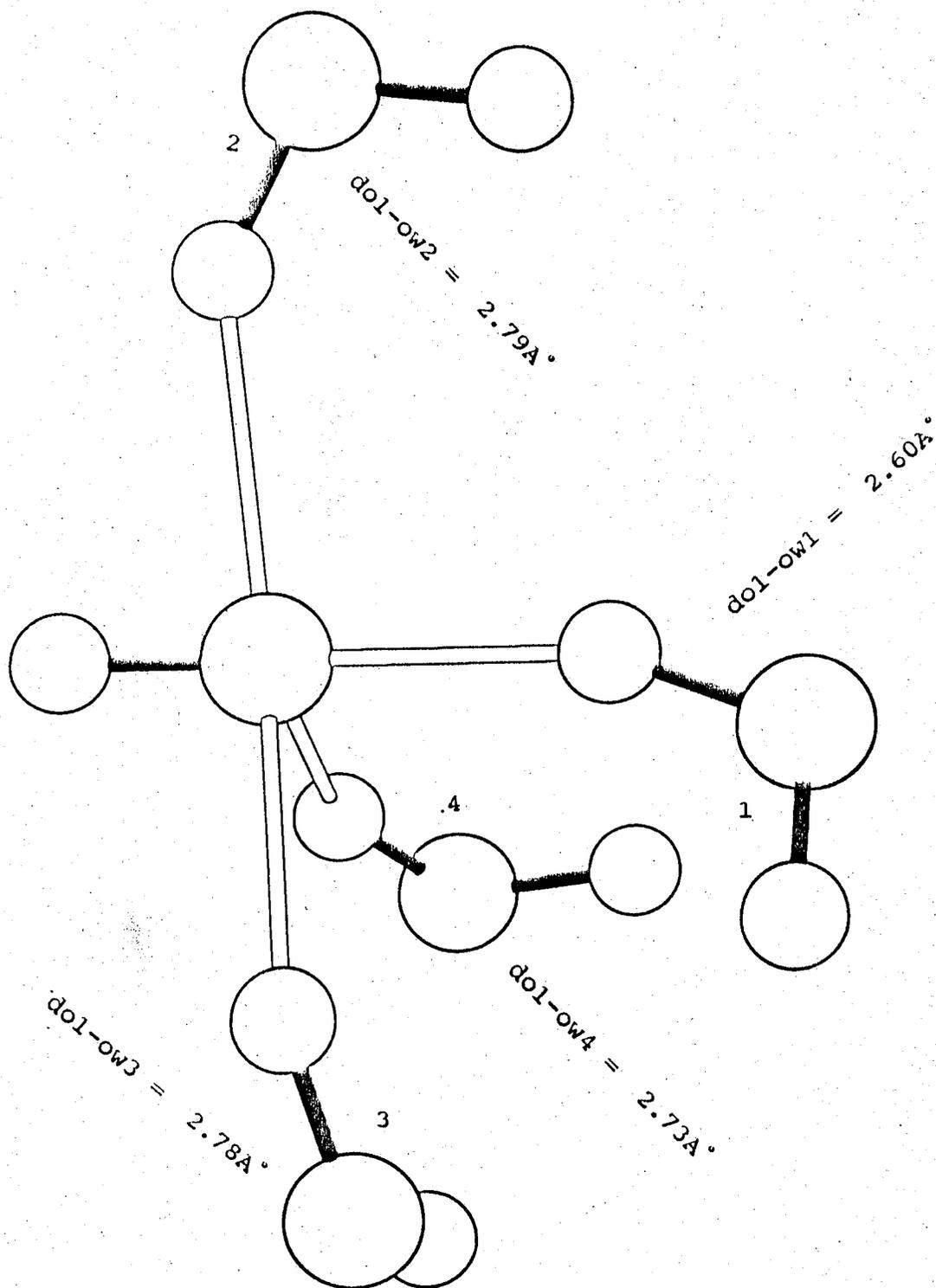
- configuration notée I du système $\text{HO}^-(\text{H}_2\text{O})_4$ obtenue à partir des calculs monte-carlo utilisant la formule analytique I
- $d_{\text{ol-owj}}$ = la distance entre les atomes d'oxygène de l'ion hydroxyde et de la molécule d'eau j.

Figure 16



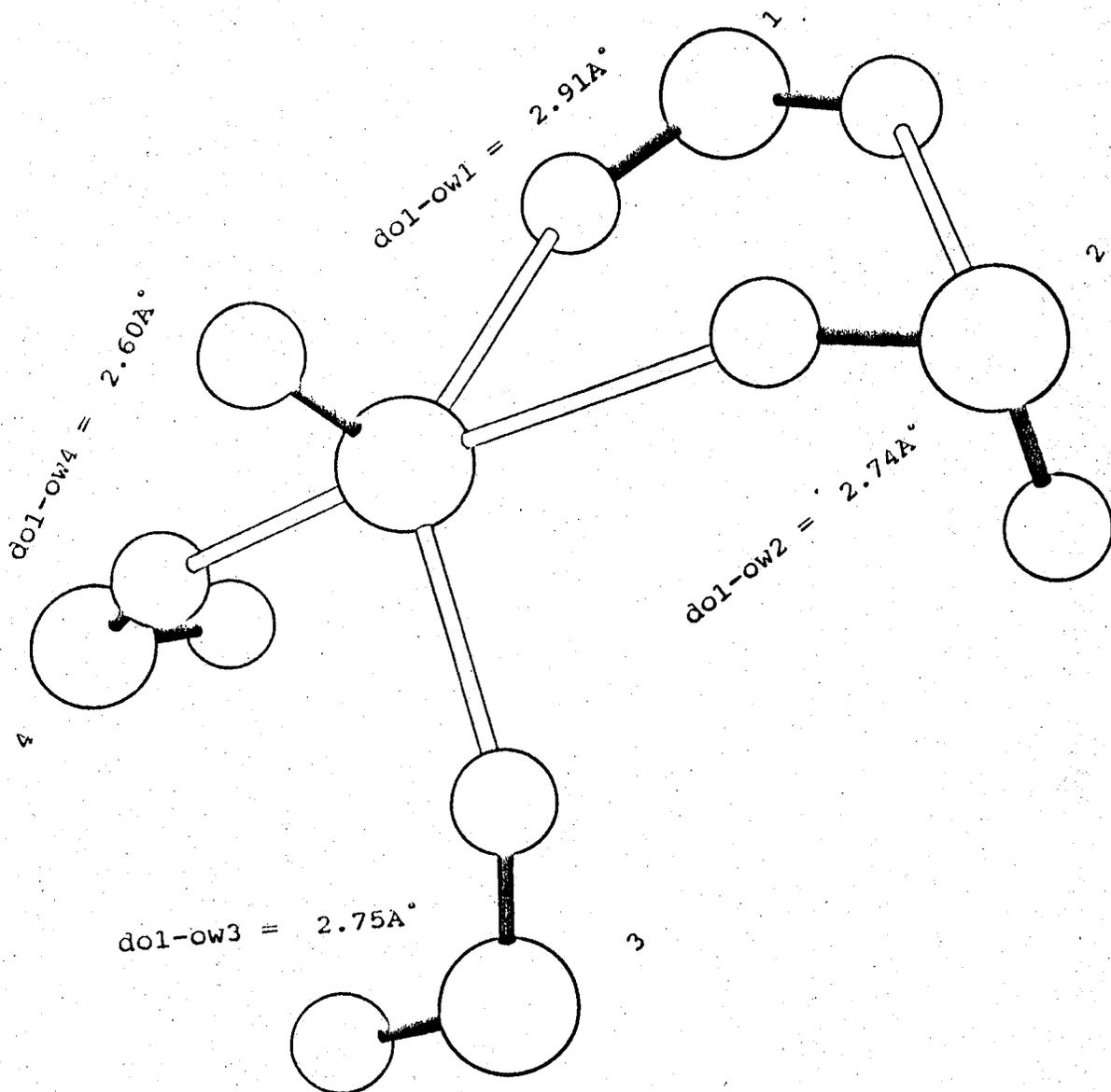
- configuration notée II du système $\text{HO}^-(\text{H}_2\text{O})_4$ obtenue à partir des calculs monte-carlo utilisant la formule analytique I
- dol-ow_j = la distance entre les atomes d'oxygène de l'ion hydroxyde et de la molécule d'eau j.

Figure 17



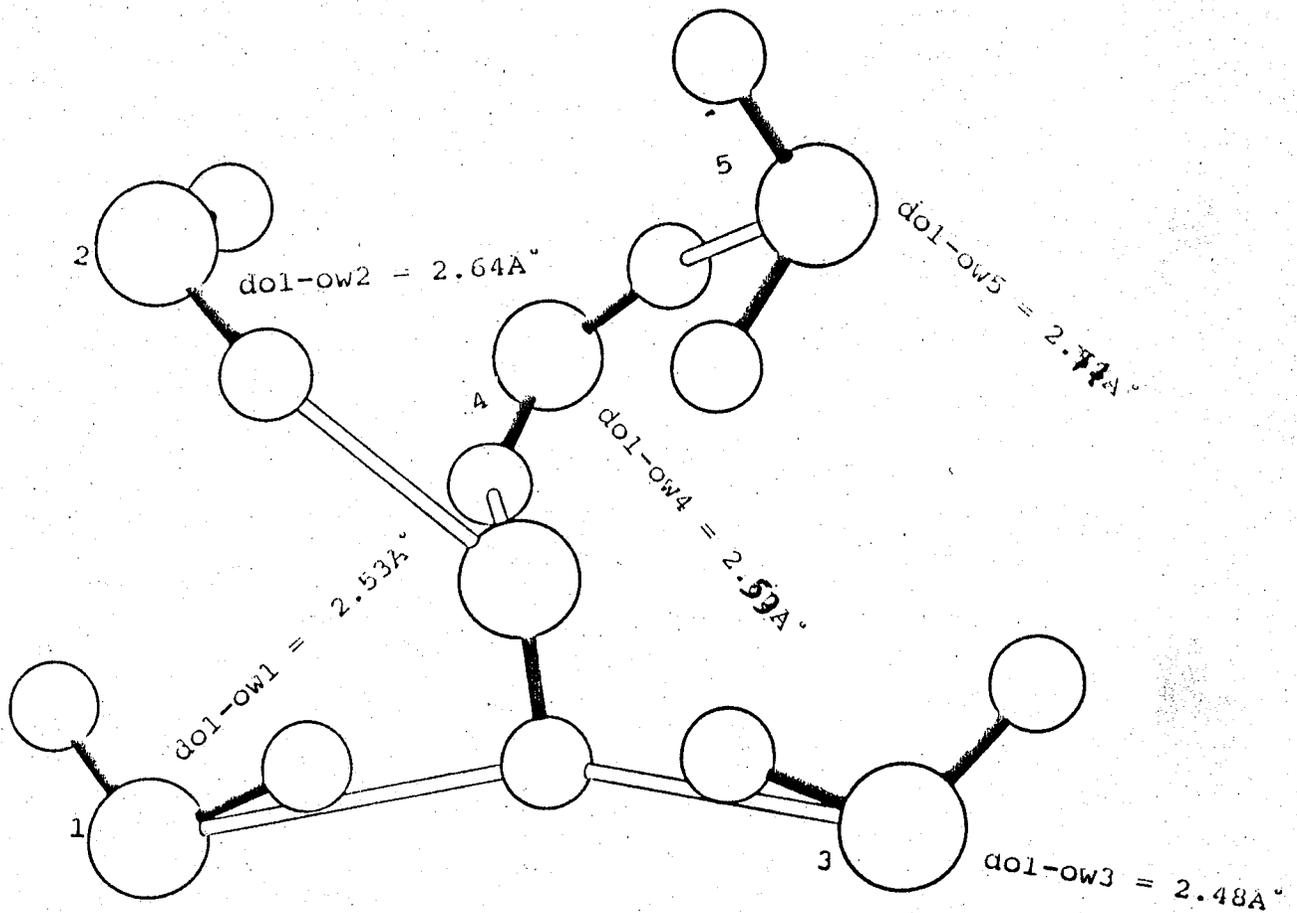
- configuration notée I du système $\text{HO}^\bullet(\text{H}_2\text{O})_4$ obtenue à partir des calculs monte-carlo utilisant la formule analytique II
- d_{01-owj} = la distance entre les atomes d'oxygène de l'ion hydroxyde et de la molécule d'eau j.

Figure 18



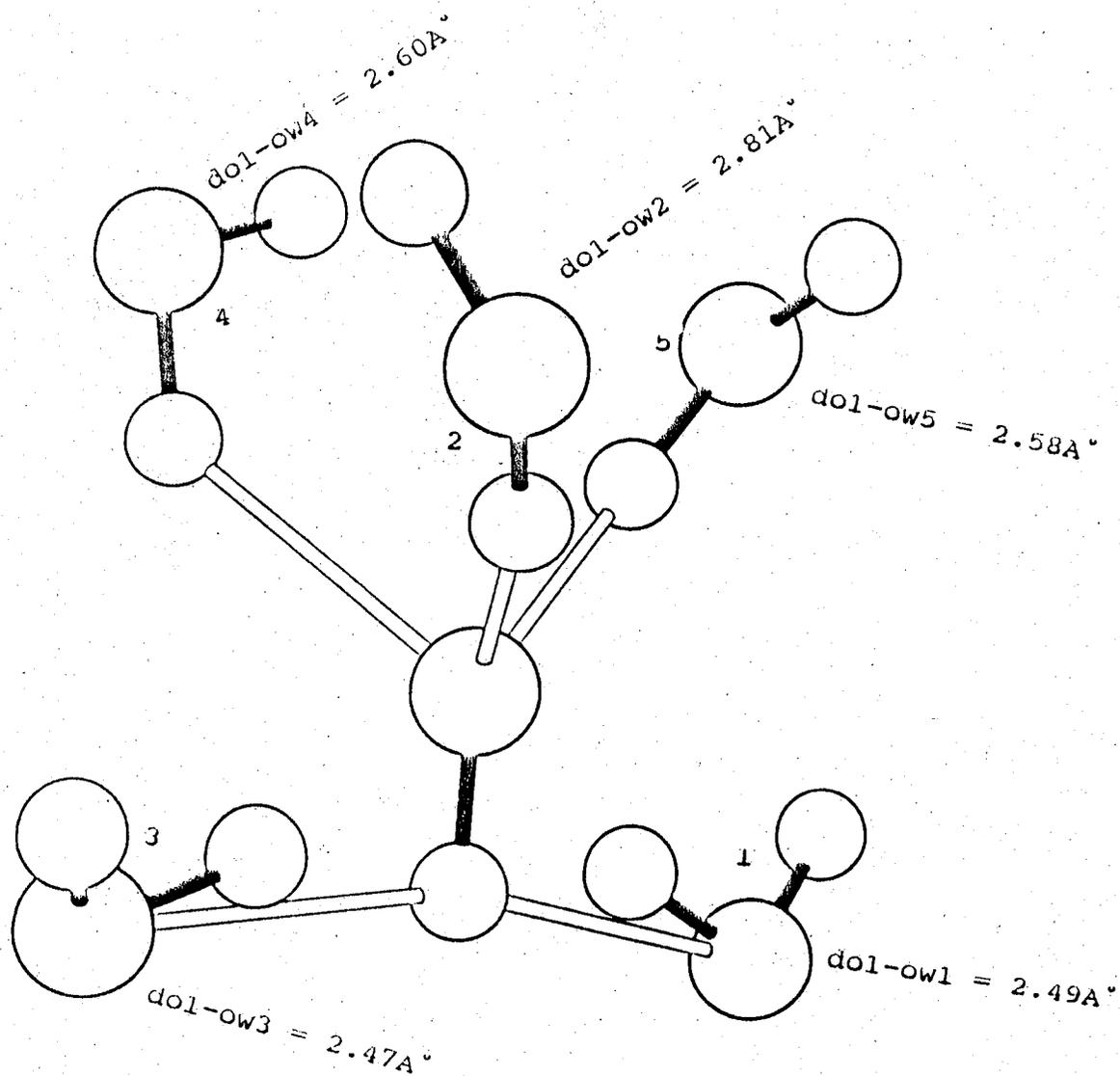
- configuration notée II du système $\text{HO}^-(\text{H}_2\text{O})_4$ obtenue à partir des calculs monte-carlo utilisant la formule analytique II
- d_{O1-OWj} = la distance entre les atomes d'oxygène de l'ion hydroxyde et de la molécule d'eau j.

