



École Doctorale Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement

Thèse de doctorat

présenté par
Césaire Rostand FOTSING KWETCHE

pour obtenir le grade de
docteur en Physique de l'Université de Lille

Modélisation à l'échelle moléculaire de la réactivité des aérosols atmosphériques

Thèse dirigée par **Denis DUFLOT** et **Céline TOUBIN**
préparée au laboratoire PhLAM UMR 8523 CNRS
Présentée et soutenue le 06 décembre 2018

Jury :

<i>Rapporteurs :</i>	Manuel RUIZ-LOPEZ	Directeur de recherche CNRS (U. Lorraine Nancy)
	Sylvain PICAUD	Directeur de recherche CNRS (U. Franche-Comté)
<i>Examineurs :</i>	Denis PETITPREZ	Professeur des Universités (U. Lille)
	Aude SIMON	Chargé de recherche CNRS - HDR (U. Paul Sabatier Toulouse)
<i>Directeur de thèse :</i>	Denis DUFLOT	Maître de conférences - HDR (U. Lille)
<i>Codirectrice de thèse :</i>	Céline TOUBIN	Professeure des Universités (U. Lille)

Remerciements

Tout d'abord, je tiens à remercier mes directeurs de thèse Denis DUFLOT et Céline TOUBIN pour la confiance qu'ils m'ont accordée en me sélectionnant pour ce projet de thèse et pour les multiples conseils qu'ils m'ont apportés aussi bien sur le plan scientifique qu'en dehors. J'aimerais également leur dire merci pour leur grande disponibilité, leur relecture méticuleuse de chacun des chapitres qui m'a sans aucun doute permis de préciser mon propos. Enfin, j'ai été extrêmement sensible à leurs qualités humaines d'écoute et de compréhension tout au long de ce travail.

Cette thèse s'est déroulée au sein de l'équipe PCMT du laboratoire, équipe que je qualifie de famille où chaque membre contribue au bien être des autres. Je vous remercie pour vos coups de mains, pour vos multiples encouragements et la bonne humeur que dégageait nos soirées au «BLACKNIGHT» pour ne citer que celles-ci. Je remercie également tous le personnel permanent du laboratoire PhLAM et particulièrement son directeur Marc DOUAY pour m'avoir accueilli au sein de ce laboratoire.

Je remercie Delphine VARDANEGA pour son aide dans la modélisation moléculaire. Je remercie également Sylvain PICAUD qui m'a accueilli dans son laboratoire pendant une semaine.

Je tiens à remercier Esidor NZOENZOK pour son soutien et pour tous les conseils et encouragements qu'il m'a apportés tout au long de cette thèse.

Je souhaite remercier également toutes les personnes que j'ai pu croiser durant ces 3 années et qui ont su par leurs questions ou leurs conseils me permettre à pousser toujours un peu plus mon raisonnement.

Je remercie les membres de ma famille qui ont toujours été à mes côtés pendant cette thèse et qui m'ont toujours encouragé.

Mes remerciements s'adressent du fond de mon coeur à mes amis et mes proches pour tous les encouragements et pour tout ce qu'ils m'ont apporté comme aide durant tout ce parcours.

Enfin, je dédie ce manuscrit à mes regrettés parents, que j'aurais tant aimé embrasser le jour de ma soutenance. Merci pour les valeurs que vous m'avez transmises et qui ont été déterminantes pour la réalisation de ce travail de thèse.

Table des matières

Remerciements	3
Table des figures	9
Liste des tableaux	17
Acronymes	19
1 Introduction	21
1.1 Physico-chimie atmosphérique	22
1.2 Objectif et stratégie de la thèse	23
2 Les aérosols atmosphériques et le climat	25
2.1 L'atmosphère terrestre	25
2.2 Les aérosols atmosphériques	27
2.2.1 Classification des aérosols	28
2.2.2 Les sources de précurseurs d'aérosols et d'aérosols	29
2.2.3 Les aérosols primaires	31
2.2.4 Mécanismes de formation et de croissance des aérosols secondaires	31
2.3 Impact des aérosols	33
2.3.1 Impact sur le climat	33
2.3.2 Impact sur la végétation et l'agriculture	36
2.3.3 Impact sur la santé humaine	37
2.4 La matière organique	38
2.4.1 Généralités	38

2.4.2	Les acides gras	40
2.5	Mesure des aérosols atmosphériques et de leurs précurseurs	41
2.5.1	Les mesures <i>in situ</i>	41
2.5.2	Les mesures par télédétection	42
2.6	Aérosols et réactivité	43
2.6.1	La réactivité gaz-particule : notions de base	44
2.6.2	Approche expérimentale de la réactivité hétérogène	47
2.6.3	Modélisation théorique de la réactivité hétérogène	49
3	Méthodes de simulation et de modélisation moléculaire	51
3.1	Dynamique moléculaire classique	52
3.1.1	Principe	52
3.1.2	Champs de force	53
3.1.3	Intégration	56
3.1.4	Pas de temps	58
3.1.5	Conditions périodiques	58
3.2	Structure électronique	60
3.2.1	Principe	60
3.2.2	Méthode de Hartree-Fock	64
3.2.3	Méthodes post-Hartree-Fock	71
3.2.4	Théorie de la Fonctionnelle de la densité	76
3.2.5	Bases d'orbitales atomiques	84
3.3	Les méthodes hybrides	87
3.3.1	Principe	87
3.3.2	Approches à interaction directe	89
3.3.3	Approches ONIOM	90
3.4	Cinétique chimique	92
3.4.1	Théorie de l'état de transition (TST)	93
3.4.2	Théorie variationnelle de l'état de transition	96