Figure 19



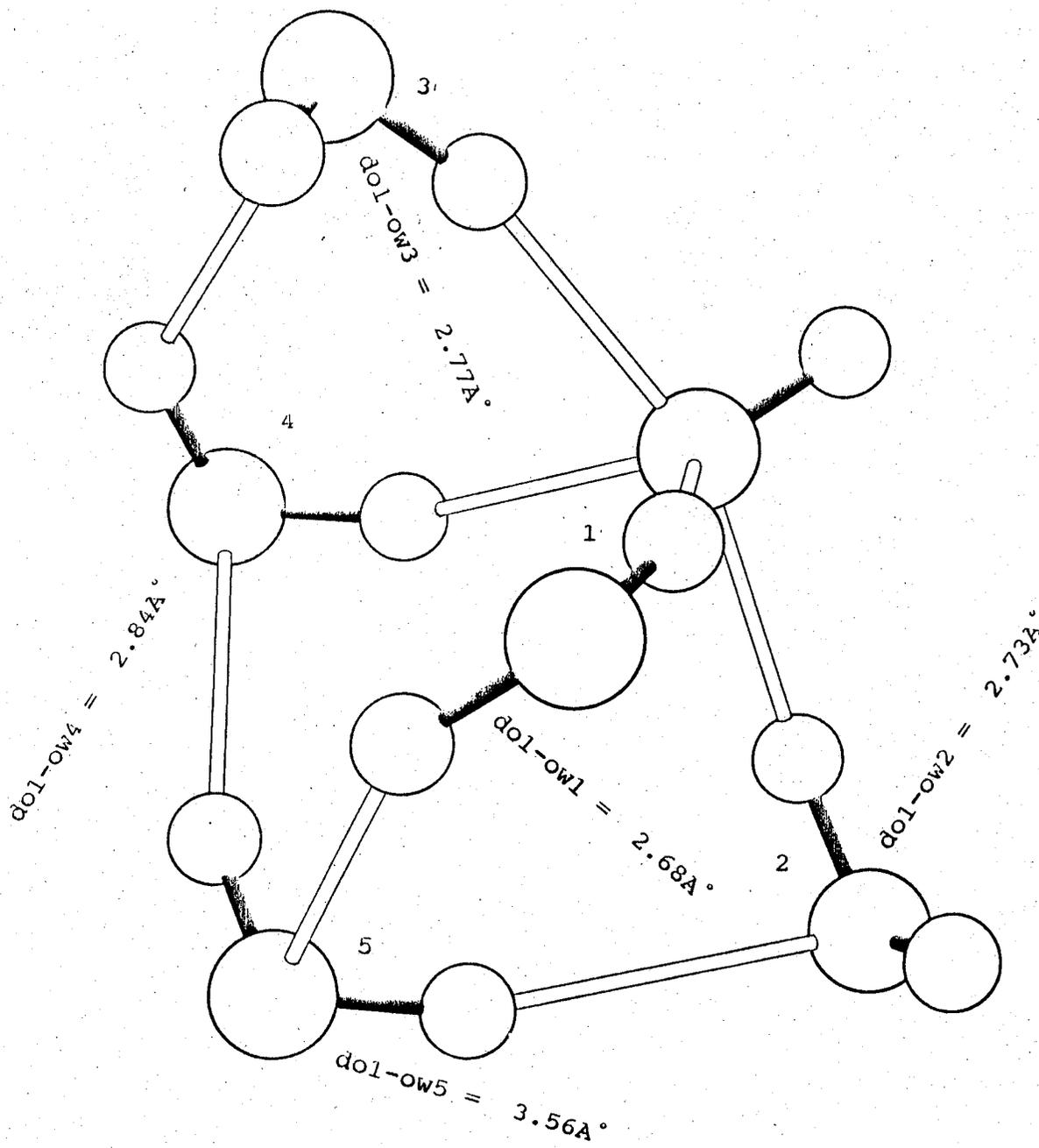
- configuration notée I du système $\text{HO}^-(\text{H}_2\text{O})_5$ obtenue à partir des calculs monte-carlo utilisant la formule analytique I
- dol-owj = la distance entre les atomes d'oxygène de l'ion hydroxyde et de la molécule d'eau j.

Figure 20



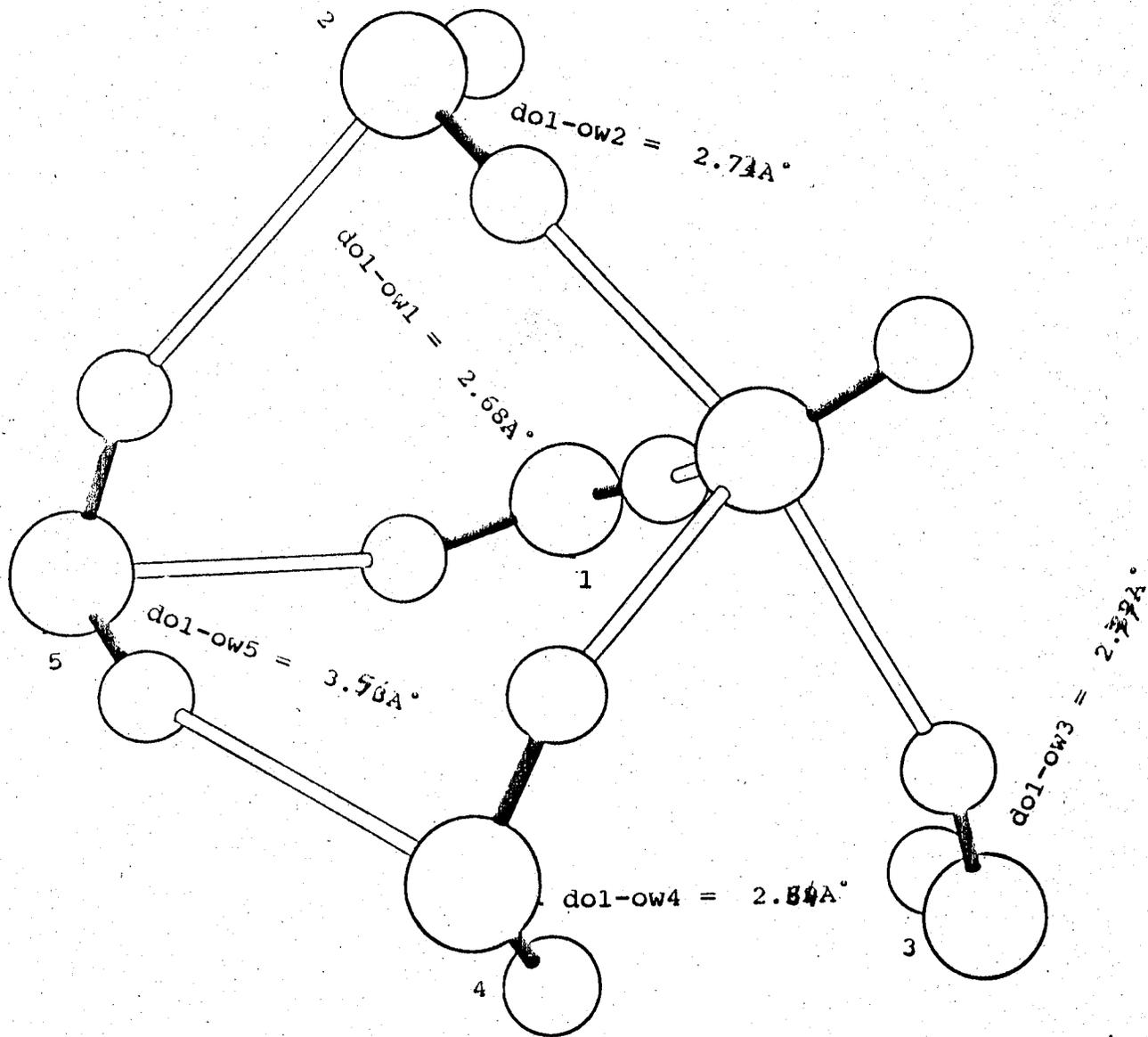
- configuration notée II du système $\text{HO}^-(\text{H}_2\text{O})_5$ obtenue à partir des calculs monte-carlo utilisant la formule analytique I
- dol-ow_j = la distance entre les atomes d'oxygène de l'ion hydroxyde et de la molécule d'eau j.

figure 21



- configuration notée I du système $HO^- (H_2O)_5$ obtenue à partir des calculs monte-carlo utilisant la formule analytique II
- $do1-owj$ = la distance entre les atomes d'oxygène de l'ion hydroxyde et de la molécule d'eau j.

Figure 22



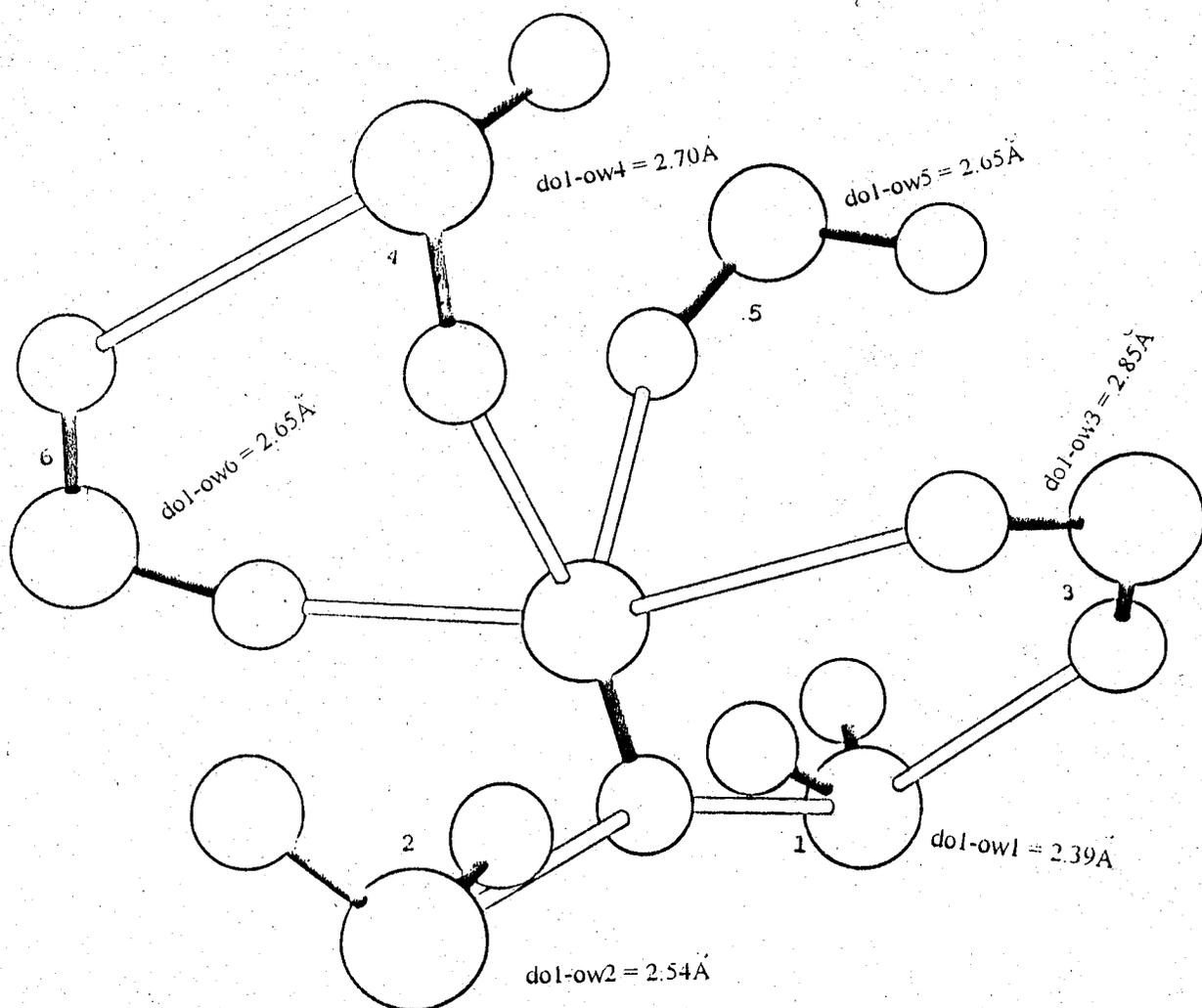
- configuration notée II du système $\text{HO}^-(\text{H}_2\text{O})_5$ obtenue à partir des calculs monte-carlo utilisant la formule analytique II
- $d_{\text{ol-owj}}$ = la distance entre les atomes d'oxygène de l'ion hydroxyde et de la molécule d'eau j.

Figure 23

La cinquième molécule d'eau s'ajoute dans la première couche de solvation avec une distance d_{O1-Ow2} plus longue. Il y a donc une liaison hydrogène supplémentaire avec la molécule d'eau donneur de proton. La configuration de la figure 20 ressemble aussi à celle de la figure 17. Mais l'addition de la cinquième molécule donne lieu à une liaison hydrogène entre cette dernière et une molécule d'eau liée à l'oxygène de l'ion HO^- .

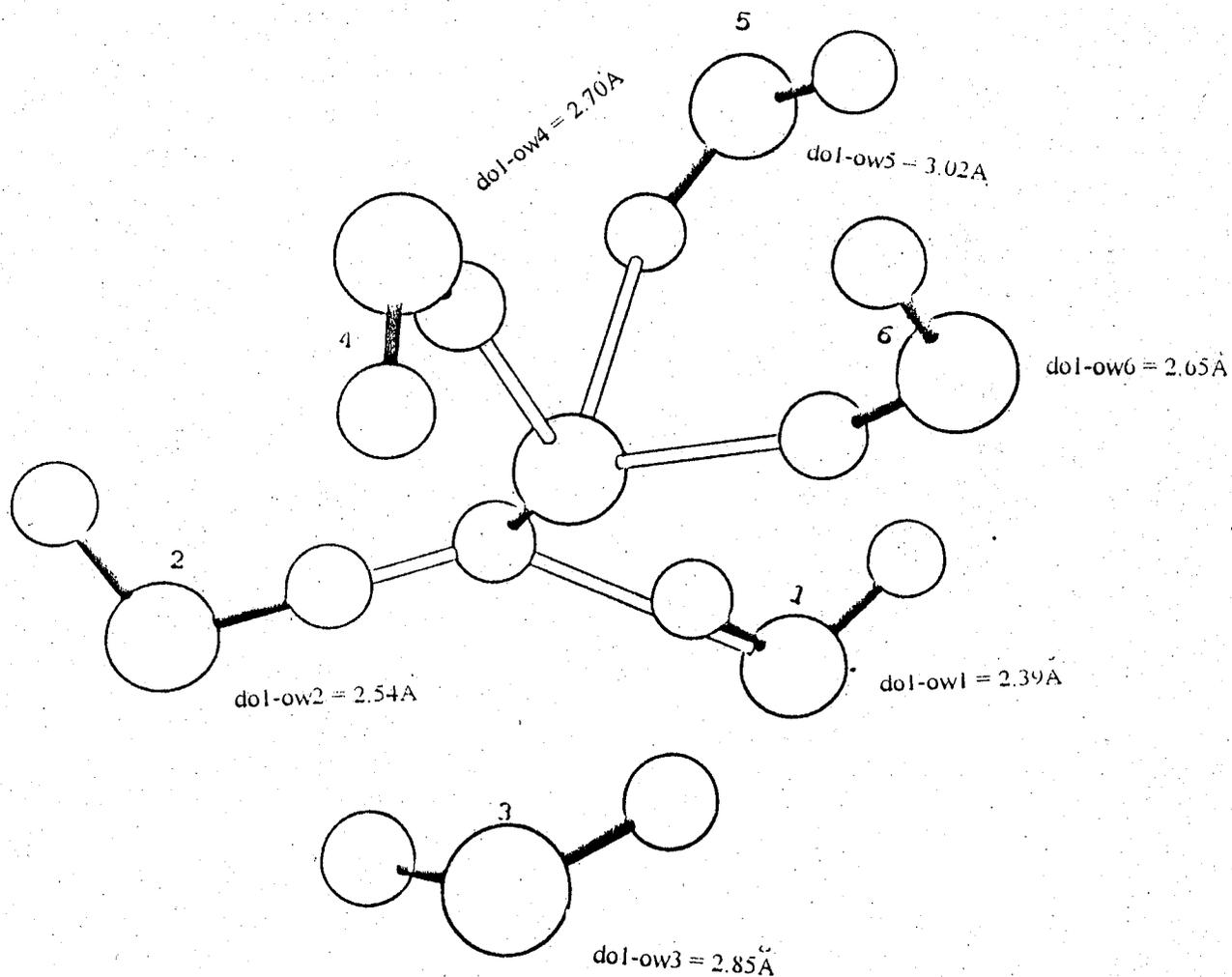
- $OH^-(H_2O)_6$

Nous présentons quatre configurations parmi les plus stables (Fig. 24, 25, 26, 27) obtenues dans le cadre de nos calculs Monte-Carlo. Les figures (24, 25) concernent la formule analytiques I. On note dans la figure 24 que les six molécules d'eau sont liées à l'ion hydroxyde par des liaisons hydrogènes. Quatre de ces molécules sont donneur de proton, pour les deux autres c'est l'ion HO^- qui est donneur de proton. On note aussi qu'il y a deux liaisons hydrogène entre les quatre molécules d'eau. Les distances entre l'ion et les molécules d'eau sont comprises entre 2,99 Å et 2,85 Å. Ces distances sont plus courtes dans le cas des liaisons hydrogène ayant l'ion HO^- comme donneur de proton. On peut donc considérer que les six molécules d'eau sont dans la première couche de solvation. Pour la figure 25, on remarque que cinq molécules d'eau sont liées à l'ion hydroxyde par des liaisons hydrogène, trois molécules d'eau sont donneurs de proton, les deux autres sont accepteurs. La sixième molécule se place dans la deuxième couche de solvation avec une distance $d_{O1-Ow3} = 2,85$ Å. La structure obtenue dans le cas du système $OH^-(H_2O)_5$ (fig. 21) a été gardée tout en rajoutant une molécule d'eau dans la deuxième couche de solvation. Les figures 26 et 27 concernent la formule analytique II. On note pour la figure 26 que cinq molécules d'eau sont liées à l'ion HO^- par des liaisons hydrogène. Elles sont donneurs de proton. La sixième molécule est plus éloignée, elle est liée par deux liaisons hydrogène avec deux des autres molécules d'eau. La figure 27 représente une deuxième configuration stable correspondante à la formule analytique II avec une différence d'énergie avec celle de la figure 26 de 0,151 Kcal/mole. Cette configuration (fig. 27) ressemble à celle de la figure 26, sauf qu'elle a en plus une liaison hydrogène supplémentaire entre deux molécules d'eau de la première couche de solvation.



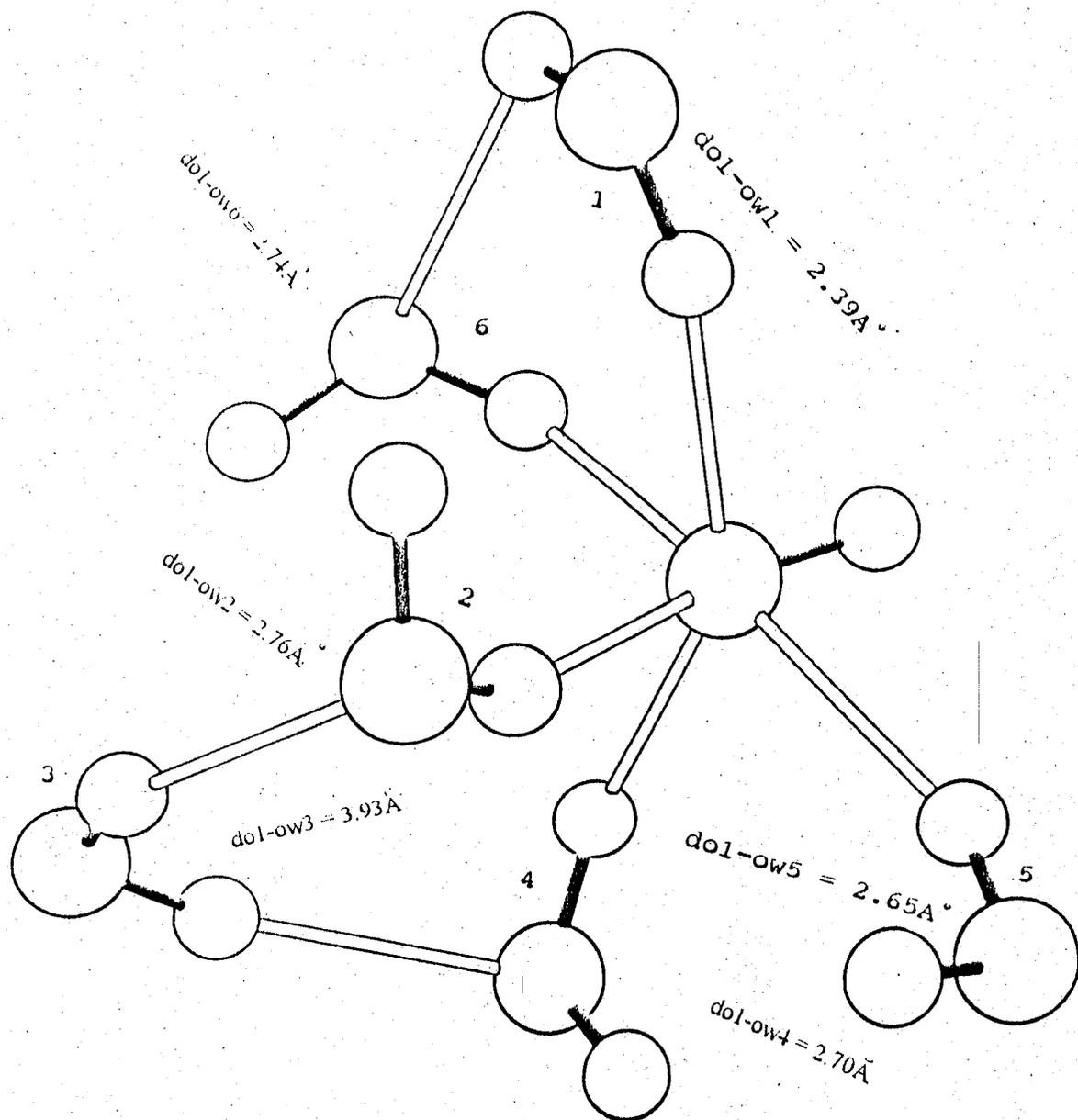
- configuration notée I du système $\text{HO}^-(\text{H}_2\text{O})_6$ obtenue à partir des calculs monte-carlo utilisant la formule analytique I
- dol-ow_j = la distance entre les atomes d'oxygène de l'ion hydroxyde et de la molécule d'eau j.

Figure 24



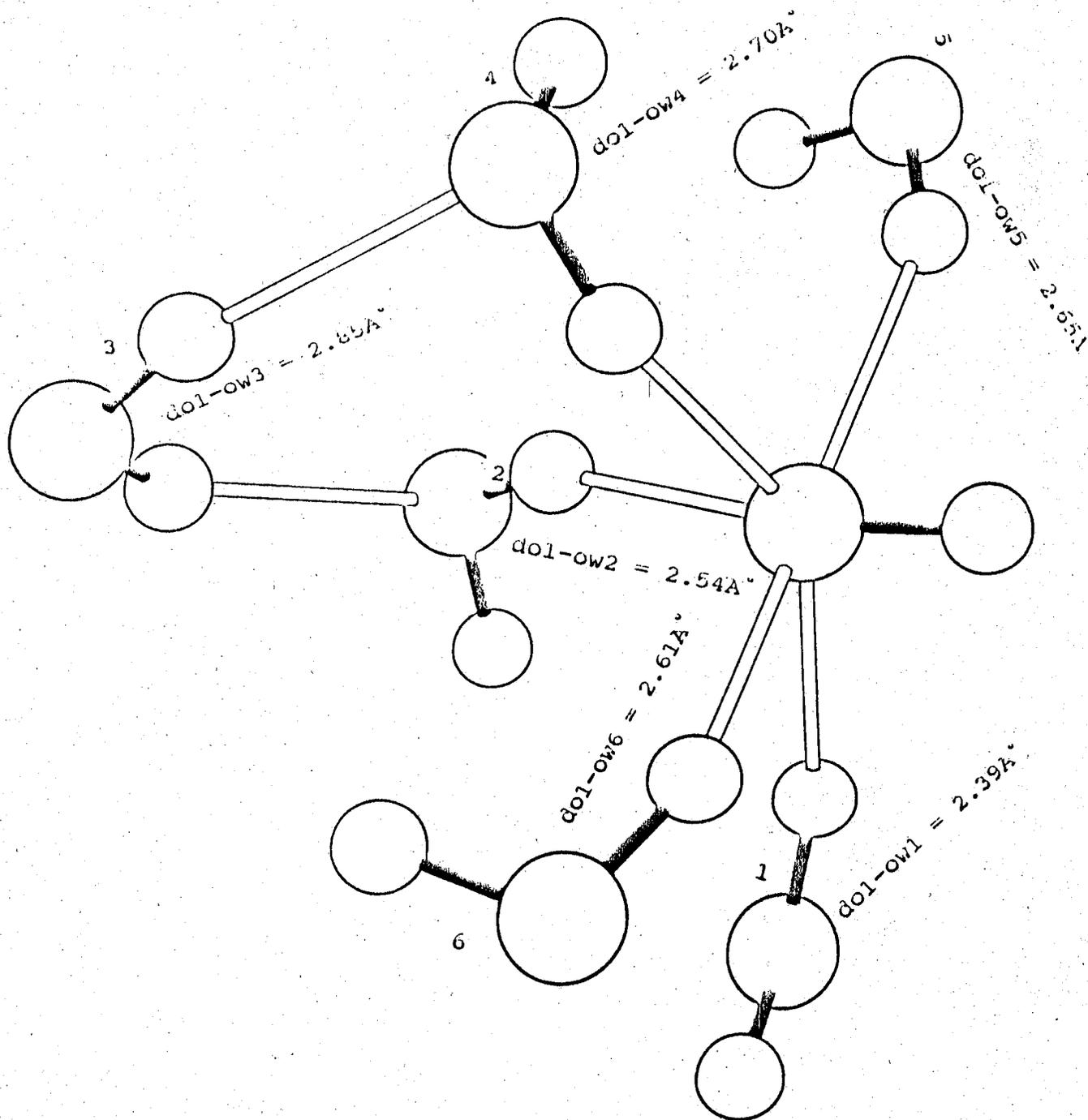
- configuration notée II du système $\text{HO}^-(\text{H}_2\text{O})_6$ obtenue à partir des calculs monte-carlo utilisant la formule analytique I
- do1-owj = la distance entre les atomes d'oxygène de l'ion hydroxyde et de la molécule d'eau j.

Figure 25



- configuration notée I du système $\text{HO}^-(\text{H}_2\text{O})_6$ obtenue à partir des calculs monte-carlo utilisant la formule analytique II
- dol-owj = la distance entre les atomes d'oxygène de l'ion hydroxyde et de la molécule d'eau j.

Figure 26



- configuration notée II du système $\text{HO}^-(\text{H}_2\text{O})_6$ obtenue à partir des calculs monte-carlo utilisant la formule analytique II.
- $d_{\text{O1-OWj}}$ = la distance entre les atomes d'oxygène de l'ion hydroxyde et de la molécule d'eau j.

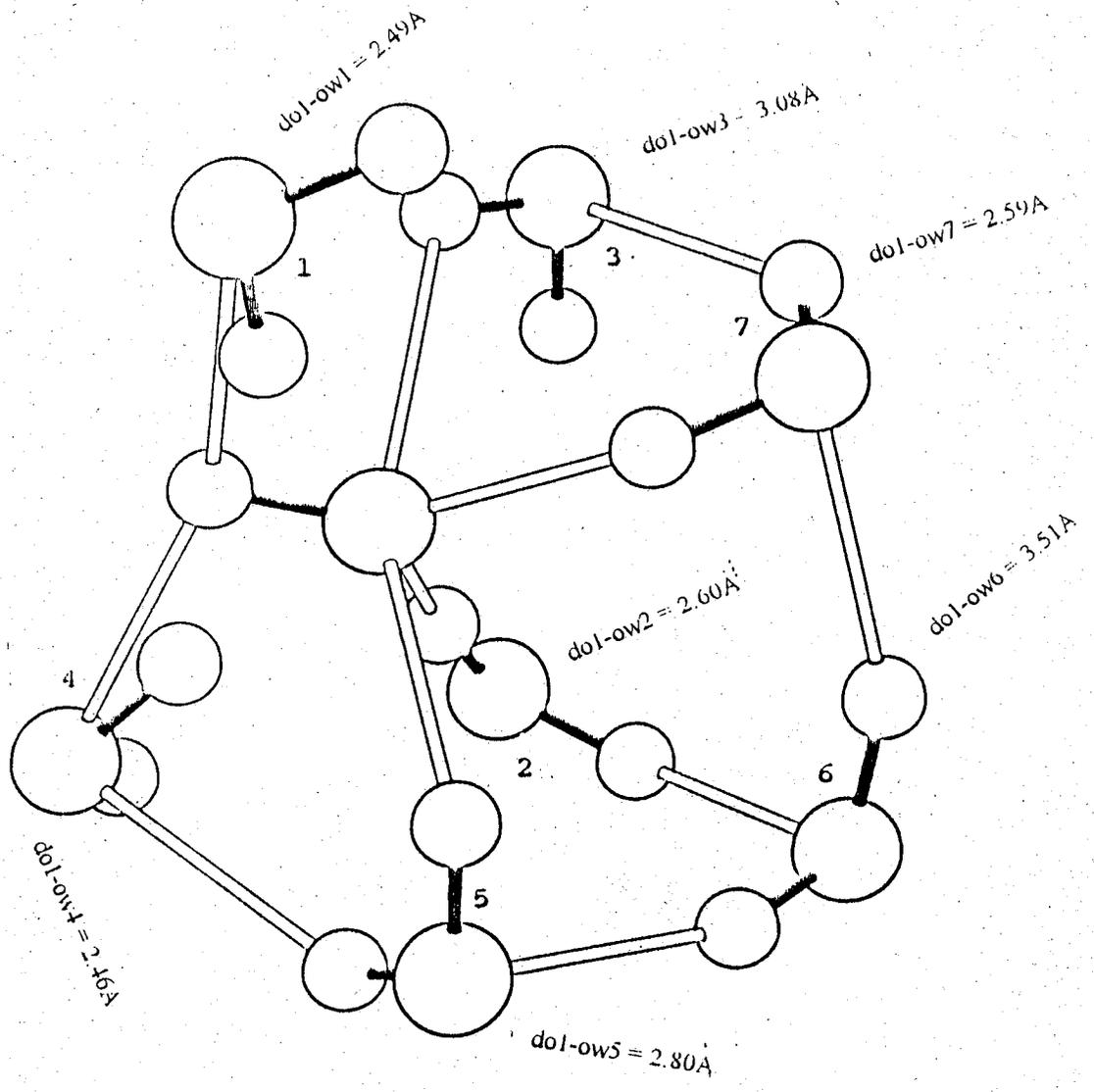
Figure 27 .