4	Etude de la réaction entre le chlore et les molécules d'acide valérique et d'acide palmitique	99
4.1	Introduction	99
4.2	Validation de l'acide valérique comme proxy	99
4.2.1	Structures et énergies d'activation de l'abstraction d'atomes d'hydrogène par le Cl pour chaque molécule	100
4.2.2	Surface d'énergie potentielle (PES) et calcul de coordonnées intrinsèques de réaction (IRC)	103
4.3	Chemins de réaction	106
4.3.1	Optimisations de géométries et calculs d'IRC	107
4.4	Energies de réaction	109
4.4.1	Technique d'amélioration des énergies	112
4.4.2	Problèmes liés aux calculs <i>ab initio</i>	112
4.4.3	Approximation Coupled Cluster locale	113
4.4.4	Acide valérique	114
4.4.5	Acide palmitique	122
4.5	Type de réaction	126
4.6	Constante de vitesse de réaction et durée de vie atmosphérique	130
4.6.1	Constante de vitesse de réaction	130
4.6.2	Durée de vie atmosphérique	133
4.7	Conclusion	134
5	Modélisation d'un aérosol organique d'acide palmitique et étude de l'abstraction de l'hydrogène par le chlore radicalaire à sa surface	137
5.1	Introduction	137
5.2	Modélisation de l'aérosol d'acide palmitique	138
5.2.1	Processus de génération d'agrégats	138
5.2.2	Méthodes d'analyse	140
5.2.3	Structure des agrégats	142
5.2.4	Effet de l'humidité sur l'agrégat d'acide palmitique	148

5.2.5	Energies d'interaction	151
5.3	Etude de la réactivité hétérogène	157
5.3.1	Approche générale	157
5.3.2	Caractérisation de la surface de l'aérosol et identification d'atomes d'hydrogène	159
5.3.3	Energies d'activation	163
5.3.4	Constantes de vitesse de réaction et coefficient d'«uptake» réactif	166
5.4	Conclusion	169
6	Conclusion et perspectives	171
6.1	Bilan général des résultats obtenus	171
6.2	Perspectives	173
6.2.1	Attaque de la surface d'un aérosol oléique par les oxydants O ₃ et SO ₂	174
6.2.2	Autres pistes de réflexion	175
	Bibliographie	177

Table des figures

1.1	Changement de température globale observé et modélisation de la réponse en vue de contrer les émissions anthropiques. Source : <i>Special Report on Global Warming of 1.5 °C</i> rendu public le 8 octobre 2018.	22
2.1	Profil vertical de l'atmosphère en fonction de la température. Repris de [10].	26
2.2	Episode de pollution à Paris en mars 2014. Copyright : Le Monde, AFP.	27
2.3	Images d'aérosols atmosphériques réalisées par un microscope électronique : particules de suie à côté d'un agrégat minéral (à gauche) et débris végétal (à droite). Repris de Lisa/CNRS.	28
2.4	Schématisation des différents mécanismes conduisant à la formation des SOA. Repris de [22].	33
2.5	Schéma représentatif des différents effets des aérosols sur le climat. LWC et CDNC font respectivement référence à la teneur en eau liquide et à la concentration du nombre de gouttelettes de nuages. Repris de [15].	35
2.6	Résumé des principaux éléments du forçage radiatif sur le changement climatique. Ces valeurs sont représentatives de la différence entre les forçages de 2011 et ceux de 1750 [7].	36
2.7	Les effets des particules fines sur la santé. Source : www.respire-asso.org/tag/particules-fines/	38