• $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_7$

Nos calculs Monte-Carlo avec la formule analytique I pour le système $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_7$ donnent deux cas de configurations parmi les plus stables. La figure 28 représente le premier type. On note qu'il y a six liaisons hydrogène entre les molécules d'eau et l'ion HO^- . Pour quatre liaisons, les molécules d'eau sont donneur de proton, pour les deux autres c'est l'ion hydroxyde qui en est donneur. La septième molécule d'eau est un peu plus éloignée, elle est liée par des liaisons hydrogène à 3 molécules d'eau parmi les quatre molécules d'eau donneur de proton. Ces dernières présentent des liaisons hydrogène avec l'ion hydroxyde. Le même type de configuration est obtenu dans la figure 29, sauf que dans ce cas il n'y a pas de liaison hydrogène entre la quatrième et la cinquième molécule d'eau. Dans cette figure la structure du système $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_6$ représentée par la figure 24 est gardée la septième molécule d'eau vient se placer dans la deuxième couche de solvation avec une distance $d_{\text{O1-Ow6}} = 3,54 \text{ \AA}$, elle est reliée aux molécules d'eau par des liaisons hydrogène. A partir des résultats obtenus avec la formule analytique II nous présentons deux configurations parmi les plus stables. Elles sont représentées par les figures 30 et 31. On remarque dans la figure 30 que l'ion hydroxyde est liée avec 3 molécules d'eau, ces dernières sont donneur de proton, les autres molécules d'eau se placent dans la deuxième couche de solvation avec des distances plus grandes. Ces dernières sont liées entre elles et avec celle de la première couche de solvation par des liaisons hydrogène. La figure 31 est semblable à la précédente, mais elle a une molécule d'eau indépendante et une différence d'énergie avec celle de la figure 30 de $-0,071 \text{ Kcal/mole}$.

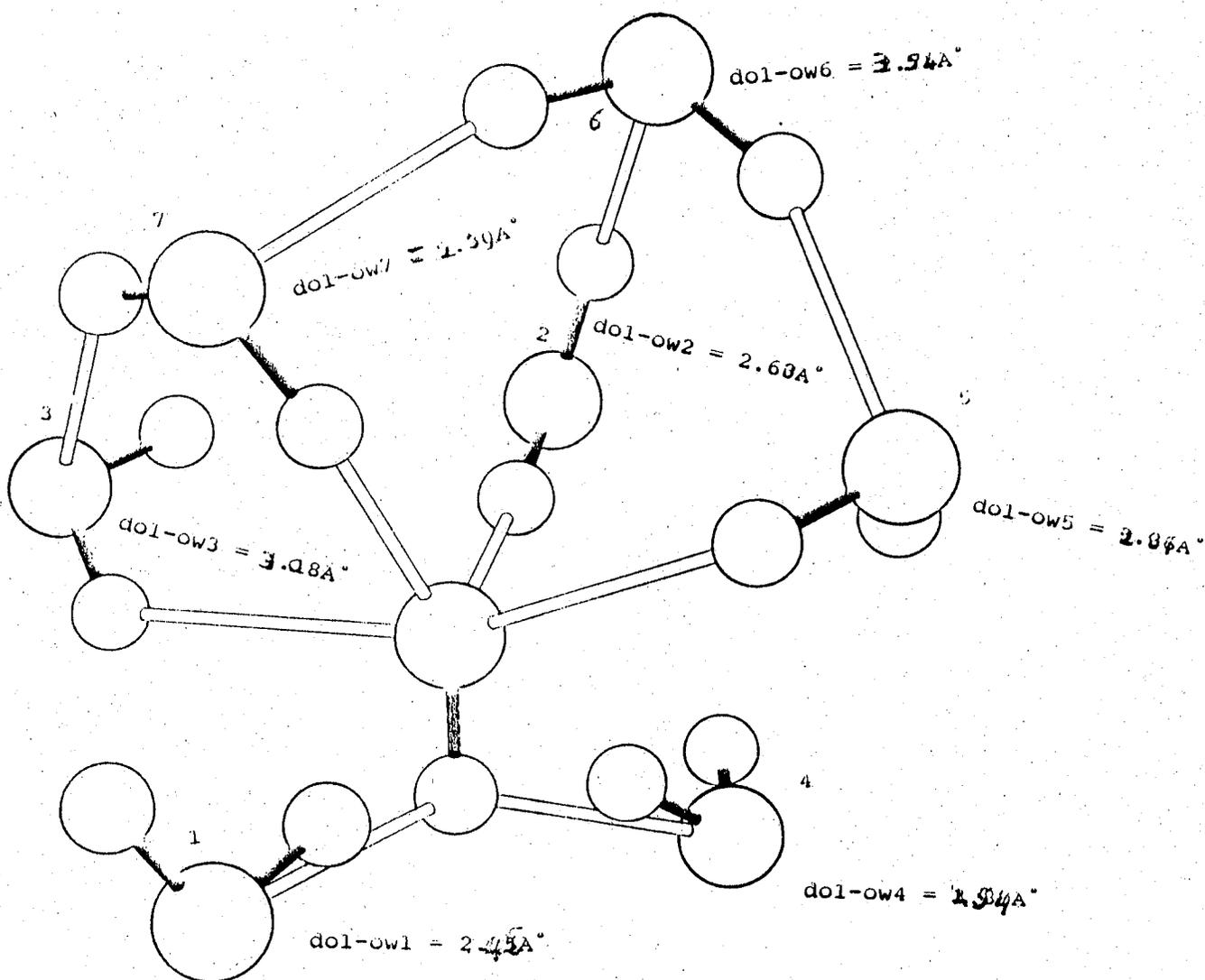
• $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_8$

Les résultats obtenus pour ce système à partir des calculs Monte-Carlo avec la formule analytique I sont représentés par les figures 32 et 33. On note pour la figure 32 que l'ion hydroxyde est lié avec quatre molécules d'eau. Deux sont donneur de proton et les autres en sont accepteur. Le reste des molécules d'eau est situé plus loin. Elles sont reliées entre elles et avec les autres par des liaisons hydrogène. La configuration de la figure 33 est très proche de celle que nous venons de décrire avec une différence d'énergie de $-0,912 \text{ Kcal/mole}$. Cette configuration présente quatre molécules d'eau liées à l'ion, la molécule d'eau notée 1 est à la fois donneur et accepteur de proton avec l'ion hydroxyde. Les résultats obtenus avec la formule analytique II sont représentés par les figures 34 et 35. Pour la figure 34 on note qu'il y a cinq liaisons hydrogène entre l'ion et les molécules d'eau avec des distances voisines. Les autres molécules d'eau sont liées entre elles et à celles de la première couche de solvation par des liaisons hydrogène. Pour ce qui concerne la figure 35, on constate que l'ion hydroxyde est lié à quatre molécules d'eau par des liaisons hydrogène, les autres molécules d'eau sont liées entre elles et avec ces dernières par des liaisons hydrogène.



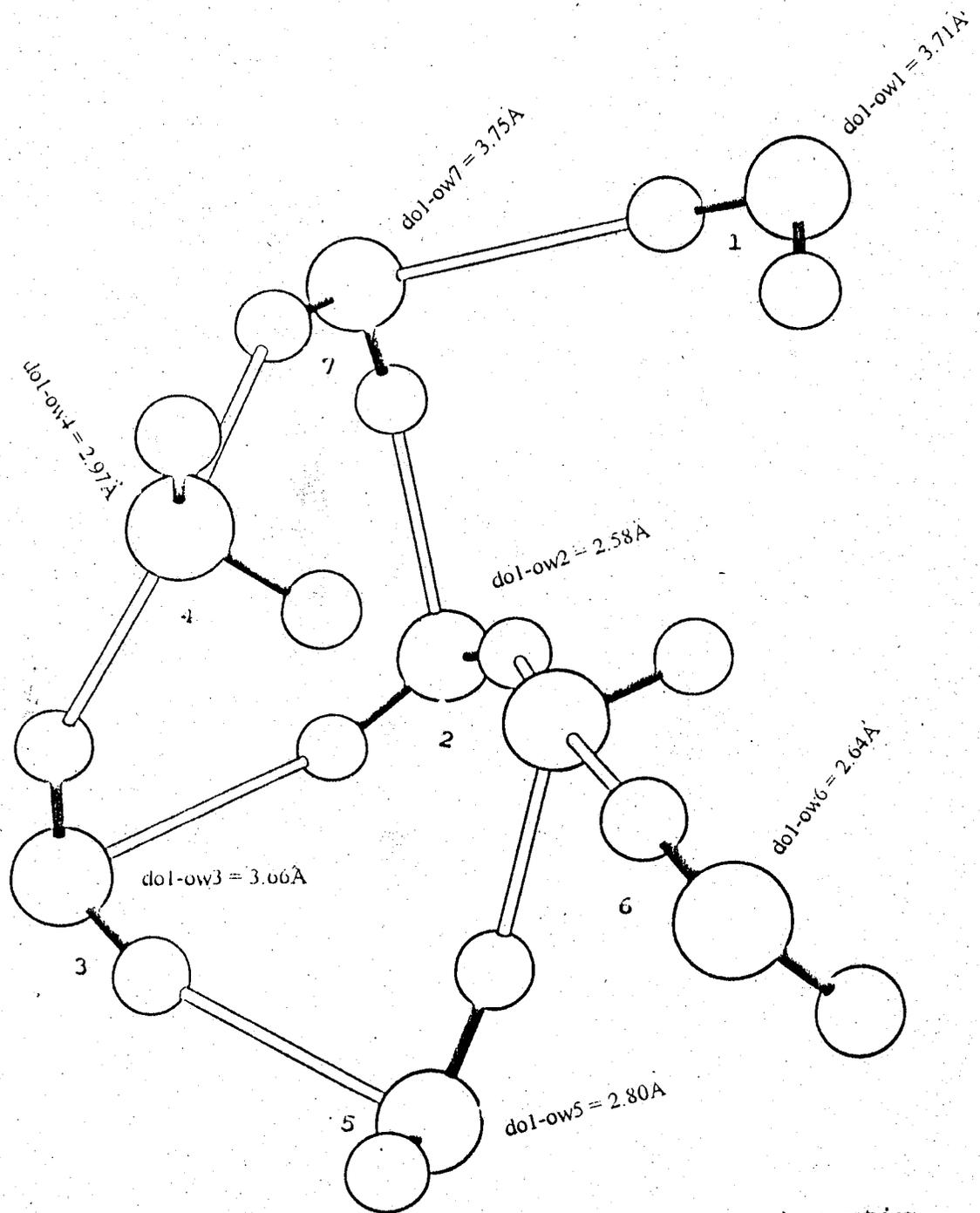
- configuration notée I du système $\text{HO}^-(\text{H}_2\text{O})_7$ obtenue à partir des calculs monte-carlo utilisant la formule analytique I
- dol-owj = la distance entre les atomes d'oxygène de l'ion hydroxyde et de la molécule d'eau j.

Figure 28



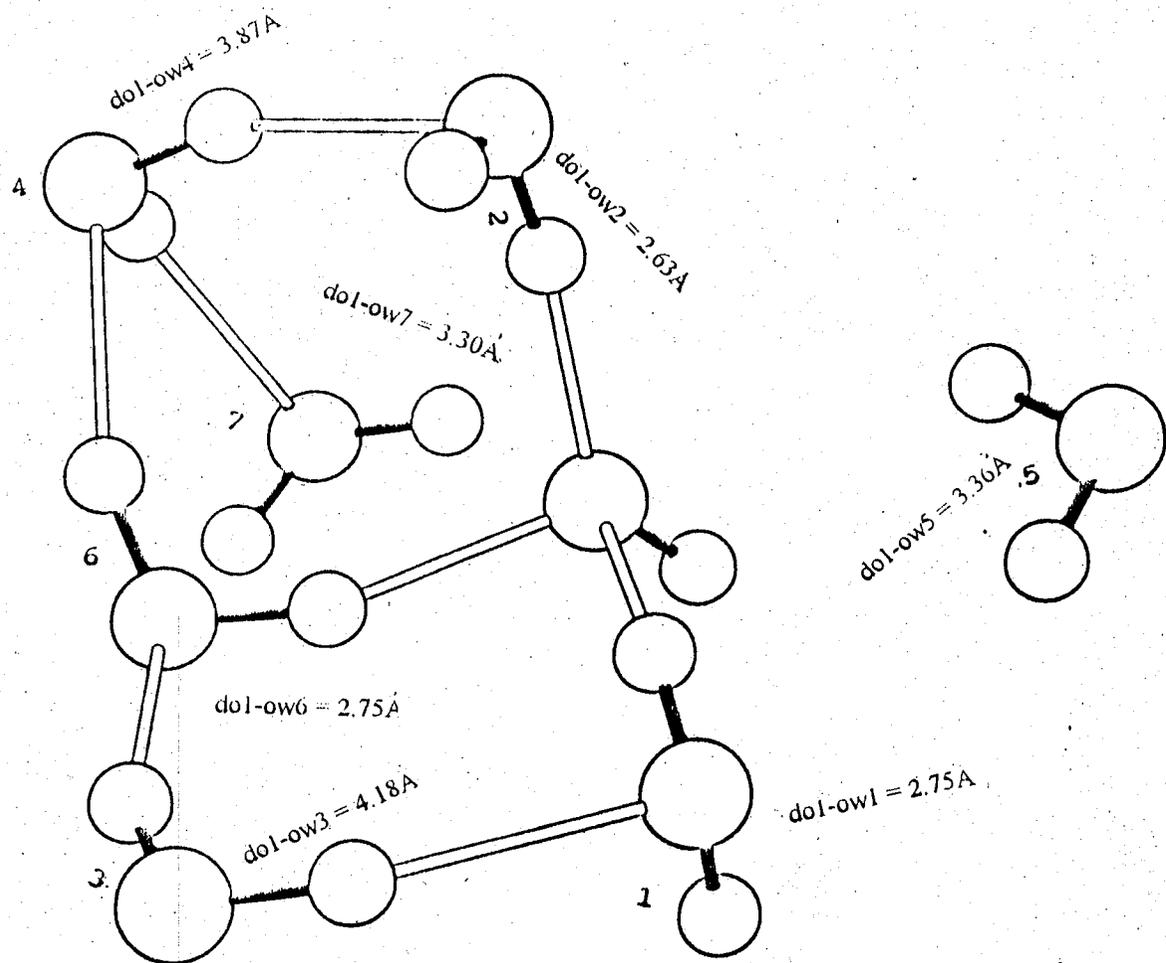
- configuration notée II du système $HO^-(H_2O)_7$ obtenue à partir des calculs monte-carlo utilisant la formule analytique I
- d_{ol-owj} = la distance entre les atomes d'oxygène de l'ion hydroxyde et de la molécule d'eau j.