2.8	Contribution de la matière organique et inorganique aux aérosols. Les couleurs des étiquettes indiquent le type d'emplacement d'échantillonnage : zones urbaines (en bleu), zones situées à moins de 160 km des principales villes (en noir) et les zones rurales éloignées situées à plus de 160 km (en rose). Les diagrammes à secteurs quant à eux montrent la concentration moyenne en masse et la composition chimique : matière organique (vert), sulfates (rouge), nitrates (bleu), ammonium (orange) et chlorure (violet) [44].	39
2.9	Concentrations massiques en acide gras de 14 à 32 atomes de carbone de particules prélevées en milieu continental (gauche) et marin (droite). Les acides de poids moléculaire inférieur sont représentés par LFAs et ceux de poids moléculaire supérieur représentés par HFAs. Repris de Mochida et al. [48].	40
2.10	Schéma illustrant l'ensemble des phénomènes suite au choc d'une molécule sur une particule d'aérosol. Repris de [53].	44
2.11	Schématisation du modèle des résistances illustrant les processus de diffusion en phase gazeuse, l'accommodation de masse à la surface de la particule, la solubilité, la réaction à la surface de la particule [55].	46
2.12	Dispositif expérimental permettant l'étude la réactivité hétérogène du chlore radicalaire avec les particules fines d'acide palmitique [69].	48
2.13	Masse normalisée restante des particules d'acide palmitique (PA) en fonction de son exposition au chlore collectée par un GC/MS [69].	49
3.1	Illustration des différents termes du potentiel d'interaction.	54
3.2	Potentiel de Lennard-Jones : interaction entre deux atomes.	56
3.3	Conditions périodiques et convention d'image minimale dans une simulation de dynamique moléculaire. Toutes les interactions sont calculées à l'intérieur du rayon R_C (représenté par les pointillés rouges).	59
3.4	Illustration de la procédure itérative SCF. Figure reprise de [112].	68

3.5	Schéma des approximations successives de la méthode de Hartree-Fock sur les énergies électroniques, avec E_{HF} la limite HF, E_{corr} l'énergie de corrélation, E_{rel} la correction relativiste, E_0 l'énergie de l'état fondamental et $E(M)$ la valeur obtenue par itérations successives de la méthode de Hartree-Fock-Roothaan avec une base de fonction de taille M . Il faut noter que les valeurs E_{corr} et E_{rel} ont été volontairement surestimées afin de rendre le schéma plus lisible.	70
3.6	Illustration de la contribution à l'énergie de corrélation Møller-Plesset en fonction de l'ordre de perturbation : cas de la molécule H-F avec les bases cc-pVTZ-(f/d) (points blancs) et aug-cc-pVDZ (points noir) [129, 130].	73
3.7	Représentation de l'amplitude des Gaussiennes et Slater en fonction du rayon. Le mauvais comportement à l'origine et asymptotique d'une gaussienne par rapport à une Slater est visualisé sur la figure de gauche et la représentation approchée d'une Slater ($\zeta = 1.0$) par combinaison linéaire de gaussiennes est visible sur la figure à droite.	85
3.8	Illustration du découpage des régions QM et MM pour un calcul QM/MM impliquant une coupure de liaison. La liaison coupée entre les atomes C_9 et C_5 est par la suite saturée lors du calcul QM par l'atome d'hydrogène H_5 . Repris de [156].	89
3.9	Illustration du découpage des régions QM et MM pour un calcul ONIOM(QM:MM) de la réactivité hétérogène : cas d'un agrégat de dix acides valériques attaqué par un atome de chlore radicalaire. La partie quantique (QM) est constituée d'une molécule entière d'acide et d'un atome de chlore tandis que la partie classique est formée du reste.	91
3.10	Surface d'énergie potentielle pour la réaction 3.1.	94
4.1	Molécules d'acide palmitique (en haut) et d'acide valérique (en bas). . .	100

4.2	Géométries optimisées des états de transition de l'abstraction de l'hydrogène par le Cl pour quelques sites particuliers pour les molécules d'acide valérique et d'acide palmitique avec la méthode M06-2X/6-311++G**.	
	Les longueurs de liaison sont en Angströms (Å) et les angles en degrés (°).	102
4.3	Profils IRC de l'abstraction de l'atome d'hydrogène par le Cl du groupement COOH de l'acide palmitique et de l'acide valérique calculés au niveau de théorie M06-2X/6-311++G**.	105
4.4	Les différents chemins de réactions explorés pour les réactions (4.2) et (4.3) sont indiqués par CH _i où 1 ≤ i ≤ 6 pour la réaction Cl avec l'acide valérique et 1 ≤ i ≤ 17 pour la réaction entre Cl avec l'acide palmitique.	106
4.5	Diagramme typique d'énergie potentielle de réaction pour chaque abstraction d'hydrogène par le Cl dans les réactions (4.2) et (4.3). R, RC, TS, PC et P représentent respectivement les réactifs, le complexe réactif, l'état de transition, le complexe produit et les produits de réaction sur la surface d'énergie potentielle représentant le chemin de réaction.	109
4.6	Géométries optimisées des complexes réactifs pour les sites identiques des molécules d'acide valérique et d'acide palmitique avec la méthode M06-2X/6-311++G**. Les longueurs de liaison sont en Angströms (Å) et les angles en degrés (°).	110
4.7	Géométries optimisées des complexes produits pour les sites identiques des molécules d'acide valérique et d'acide palmitique avec la méthode M06-2X/6-311++G**. Les longueurs de liaison sont en Angströms (Å) et les angles en degrés (°).	111
4.8	Illustration du fonctionnement de la performance d'un calcul <i>ab initio</i> .	112
4.9	Diagramme d'énergie potentielle de la réaction Cl + C ₅ H ₁₀ O ₂ au niveau M06-2X/6-311++G**. ΔE _e et ΔE ₀ [‡] représentent respectivement les énergies relatives électroniques sans et avec la correction de ZPE. Les énergies sont en kcal.mol ⁻¹ .	114