Figure 29



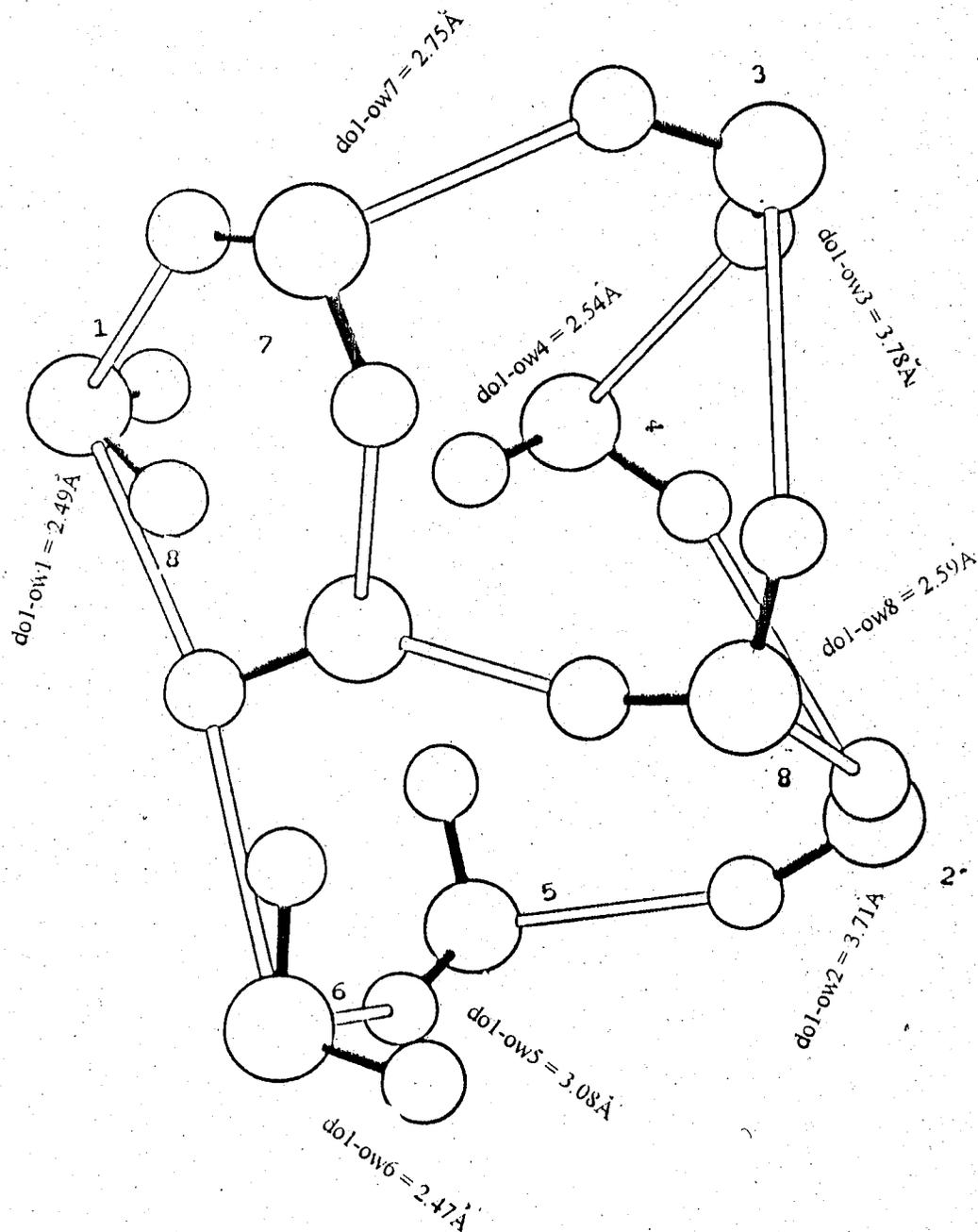
- configuration notée I du système HO⁻(H₂O)₇ obtenue à partir des calculs monte-carlo utilisant la formule analytique II
- dol-ow_j = la distance entre les atomes d'oxygène de l'ion hydroxyde et de la molécule d'eau j.

Figure 10



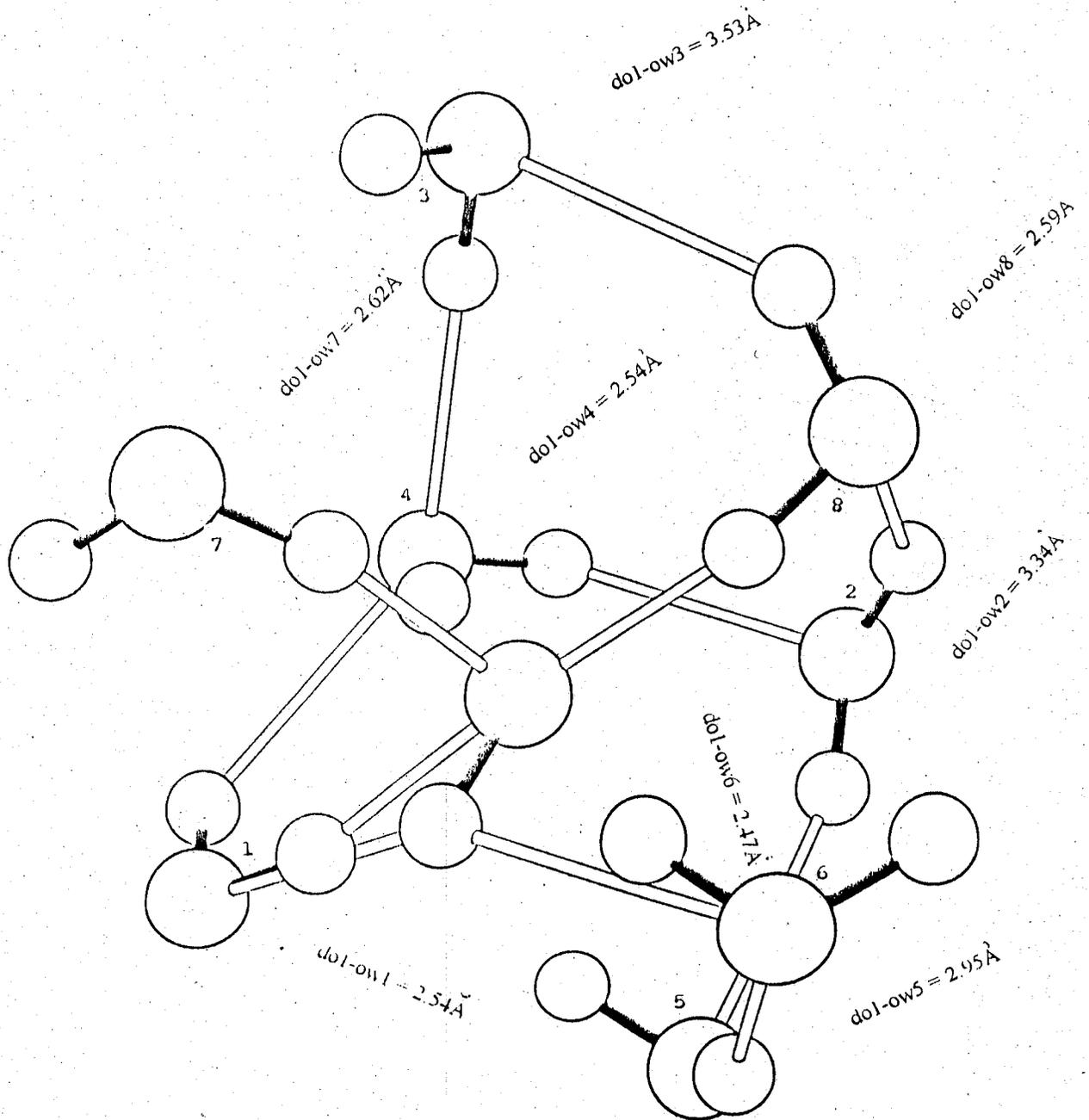
- configuration notée II du système $\text{HO}^-(\text{H}_2\text{O})_7$ obtenue à partir des calculs monte-carlo utilisant la formule analytique II
- dol-ow_j = la distance entre les atomes d'oxygène de l'ion hydroxyde et de la molécule d'eau j.

Figure 31



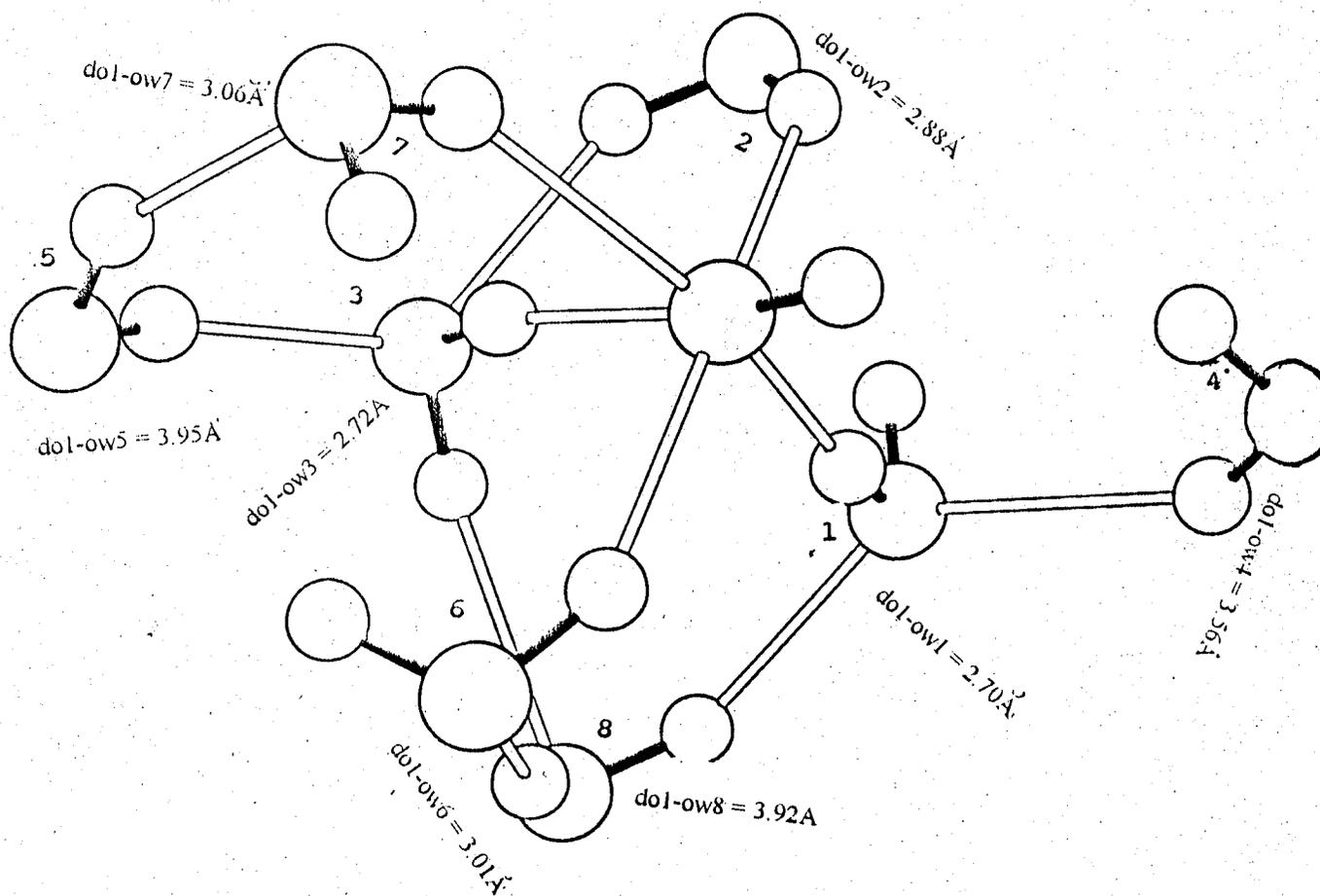
- configuration notée I du système $\text{HO}^-(\text{H}_2\text{O})_8$ obtenue à partir des calculs monte-carlo utilisant la formule analytique I
- dol-ow_j = la distance entre les atomes d'oxygène de l'ion hydroxyde et de la molécule d'eau j.

Figure 32



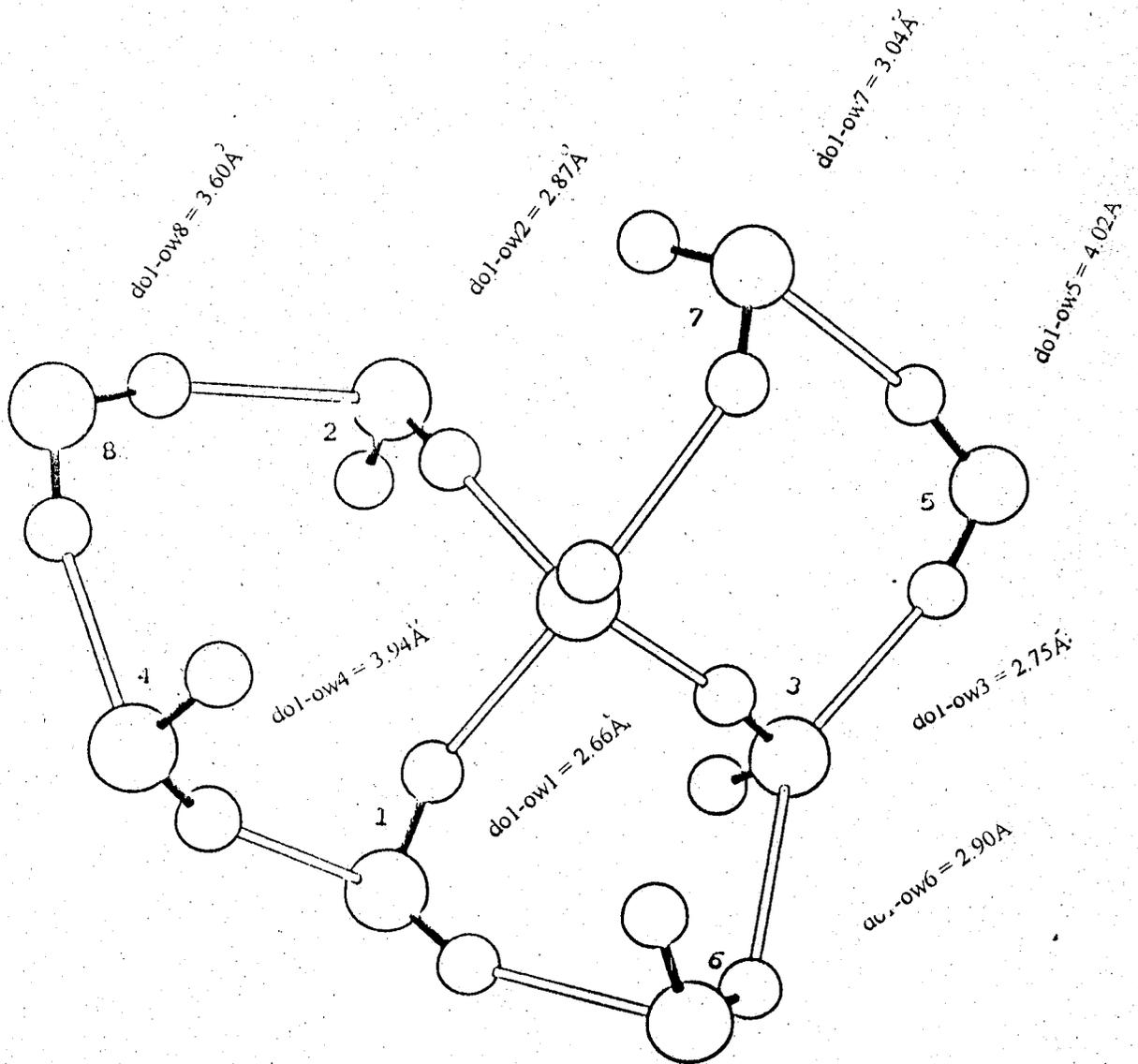
- configuration notée II du système $HO^*(H_2O)_8$ obtenue à partir des calculs monte-carlo utilisant la formule analytique I
- d_{ol-owj} = la distance entre les atomes d'oxygène de l'ion hydroxyde et de la molécule d'eau j.

Figure 33



- configuration notée I du système $\text{HO}^-(\text{H}_2\text{O})_8$ obtenue à partir des calculs monte-carlo utilisant la formule analytique II
- d_{ol-owj} = la distance entre les atomes d'oxygène de l'ion hydroxyde et de la molécule d'eau j.

Figure 34



- configuration notée II du système $\text{HO}^-(\text{H}_2\text{O})_8$ obtenue à partir des calculs monte-carlo utilisant la formule analytique II
- do1-owj = la distance entre les atomes d'oxygène de l'ion hydroxyde et de la molécule d'eau j.