4.10	Diagramme d'énergie potentielle de la réaction $\text{Cl} + \text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$ au niveau DF-LUCCSD(T)/CBS. ΔE_e et ΔE_0^\ddagger représentent respectivement les énergies relatives électroniques et les énergies relatives avec la correction de ZPE. Les énergies sont en kcal.mol^{-1}	117
4.11	Diagramme d'énergie potentielle de la réaction $\text{Cl} + \text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2$ au niveau M06-2X/6-311++G**. ΔE_e et ΔE_0^\ddagger représentent respectivement les énergies relatives électronique et les énergies relatives avec la correction de ZPE. Les énergies sont en kcal.mol^{-1}	123
4.12	Diagramme d'énergie potentielle de la réaction $\text{Cl} + \text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2$ au niveau DF-LUCCSD(T)/CBS*. ΔE_e et ΔE_0^\ddagger représentent respectivement les énergies relatives électroniques et les énergies relatives avec la correction ZPE. Les énergies sont en kcal.mol^{-1}	125
4.13	Constantes de vitesse de réaction en fonction de la température pour quelques groupements particuliers.	131
5.1	Processus de génération d'aérosols sec d'acide organique à partir de molécules d'acide palmitique (PA) prises en phase gazeuse.	140
5.2	Processus de génération d'aérosols humides à partir d'un aérosol sec de 200 PA et de molécules d'eau.	140
5.3	Distribution $N(r)$ des centres de masse dans une couronne sphérique d'épaisseur Δr centrée sur le centre de masse de l'agrégat.	141
5.4	Snapshots d'agrégats d'acide palmitique obtenus après une équilibration de 20 ns chacune.	142
5.5	Distribution des centres de masse des molécules de PA par rapport aux centre de masse de l'agrégat pour 40, 80, 120 et 200 molécules.	143
5.6	Evolution du rayon de l'agrégat en fonction du nombre de molécules d'acide palmitique. Les points en rouge représentent les valeurs (rayon : N_{PA}) et la courbe verte l'ajustement de ces points.	144

5.7	Distribution des centres de masse des molécules d'acide palmitique (noir), des groupes COOH et CH ₃ en rouge et vert respectivement. Toutes les distributions sont déterminées par rapport au centre de masse de l'agrégat.	145
5.8	Profils de centres de masse des molécules de PA en fonction du centre de masse de l'agrégat avant et après recuit thermique.	147
5.9	Profils de densité des molécules de PA en fonction de la durée de la simulation à 300 K.	148
5.10	Capture d'image des structures équilibrées d'aérosols constitués de 200 PA + 200 H ₂ O, 200 PA + 400 H ₂ O et de 200 PA + 800 H ₂ O correspondant respectivement aux rapports (eau : acide palmitique) 1 : 1, 2 : 1 et 4 : 1. .	149
5.11	Profil de densité des centre de masse de PA par rapport aux centre de masse de l'agrégat pour les systèmes (eau : PA) 1 : 1, 2 : 1 et 4 : 1.	150
5.12	Distribution des molécules d'eau par rapport aux centres de masse de l'agrégat de 200 PA. Les différentes courbes représentent les distributions des centres de masse des molécules d'eau par rapport au centre de masse de l'agrégat pour les systèmes (eau : acide palmitique) 1 : 1, 2 : 1 et 4 : 1. La courbe en noir représente la distribution des centres de masse de l'agrégat 200 PA sec.	151
5.13	Distribution des énergies E^{PA-PA} pour les agrégats de différentes tailles.	154
5.14	Distribution des énergies E^{PA-PA} (a) et $E^{H_2O-H_2O}$ (b) à 300 K pour l'aérosol de 200 PA à différentes teneurs en eau.	155
5.15	Distribution des énergies E^{PA-H_2O} (a) et E^{H_2O-PA} (b) à 300 K pour l'aérosol de 200 PA à différentes teneurs en eau.	156
5.16	Répartition des régions QM et MM pour les calculs ONIOM(QM : MM) à la surface d'un aérosol constitué de 200 molécules d'acide palmitique attaqué par le chlore radicalaire. La région QM est représentée par une molécule d'acide palmitique et l'atome de chlore, tandis que la région MM est constituée de 199 molécules d'acide palmitique restantes.	158
5.17	Sondage de la surface d'un aérosol au moyen de la méthode SAS.	160

5.18	Sélection précise des atomes d'hydrogène pouvant facilement être attaqués par le chlore radicalaire à la surface de l'agrégat.	161
5.19	Exemples de quelques atomes d'hydrogène identifiés à la surface de l'aérosol de 200 PA (a) et courbes d'évolution du nombre d'atomes d'hydrogène identifiés à la surface en fonction du rayon r_0 (b).	162
5.20	Distributions des barrières énergétiques (énergies électroniques) pour la réaction d'abstraction d'hydrogène par l'atome de chlore à la surface d'aérosols formés par 40, 80 et 200 molécules de d'acide palmitique.	164
5.21	Distribution des barrières énergétiques de l'abstraction de l'hydrogène par le chlore à la surface de l'aérosol 200 PA avec les méthodes ONIOM(AMBER : M06-2X)-ME et ONIOM(AMBER : M06-2X)-EE. Les courbes en bleu représentent les énergies électroniques alors que celles en rouge sont des énergies corrigées de la ZPE.	166
5.22	Distributions de $\log_{10}k$ pour la réaction d'abstraction de l'atome d'hydrogène par l'atome de chlore à la surface de l'aérosol formé de 200 molécules de d'acide palmitique (200 PA).	167
6.1	Géométries des états de transition et des produits de la réaction entre l'acide oléique et le SO_2 (a) et la surface d'énergie potentielle pour les deux chemins de réactions possibles(b). Repris du rapport de stage de master 2 de A. Failali 2017.	174

Liste des tableaux

2.1	Composition moyenne en masse des aérosols dans l'atmosphère.	30
4.1	Distances inter-atomiques et angles entre atomes impliqués dans l'abstraction d'atomes d'hydrogène par le Cl pour les molécules $C_5H_{10}O_2$ et $C_{16}H_{32}O_2$ pour les états de transition calculés en M06-2X/6-311++G**. . .	101
4.2	Energies relatives issues du calcul M06-2X/6-311++G**. ΔE_e et ΔE_0^\ddagger (en kcal/mol) sont respectivement les variations d'énergies électronique et les variations d'énergies corrigées de la ZPE («Zero-point Energy»). . . .	104
4.3	Energies relatives calculées au niveau de théorie B3LYP/6-311++G**. ΔE_e et ΔE_0^\ddagger (en kcal/mol) sont respectivement les variations d'énergies électronique et les variations d'énergies corrigées de la ZPE.	105
4.4	Energies relatives de la réaction $Cl + C_5H_{10}O_2$ au niveau M06-2X/6-311++G**. ΔE_e et ΔE_0^\ddagger représentent respectivement les énergies relatives électronique et les énergies relatives avec la correction ZPE. Les énergies sont en kcal.mol ⁻¹	116
4.5	Energies relatives de la réaction $Cl + C_5H_{10}O_2$ au niveau DF-LUCCSD(T)/CBS ΔE_e et ΔE_0^\ddagger représentent respectivement les énergies relatives électronique et les énergies relatives avec la correction de ZPE. Les énergies sont en kcal.mol ⁻¹	118
4.6	Barrières d'énergies sans correction de ZPE (ΔE_e , kcal.mol ⁻¹) de l'abstraction de l'hydrogène par le chlore de l'acide valérique obtenues à différents niveaux de théorie.	119

4.7	Estimation du temps de calcul des énergies «single point» pour l'acide palmitique pour un processeur en fonction du niveau de théorie.	120
4.8	Energies électroniques relatives obtenues avec la méthode DF-LUCCSD(T)/CBS* (à gauche) et différences entre les résultats DF-LUCCSD(T)/CBS et DF-LUCCSD(T)/CBS* (à droite) pour différents chemins de la réaction entre le chlore et l'acide valérique (kcal.mol ⁻¹).	122
4.9	Energies relatives de la réaction Cl + C ₁₆ H ₃₂ O ₂ au niveau M06-2X/6-311++G**. ΔE_e et ΔE_0^\ddagger représentent respectivement les énergies relatives électroniques et les énergies relatives avec la correction de ZPE. Les énergies sont en kcal.mol ⁻¹	124
4.10	Energies relatives de la réaction Cl + C ₁₆ H ₃₂ O ₂ au niveau DF-LUCCSD(T)/CBS*. ΔE_e et ΔE_0^\ddagger représentent respectivement les énergies relatives électroniques et les énergies relatives avec la correction ZPE. Les énergies sont en kcal.mol ⁻¹	126
4.11	Paramètre L et fréquences de vibration imaginaires des états de transition (ω_i ; en cm ⁻¹) à différents niveaux de théorie et pour différents chemins de réaction dans le cas de la réaction du chlore avec l'acide valérique.	128
4.12	Paramètre L et fréquences de vibration imaginaire des états de transition (ω_i ; en cm ⁻¹) calculés niveaux de théorie M06-2X/6-311++G** pour différents chemins de réaction dans le cas de la réaction du chlore avec l'acide palmitique.	129
4.13	Constantes de vitesse de la réaction d'abstraction de l'hydrogène par le chlore de l'acide valérique pour chaque chemin de réaction ch_i à 298 K. .	132
4.14	Constantes de vitesse de la réaction d'abstraction de l'hydrogène par le chlore de l'acide palmitique pour chaque chemin de réaction ch_i à 298 K.	132
4.15	Constantes de vitesse totale de réaction et durées de vie atmosphérique du chlore entre les molécules d'acide et le chlore radicalaire à 298 K. . .	134

Acronymes

AFT réacteur à écoulement d'aérosol.

AOP aérosols organiques primaires.

BC Black Carbon.

CC Coupled Cluster.

CI Interaction de Configurations.