Figure 35

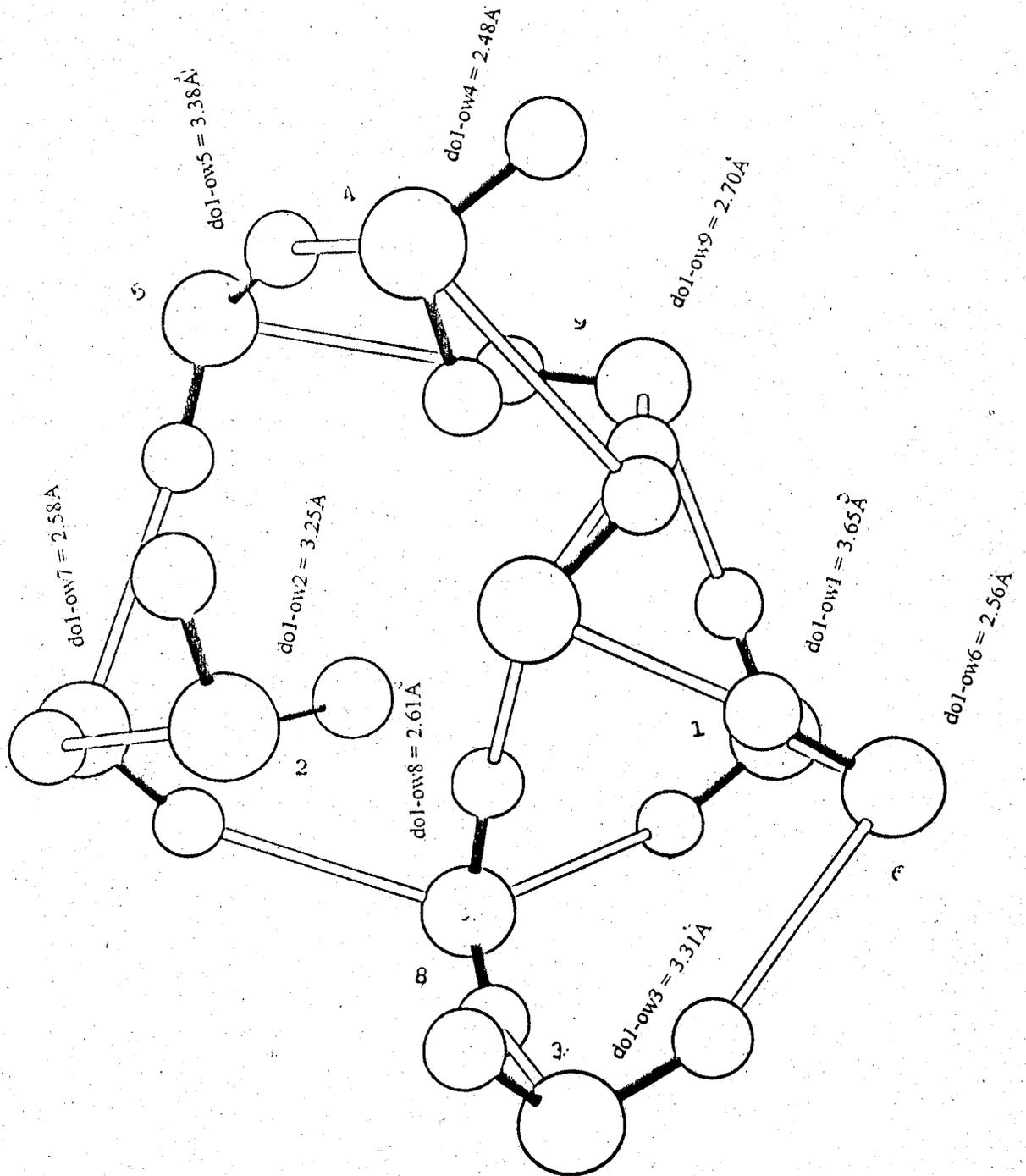
- $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_9$

Les calculs Monte-Carlo faits avec les formules analytique I donnent deux types de configurations parmi les plus stables représentées par les figures 36 et 37. On note dans la figure 36, qu'il y a quatre liaisons hydrogène entre la molécule d'eau et l'ion hydroxyde. Trois d'entre elles sont donneur de proton, l'autre en est accepteur. Les autres molécules d'eau se placent dans la deuxième couche de solvation. Elles sont liées entre elles et avec les quatre premières par des liaisons hydrogène. On constate pour la figure 37 que l'ion hydroxyde est lié à trois molécules d'eau par des liaisons hydrogène. Deux molécules sont accepteur de proton, l'autre en est donneur. Les autres molécules d'eau sont reliées entre elles et avec les molécules d'eau précédentes par des liaisons hydrogène.

Les figures 38 et 39 représentent les configurations les plus stables obtenues à partir des calculs Monte-Carlo avec la formule analytique II. Pour la figure 38, on note qu'il y a cinq liaisons hydrogène entre les molécules d'eau et l'ion HO^- . Les molécules d'eau sont donneur de proton, les quatre autres molécules d'eau sont liées entre elles et aux premières molécules par des liaisons hydrogènes. On note pour la figure 39 que l'ion hydroxyde est lié à deux molécules d'eau par des liaisons hydrogène, les molécules d'eau sont donneur de proton. Les sept autres molécules d'eau sont liées entre elles et avec les deux dernières par des liaisons hydrogènes. Quatre des molécules d'eau sont groupées dans un côté et les trois autres dans un autre côté. La différence d'énergie entre les deux configurations (fig. 38, 39) est de 0,29 Kcal/mole.

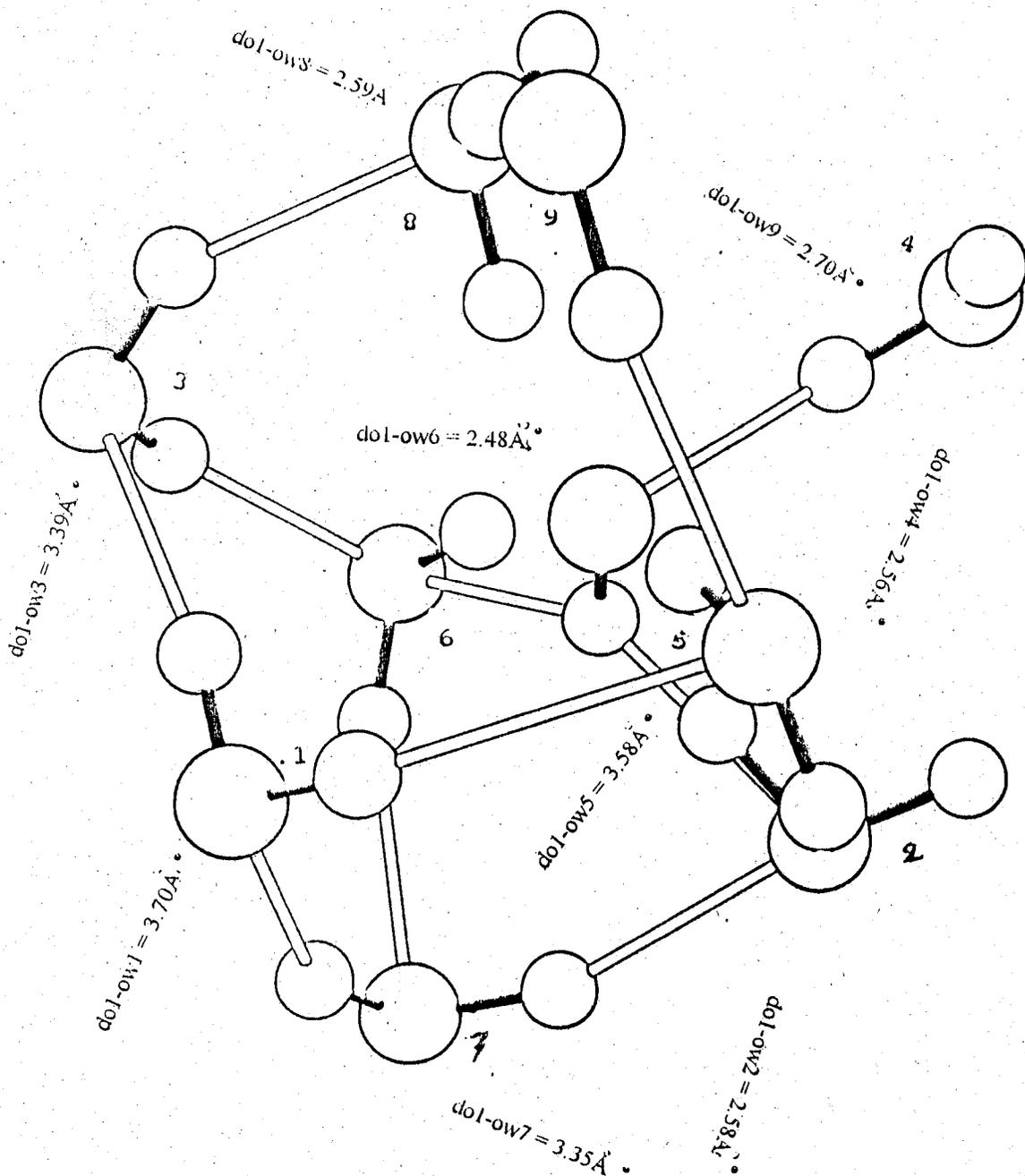
- $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_{10}$

Nos calculs Monte-Carlo faits avec la formule analytique II donnent deux types de configurations parmi les plus stables représentées par les figures 42 et 43. Pour la figure 42, on note que quatre molécules d'eau sont liées à l'ion hydroxyde par des liaisons hydrogène. On remarque dans ce cas que les molécules d'eau sont donneur de proton. Elles se trouvent à des distances plus ou moins voisines, les autres molécules d'eau se trouvent dans la deuxième couche de solvation avec des distances plus longues. Elles sont liées entre elles et avec les premières molécules d'eau par des liaisons hydrogène. Pour la figure 43, il y a trois liaisons hydrogène entre des molécules d'eau et l'ion hydroxyde. Les molécules d'eau sont donneur de proton. Les autres molécules sont situées à des distances d'environ 4 Å, elles sont liées entre elles et avec les premières molécules d'eau par des liaisons hydrogène. Pour la formule analytique I, les configurations les plus stables sont représentées par les figures 40 et 41.



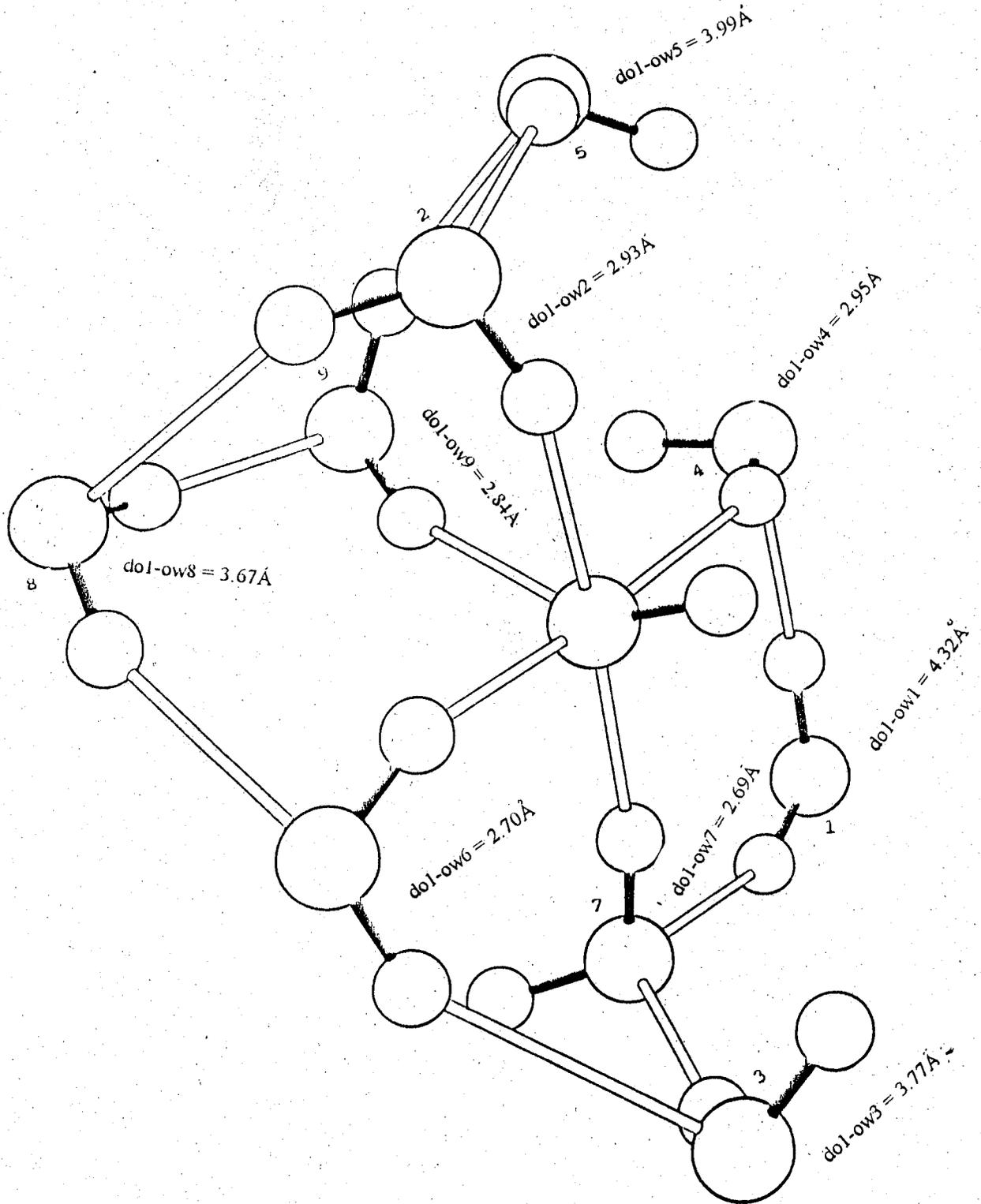
- configuration notée I du système HO⁻(H₂O)₉ obtenue à partir des calculs monte-carlo utilisant la formule analytique I
- dol-owj = la distance entre les atomes d'oxygène de l'ion hydroxyde et de la molécule d'eau j.

Figure 36



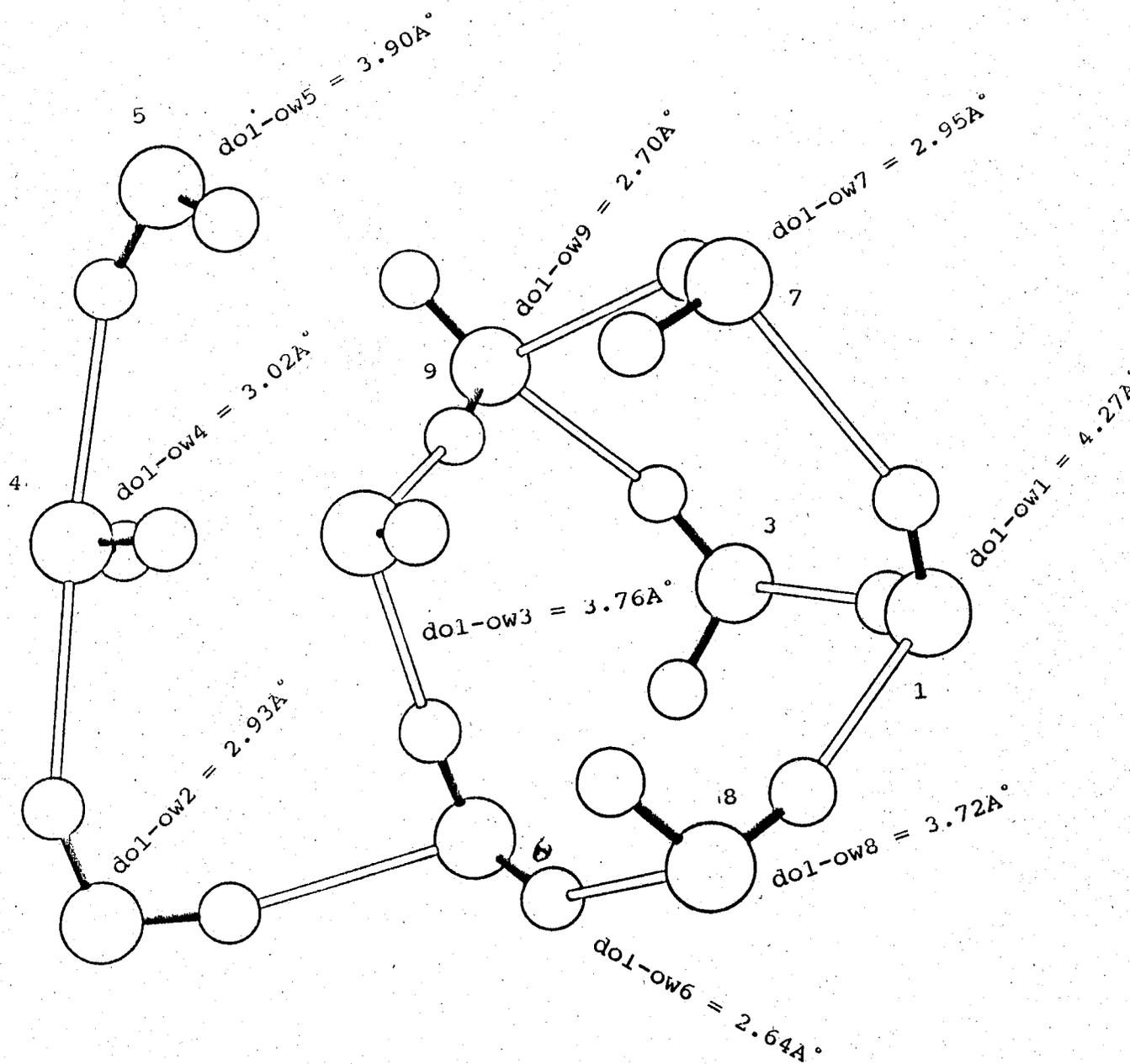
- configuration notée II du système HO⁻(H₂O)₉ obtenue à partir des calculs monte-carlo utilisant la formule analytique I
- d_{ol-owj} = la distance entre les atomes d'oxygène de l'ion hydroxydé et de la molécule d'eau j.

Figure 37



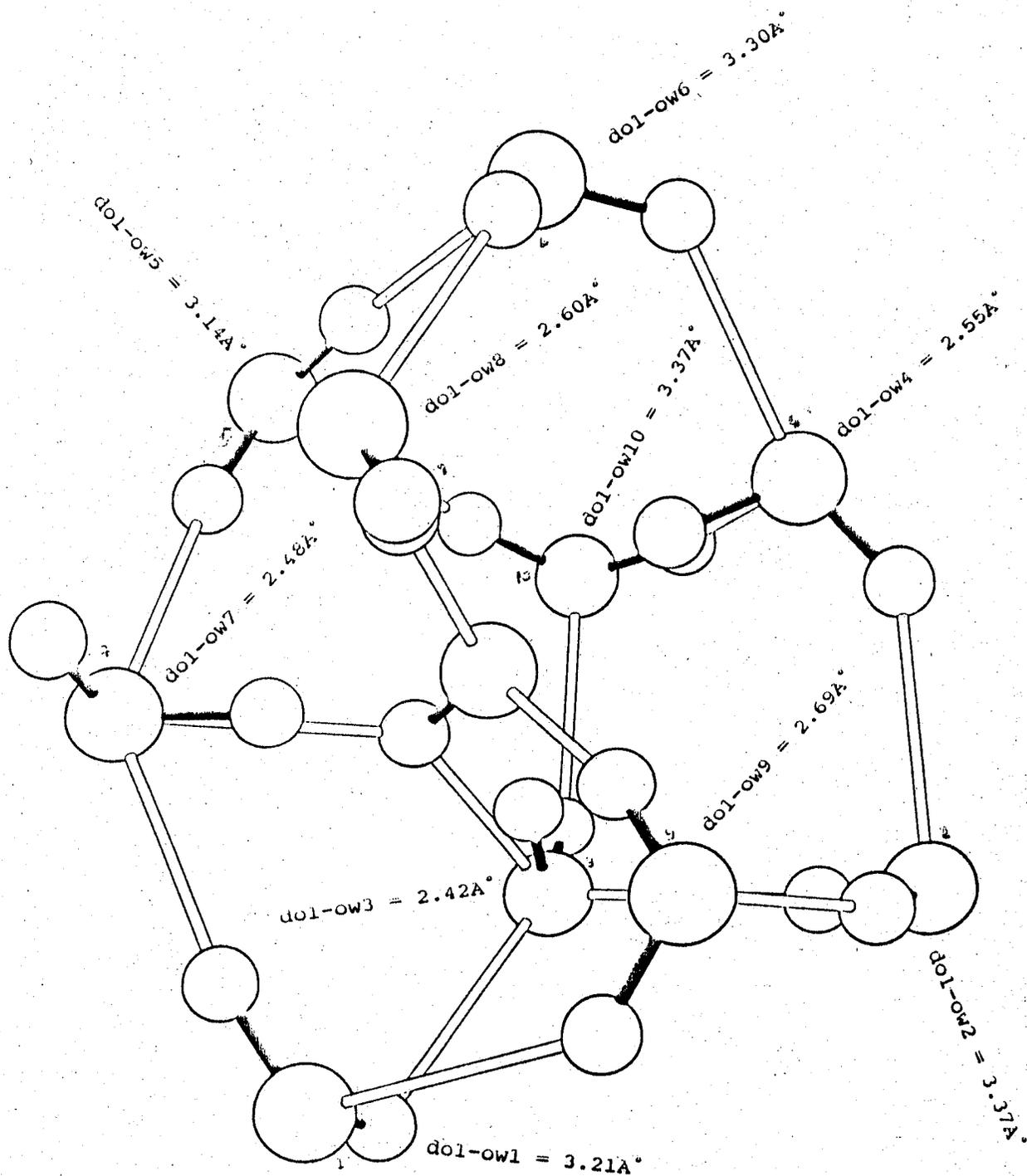
- configuration notée I du système $\text{HO}^-(\text{H}_2\text{O})_9$ obtenue à partir des calculs monte-carlo utilisant la formule analytique II
- do1-owj = la distance entre les atomes d'oxygène de l'ion hydroxyde et de la molécule d'eau j.

Figure 37



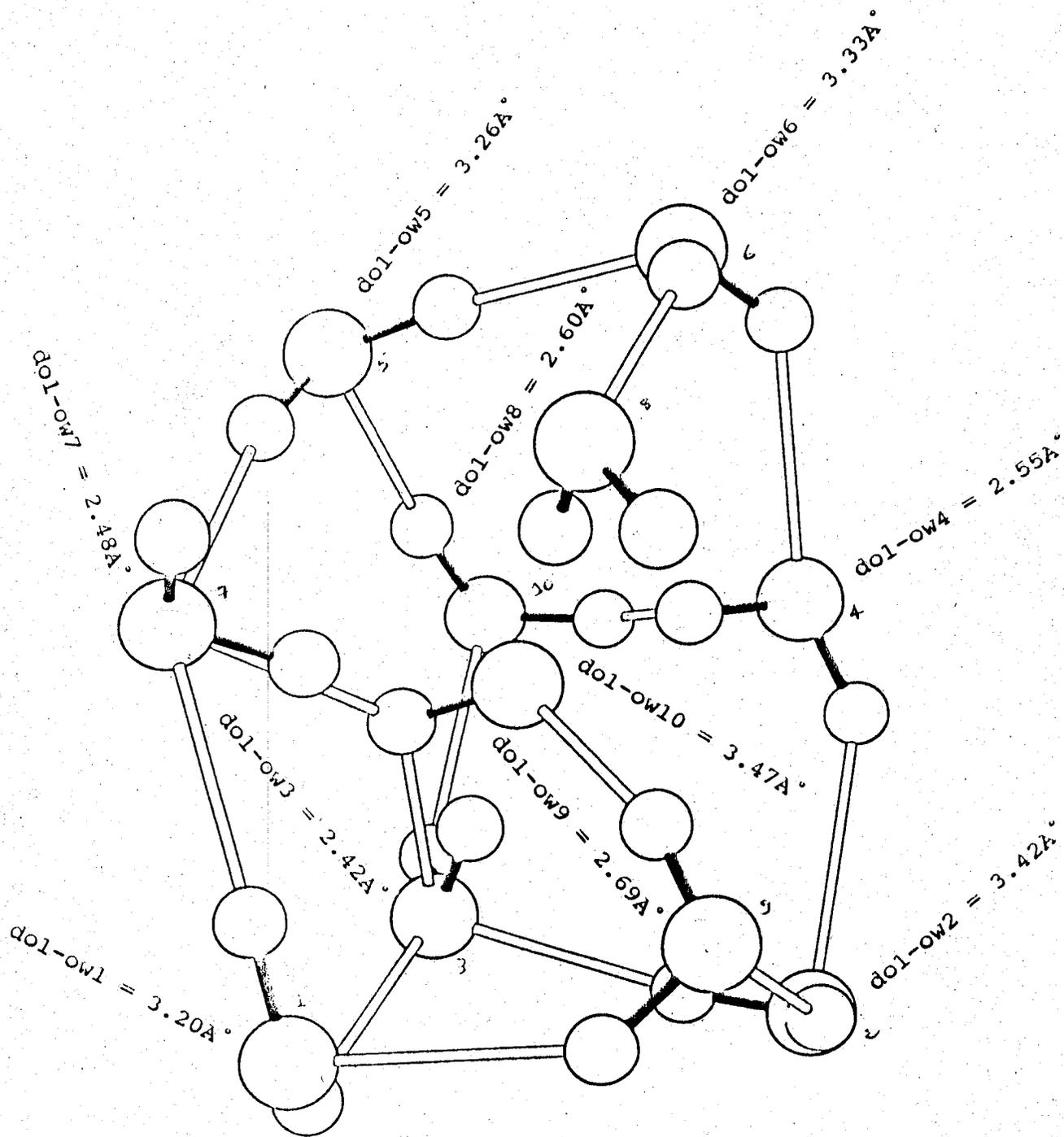
- configuration notée II du système $\text{HO}^-(\text{H}_2\text{O})_9$ obtenue à partir des calculs monte-carlo utilisant la formule analytique II
- $d_{\text{ol-ow}j}$ = la distance entre les atomes d'oxygène de l'ion hydroxyde et de la molécule d'eau j.

Figure 39



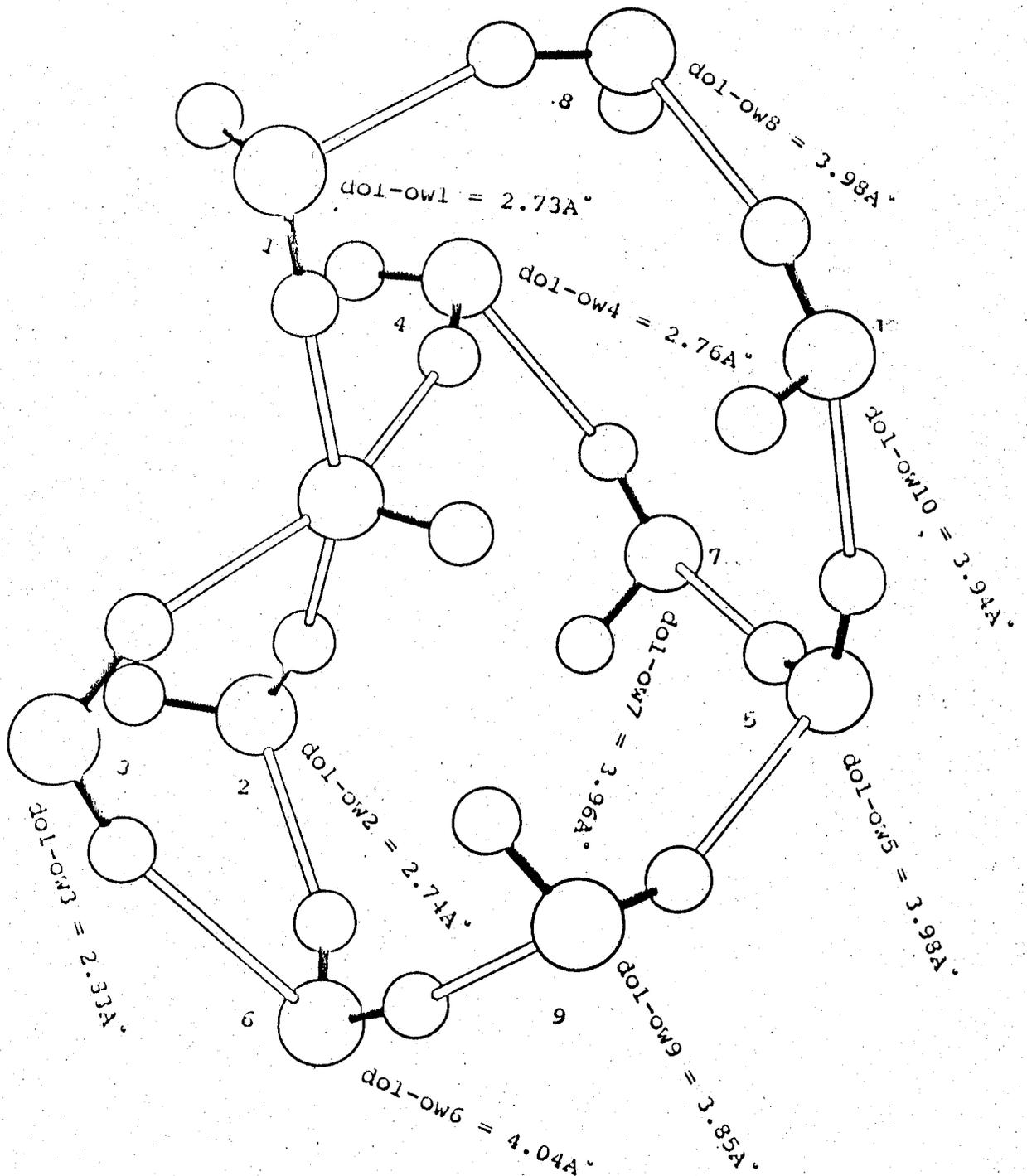
- configuration notée I du système $\text{HO}^- (\text{H}_2\text{O})_{10}$ obtenue à partir des calculs monte-carlo utilisant la formule analytique I
- d_{01-owj} = la distance entre les atomes d'oxygène de l'ion hydroxyde et de la molécule d'eau j.

Figure 40



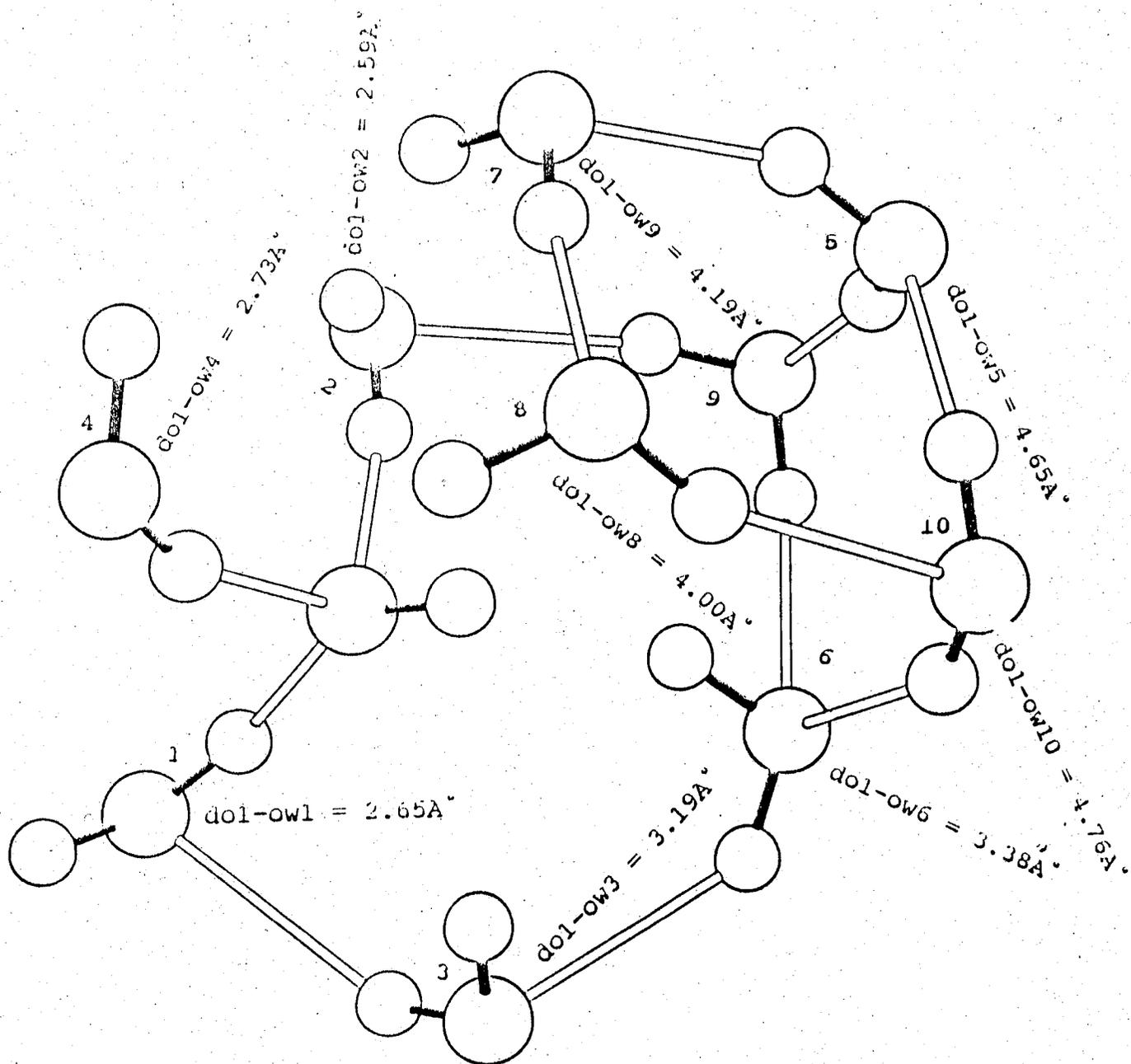
- configuration notée II du système HO (H₂O)₁₀ obtenue à partir des calculs monte-carlo utilisant la formule analytique I
 - d_{01-owj} = la distance entre les atomes d'oxygène de l'ion hydroxyde et de la molécule d'eau j.