CLA Couche Limite Atmosphérique.

COV composés organiques volatils.

FF Force Field.

GES Gaz à Effet de Serre.

GIEC Groupement International d'Etude du climat.

GTO Gaussian Type Orbital.

HF Hartree-Fock.

IRC Coordonnées Intrinsèques de Réaction.

KS Kohn-Sham.

LCAO combinaisons linéaires d'orbitales atomiques.

LJ Lennard-Jones.

MD dynamique moléculaire.

MO orbitales moléculaires.

MP Møller-Plesset.

ONIOM Our own N-layered Integrated molecular Orbital and molecular Mechanics.

PA acide palmitique.

PC Complexe Produit.

PM matière particulaire.

RC Complexe Réactif.

SAS Solvent Accessible Surface.

SIA aérosols inorganiques secondaire.

SOA aérosols organiques secondaires.

STO Slater Type Orbital.

TST Théorie de l'Etat de Transition.

VA acide valérique.

VTST Théorie Variationnelle de l'Etat de Transition.

Chapitre 1

Introduction

Le changement climatique, qui désigne tout changement des paramètres statistiques du climat dans le temps, est sans équivoque ces dernières décennies. En 2007, le rapport du **Groupement International d'Etude du climat (GIEC)** relevait déjà que, «onze des douze dernières années (1995-2006) figurent parmi les douze années les plus chaudes depuis 1850», date à laquelle ont débuté les relevés instrumentaux de la température du globe. La tendance n'a fait que s'amplifier comme l'a annoncé le GIEC en octobre 2018 avec un réchauffement planétaire moyen de 1.5 °C (Fig. 1.1).

Ce changement climatique est principalement lié à la modification de la composition de l'atmosphère. En plus des **Gaz à Effet de Serre (GES)**, qui jouent beaucoup plus sur le réchauffement climatique [1, 2], les aérosols émis directement dans l'atmosphère (aérosols primaires) par des sources naturelles et des sources anthropiques, ou indirectement formés au sein même de l'atmosphère à partir des précurseurs gazeux par le biais des processus physico-chimiques (aérosols secondaires), sont omniprésents dans l'atmosphère. Ces aérosols affectent non seulement le climat [3, 4], mais aussi le bilan radiatif terrestre et la qualité de l'air [5].

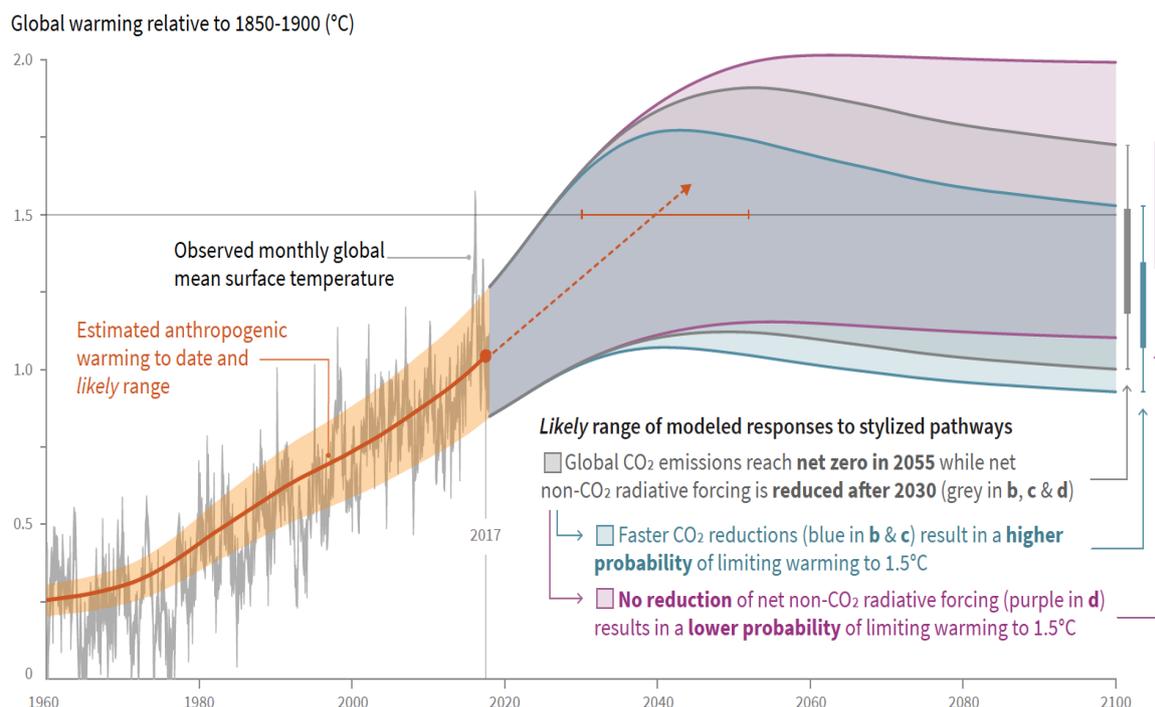


FIGURE 1.1 – Changement de température globale observé et modélisation de la réponse en vue de contrer les émissions anthropiques. Source : *Special Report on Global Warming of 1.5 °C* rendu public le 8 octobre 2018.

1.1 Physico-chimie atmosphérique

Les contraintes d'adaptation et/ou d'atténuation en lien avec le réchauffement climatique ou la qualité de l'air mobilisent de nombreuses équipes de recherche à travers le monde. La physico-chimie atmosphérique est l'un des axes importants de recherche à cet égard. Elle porte sur l'étude des processus gouvernant la formation et l'évolution des espèces chimiques en phases gazeuse et particulaire dans l'atmosphère afin de mieux comprendre et de quantifier ces mécanismes en lien avec les problématiques environnementales (effets sanitaires de la pollution, changement climatique). Bien que l'influence des processus hétérogènes sur le devenir des espèces atmosphériques soit clairement établie [6], la présence dans l'atmosphère d'aérosols de tailles et d'origines variées rend difficile l'évaluation de leur impact sur le forçage radiatif par exemple et engendre une grande marge d'erreur (rapport GIEC 2014 [7]). Par ailleurs, la surface

de ces particules peut être le lieu de réactions chimiques entre les espèces gazeuses de l'atmosphère et servir de puits ou de source pour ces composés. Afin de mieux comprendre ces processus, des expériences ont historiquement été réalisées [8] pour élucider la compréhension des propriétés moléculaires et les transformations chimiques de ces espèces en laboratoire. Dans le cadre par exemple du Labex CaPPA (*Chemical and Physical properties of the Atmosphere*), projet dans lequel s'inscrit cette thèse, des expériences contrôlées sont réalisées dans plusieurs équipes du Labex (PC2A et LASIR, Université de Lille, SAGE, IMT Lille Douai). Celles-ci étant toutefois réalisées à l'échelle macroscopique, peu d'informations sont disponibles sur les mécanismes moléculaires détaillés expliquant l'apparition ou la disparition des espèces impliquées. Les simulations numériques à l'échelle moléculaire sont devenues essentielles pour la compréhension de ces phénomènes. De plus, ces simulations numériques permettent de confirmer ou infirmer les mécanismes de réaction, complexes le plus souvent, proposés expérimentalement.

Les limites du numérique adviennent quand les systèmes étudiés sont de tailles conséquentes. Grâce aux avancées en terme de puissance de calcul, les systèmes contenant quelques atomes (entre 6 et 8) différents de l'hydrogène peuvent être étudiés avec précision, à des niveaux de théorie assez poussés (quantiques) [9].

1.2 Objectif et stratégie de la thèse

Ce travail de thèse vise à mettre au point une méthodologie hybride classique/quantique permettant de traiter la réactivité à la surface d'aérosols (marins et /ou minéraux), attaqués par diverses espèces réactives de nature radicalaire (atome de chlore, radical OH ou peroxydes RO₂) ou neutre (dioxygène, ozone). Pour ce faire, nous allons utiliser une approche dite «multi-échelle», qui permet de traiter des édifices moléculaires de grande taille. L'idée est de découper le système étudié en plusieurs zones dont le traitement sera plus ou moins sophistiqué en fonction de leur position par rapport au site de la réaction. Typiquement, ce site comportera quelques atomes et sera décrit de manière *ab initio* ou au moyen de la théorie de la fonctionnelle de la densité. L'environnement

du système sera traité de manière classique. En plus de données structurales, il sera possible notamment d'obtenir des chemins de réaction et d'en déduire un coefficient de capture («uptake») réactif, accessible à ce jour uniquement grâce aux expériences.

Ce manuscrit présente dans le deuxième chapitre, une description détaillée de la notion d'aérosols ainsi que leur influence sur le climat. Le troisième chapitre est consacré aux méthodes théoriques et de modélisation moléculaire principales ou de base utilisées dans ce travail. Les quatrième et cinquième chapitres sont quant à eux dédiés à la présentation des résultats. La réaction d'abstraction d'hydrogène d'un acide gras (acide valérique et acide palmitique) par le chlore en phase gazeuse est présentée au quatrième chapitre alors que le cinquième chapitre est consacré à la modélisation d'un aérosol d'acide palmitique et à l'étude de la réactivité hétérogène à la surface de celui-ci. Enfin, dans le sixième chapitre, nous présenterons le bilan de ce travail de thèse et dégagerons des perspectives.

Chapitre 2

Les aérosols atmosphériques et le climat

2.1 L'atmosphère terrestre

L'atmosphère constitue la couche de gaz qui entoure notre planète. Elle s'étend verticalement sur une centaine de kilomètres. De façon plus détaillée, l'atmosphère est divisée en deux régions dont une supérieure (haute atmosphère) et l'autre inférieure (basse atmosphère). La basse atmosphère est généralement considérée comme s'étendant jusqu'à une altitude d'environ 50 km [10].