Figure 41



- configuration notée I du système $\text{HO}^-(\text{H}_2\text{O})_{10}$ obtenue à partir des calculs monte-carlo utilisant la formule analytique II
- $d_{\text{ol-ow}j}$ = la distance entre les atomes d'oxygène de l'ion hydroxyde et de la molécule d'eau j.

figure 42



- configuration notée II du système $\text{HO}-(\text{H}_2\text{O})_{10}$ obtenue à partir des calculs monte-carlo utilisant la formule analytique II
- dol-ow_j = la distance entre les atomes d'oxygène de l'ion hydroxyde et de la molécule d'eau j .

figure 43

On note pour la figure 41 qu'il y a trois liaisons hydrogène entre les molécules d'eau et l'ion HO^- . Deux d'entre elles sont accepteur de proton, l'autre en est donneur. Les autres molécules d'eau sont placées un peu plus loin, et elles sont liées entre elles et avec les premières par des liaisons hydrogène. Dans la figure 40, il y a quatre liaisons hydrogène entre les molécules d'eau et l'ion hydroxyde. Deux molécules d'eau sont donneur de proton, les autres en sont accepteur. Les autres molécules d'eau sont liées aux premières par des liaisons hydrogènes.

Conclusion

Les configurations les plus stables obtenues à partir de la formule analytique II pour le système $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n = 1, 3$) sont comparables à celles trouvées dans des études antérieures [2, 5, 4, 6, 56, 3]. On constate ainsi pour chaque configuration que la liaison hydrogène quand elle existe se fait toujours entre l'atome d'oxygène de l'ion hydroxyde et l'atome hydrogène de la molécule d'eau. Ce qui présente un artefact pour la formule analytique I où on remarque que l'ion hydroxyde peut être lié à la molécule d'eau par des liaisons hydrogène en étant à la fois donneur et accepteur de proton. On peut déduire que les résultats obtenus à partir de la formule II concordent avec la littérature alors que la première présente quelques différences.

	Energie d'interaction pour la configuration I (Kcal/mole)	Energie d'interaction pour la configuration II (Kcal/mole)
1	-39,418	-
2	-75,531	-74,849
3	-106,506	-106,315
4	-130,171	-130,794
5	-150,513	-149,889
6	-166,310	-166,094
7	-183,297	-182,887
8	-199,139	-198,927
9	-213,527	-212,028
10	-231,178	-230,481

TABLEAU 17

Energie d'interaction (Kcal/mole) correspondante aux configurations les plus stables du système $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_n$ (formule analytique I).

Système	Energie d'interaction pour la configuration I (Kcal/mole)	Energie d'interaction pour la configuration II (Kcal/mole)
1	-26,177	-26,172
2	-50,343	-50,308
3	-72,385	-
4	-89,315	-88,838
5	-105,953	-105,519
6	-120,253	-120,002
7	-130,497	-130,426
8	-147,121	-146,429
9	-160,813	-160,520
10	-171,989	-171,051

TABLEAU 18

Energie d'interaction (Kcal/mole) correspondante aux configurations les plus stables du système $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_n$ (formule analytique II).

CONCLUSION GENERALE

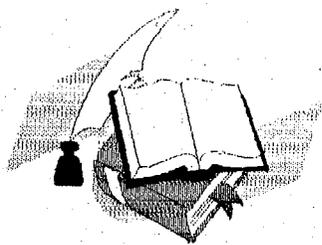
Dans ce travail la méthode de Monte-Carlo a été utilisée pour l'étude des agrégats ioniques $\text{OH}^- (\text{H}_2\text{O})_n$ ($n = 1, 10$). Les résultats des calculs de Monte-Carlo nous ont permis d'étudier l'énergie d'agrégation, la distribution statistique des molécules d'eau autour de l'ion hydroxyde, ainsi que les configurations les plus stables.

Une comparaison entre deux potentiels analytiques d'interaction entre l'ion hydroxyde et la molécule d'eau pris de la littérature nous a permis dans un premier temps d'étudier le système H_3O_2^- et d'en conclure qu'il y a une très forte interaction entre l'ion hydroxyde et la molécule d'eau traduite par une liaison hydrogène ainsi qu'une structure asymétrique (l'angle de H_2O différent de l'angle que fait l'ion hydroxyde avec l'axe de la molécule d'eau) très stable pour les deux formules. Les calculs Monte-Carlo effectués pour ce système utilisant ces deux formules analytiques donnent des résultats comparables à ces derniers.

Une seconde étude comparative entre ces deux formules a été faite le long de ce mémoire utilisant les résultats des Monte-Carlo. En étudiant les agrégats ioniques $\text{OH}^- (\text{H}_2\text{O})_n$ ($n = 1, 10$) nous avons constaté une différence entre les géométries obtenues par les deux formules. Pour la formule I, l'ion hydroxyde est à la fois donneur et accepteur de proton alors que la formule II donne des géométries où l'ion hydroxyde est accepteur de proton ce qui est en accord avec les structures trouvées dans des travaux antérieurs.

L'étude des structures montre pour $n = 2$ qu'il n'y a pas de liaisons hydrogène entre les deux molécules d'eau. L'orientation de ces dernières est déterminée par leur forte interaction avec l'ion hydroxyde. Pour $n = 3$, la formule II donne une structure (Fig. 15) déjà trouvée par plusieurs auteurs auparavant. Pour $n \geq 4$ on constate qu'il y a une formation de liaison hydrogène entre les molécules d'eau en plus de l'interaction ion hydroxyde-eau. L'étude de la distribution des molécules d'eau autour de l'ion hydroxyde indique que pour $n \geq 4$ les configurations les plus stables générées au cours du calcul peuvent avoir soit 3 soit 4 molécules d'eau dans la première couche de solvation. L'étude de l'énergie d'agrégation montre que les valeurs obtenues par la formule II sont proches des valeurs expérimentales, alors que celles données par la formule I sont éloignées. Ainsi on peut constater que la formule II donne de meilleurs résultats que la formule I.

BIBLIOGRAPHIE



- [1] M.S. Schenewerk, P. Palmer, L. E. Snyder and I. De Pater, *Astron. J.* **92**(1986), 166.
- [2] M. D. Newton and S. Ehrenson, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 4971(1971).
- [3] Sapse, A. M. Osorio, L. Snyder, *G. int. J. Quantum. Chem.* (1984), **26**, 223.
- [4] Sotiris. Xanthéas *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 41, (1995).
- [5] Iñaki Tuñon et Daniel Rinaldi, Ruiz Lopez, M.F, Rivail, J.L, *J. Phys. Chem*, **96**, 6796, (1995).
- [6] A.R.Grimm, G.B. Bacskay and D. J. Haymet, *Molecular physics*, **86**, 3, 369-384, (1995).
- [7] J. M Hammersey and D.C Handscomb. « Méthode de Monte-Carlo » .Dunot (1967)
- [8] K. Binder and D.W. Heermann, « Monte-Carlo simulation in statistical physics », *Solid-state sciences* **80**, Ed. P. Fulde springer-verlag (1988).
- [9] K. Binder, « Monte-Carlo methods in statistical physics » , *topics in current physics* , **7**, Ed. Binder, springer-verlag (1979).
- [10] *Eléments de calculs de probabilités* par J. Bass. 3ème édition Masson et CIE éditeurs.
- [11] *Nombres et systèmes aléatoires* OTAVONICESUU(1964).
- [12] H. Lehmer, « Mathematical methods in large-scale computing units ». *Ann. Comp. Lab. Harvard unix*, **26**, 141-146, (1951).
- [13] S. Romano: E Clementi, *Gazz. Chim. Ital.* **108**, 319, (1978).
- [14] N. Metropolis, A.N. Rosenbluth, A.H. Teller and E. Teller, "Equations of state calculations by fast computing machines "
- [15] H.C. Anderson, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **26**, 145; (1975); H.C. Anderson, and D. Chandler, *J. Chem. phys.*, **57**, 1930, (1972); B.M. Landanyi and D. Chandler, *J. Chem. Phys.*, **62**, 4308 (1975); L.J. Lowden, and J.P. Chandler, *J. Chem. Phys.*, **59**, 6587, (1973); (Erratum and Addenda : *J. Chem. Phys.*, **62**, 4246, (1975); *Ibid*, **61**, 5228, (1974); D. Chandler, *J. Chem. Phys.*, **59**, 2742, (1973).
- [16] P. Claverie and R. Rein, *Intern J. Quantum chem*, **3**, 537, (1969).
- [17] J. Caillet, P. Claverie, *Acta Cryst*, **A31**, 448, (1975).
- [18] J.E. Lennard-Jones, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A106**, 463, (1924).
- [19] R. A. Buckingham, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A168**, 264, (1938).

- [20] W. Rijks, P.E.S. Wormer, *J. Chem.Phys.*, **90**, 6507 (1989); Erratum, *J.chem.Phys.*, **92**, 5754 (1990).
- [21] O. Hess, J. Caillet, J. Langlet, *J. Chem.Phys*, Sous presse; J. Caillet, P. Claverie, B. Pullman, *Acta Cryst*, **B32**, 2740, (1976).
- [22] T.J. Lee, HF. Schaeffer, *J. Chem.Phys*, **83**, 1784, (1985).
- [23] M. Eigen, *Angew. Chem. Int, Ed. Engl*, **3** (1964).
- [24] R. Breslow, in : *Biochemistry*, ed, G. Zubay, (addison-Wesley,Reading,1983), 158.
- [25] C. Heiles and M. Stevens, *Astrophys. J.***301** (1986) 331.
- [26] P.A Giguere, M. Pigeon, Gosselin, *J. Raman Spectra*, **17**, 341, (1986).
- [27] S. Ikuta, *J. Comp. Chem.* **5**, 374 (1984).
- [28] G. Herzberg, *Molecular Spectra and molecular structure, I. Spectra of diatomic molecules*, Van Nostrand: New York, (1939).
- [29] *Tables of interatomic Distances and configuration in molecules and Ions* (The chemical society, London 1965).
- [30] G. Andoloro, M. A Palazzo, M. Migliore and S. L. Fornili, *Chem .Phys.,letters*,**149**, 2 (1982).
- [31] B.O. Ross, W.P Kraemer, and G.H.F. Pierkesen, *Theor, Chim, Acta*, **42**, 77(1976).
- [32] C. Salez, and Veillard, *Theor, chim, Act*, **11**, 441 (1968).
- [33] Y. Guissani , B. Guillot and S. Bratos, *J. Chem. Phys.*, **88** , 9, 5855 (1988).
- [34] A.C. Hopkinsow, N. K. Holbrook, K Yates, and IGCSIZNADIA, *J.Chem.Phys.*, **49**, 8, october (1988).
- [35] B.G Johnson, P. M. W. Gill and J.A. pople, *Chem.Phys. Letters*, **209**, 506 (1993).
- [36] G. Herzberg, *Spectra of diatomic molecules* (Divan Wostrand company, Inc., New york, 1950) S. Smith and J.W. Linnett, *Trans, Faraday Soc.*, **52**, 891 (1956).
- [37] B. Jonsson, G. Karlstrom ,and H. Wennerstrom, *Chem. Phys. Lett.*, **30** ,58 (1975).
- [38] L.A Curtiss, D.J. Frurip, and M. Blander, *J.Chem.Phys.*, **71**, 2703, (1979).
- [39] J. Reimers, R. Watts, and M. Klein, *Chem. Phys*, **64**, 95, (1982).
- [40] O. Matsuoka, E. Clementi, and M. Yoshimine, *J. Chem. Phys.*, **64** ,1351 ,(1976).

- [41] H. Kistenmacher, G.C. Lie, H. Poplie, E. Clementi, J.Chem.Phys., **61**, 1351, (1974).
- [42] W.L. Jogensen, J. Chandrasckhar, J.D. Madura, R.W Impey, M.L. Klein, J.Chem. Phys., **79**, 926 (1983).
- [43] F.H. Stillinger, A. Rahman, J.Chem.Phys., **60**, 1545, (1974).
- [44] E. Clementi, and P. Habitz, J.Phys.Chem., **87**, 2815 (1983).
- [45] H.J.C. Berendson, J. P.M. Postma, W.F. Von Gunsteren, J. Hermans, in Intermolecular Forces », edited by B. Pullman (Reidel, Prodrrecht) **311**, (1981).
- [46] J.D. Bernal, R.H. Fowler, J.Chem.Phys, **1**, 515, (1933).
- [47] Meot-Ner (Mautner), M. Speller, J.Phys.Chem, (1986), **50**, 6616.
- [48] A. Stogard, A. Strich, J. Almlof, and B. Roos, J.chem.phys, **8**, 405 (1975).
- [49] Barone. Orlandini, and Adamo. International Journal of quantum chemistry, **56**, 697-705, (1995).
- [50] R. V. Stalon and K. M. Mertz, 55,Jr, J. chem. Phys., **101**, (8), 15 octobre (1994).
- [51] Rohlfig, Allen, Look and Schlegel, J. Chem.Phys, **78**, 5, 1 mars (1983).
- [52] W. L. Jorgensen and M. Ibrahim, J. Comp. Chem. ,**217** (1981).
- [53] Klops, C.E, Compton, R. N. J. Chem.Phys., (1978), **69**, 1644.
- [54] De. Bene, J. Phys. Chem., **92**, 2874 , (1988).
- [55] Mark Tuckerman, Kari Kaasonen, Michiel sprik, and Michele Parrinello, J.Phys. Chem., **99**, 16, (1995).
- [56] Knapp, M. Echt, O. Kreisle, D. Recknagel, E. J.Chem.Phys. (1986), **85**, 636.
- [57] X. Yang and W.Castleman, Jr.Phys.chem, **94**, 23, (1990).
- [58] A. Rahmouni, Thèse de Doctorat, Strasbourg (1990).
- [59] M. De Paz, A.G. Guidoni and L. Friedman, ibid, **52**, 687 (1970).
- [60] M. Ashadi and P. Kabarle, J. Phys. chem., **74**, 1483 (1970).
- [61] M. J. Meot-Ner, J. Am. Chem. Soc., **108**, 6189, (1986).
- [62] Payzant, J.P, Yamdagni, R. Kebarle, P.Can, J.chem, (1971), **49**, 3308.
- [63] Z. DAL youcef. Thèse de Magister, TLENCEN (1995)