Cette atmosphère terrestre est caractérisée par des variations de température et de pression en lien notamment avec l'altitude. Ainsi, le profil de la variation moyenne de température en fonction de l'altitude est la base permettant de distinguer les différentes couches de l'atmosphère. La figure (2.1) présente les différentes couches de l'atmosphère terrestre qui sont :

- La **troposphère** : c'est la couche la plus basse de l'atmosphère qui contient 90 % de la masse d'air totale. Dynamiquement très active, elle est le siège de l'essentiel des phénomènes météorologiques. Elle s'étend de la surface terrestre jusqu'à la tropopause, avec une altitude de 10 à 15 km dépendant de la latitude et de la période de l'année. Elle se caractérise par un gradient de température négatif ($\delta T / \delta z = -6.5 \text{ }^\circ\text{C}$) et par de forts mouvements horizontaux et verticaux correspondant respectivement à l'advection et à la convection des masses d'air.
- La **stratosphère** : elle s'étend de la tropopause à la stratopause. Son altitude

varie entre 45 et 55 km. Elle contient environ 9.5% de la masse d'air totale de l'atmosphère. Le gradient thermique $\delta T/\delta z$ est nul au niveau de la tropopause, puis redevient positif grâce à l'ozone qui absorbe le rayonnement UV de longueur d'onde inférieure à 310 nm et le réémet sous forme de chaleur jusqu'à ce que la température atteigne 0 °C.

- La **mésosphère** : elle s'étend de la stratopause à la mésopause avec une altitude variant entre 80 et 90 km. Elle est caractérisée par un gradient thermique négatif. Les températures peuvent aller jusqu'à -90 °C au sommet de la mésosphère, ce qui fait d'elle la couche contenant la température la plus basse de l'atmosphère.
- La **thermosphère** : c'est la région au dessus de la mésopause, limitée par la thermopause d'altitude variant entre 350 et 900 km. Elle est caractérisée par une augmentation de la température avec l'altitude qui oscille entre 300 °C et 1600 °C, résultat de l'absorption des radiations de faibles longueurs d'ondes (entre 100 et 200 nm) par le diazote (N_2) et le dioxygène (O_2).

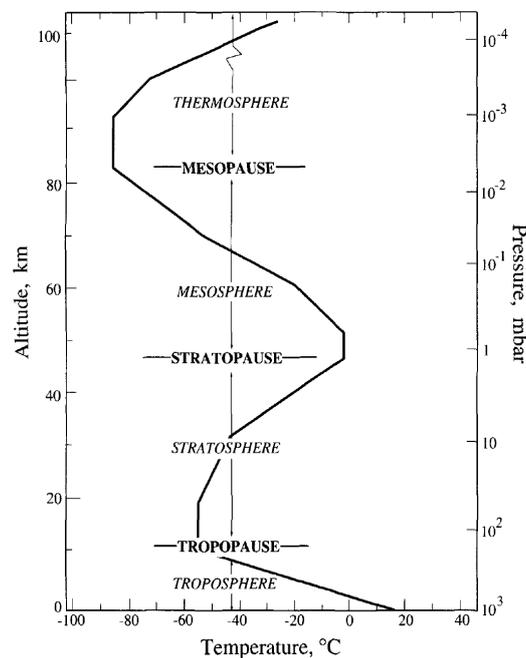


FIGURE 2.1 – Profil vertical de l'atmosphère en fonction de la température. Repris de [10].

Les processus physico-chimiques gouvernant la formation et le transport des par-

ticules atmosphériques ont lieu principalement dans les basses couches de la troposphère et plus spécifiquement dans la **Couche Limite Atmosphérique (CLA)**. Cette couche, délimitant la partie inférieure de l'atmosphère, est directement influencée par la surface terrestre, et est le siège d'une importante activité à la fois dynamique et chimique. Son épaisseur varie dans le temps et dans l'espace. On lui attribue usuellement une valeur typique de 1 km.

2.2 Les aérosols atmosphériques

Les aérosols sont définis de manière générale comme étant des particules solides et liquides en suspension dans l'atmosphère. Ils sont toujours présents dans l'atmosphère mais dans des proportions très variables du fait de la grande hétérogénéité de leurs sources ainsi que de leur durée de vie relativement courte (de l'ordre de quelques heures à quelques semaines). En grande majorité, ces aérosols sont invisibles à l'œil nu en raison de leur taille microscopique mais on peut aisément voir leurs effets collectifs dans l'atmosphère dès lors que les concentrations sont élevées. A titre d'exemple, on peut citer le cas d'une brume sèche qui réduit la visibilité et blanchit l'atmosphère qui est en réalité le résultat de l'interaction d'un ensemble d'aérosols avec le rayonnement solaire (voir Fig. 2.2).



FIGURE 2.2 – Episode de pollution à Paris en mars 2014. Copyright : Le Monde, AFP.

Les aérosols peuvent être visibles lorsqu'ils sont en très grandes quantités à la sur-

face terrestre ; c'est le cas par exemple lorsque les poussières sahariennes se déposent sur le manteau neigeux. Le microscope électronique à transmission (MET) peut aussi être utilisé pour observer les aérosols un par un tel qu'illustré sur la figure (2.3).

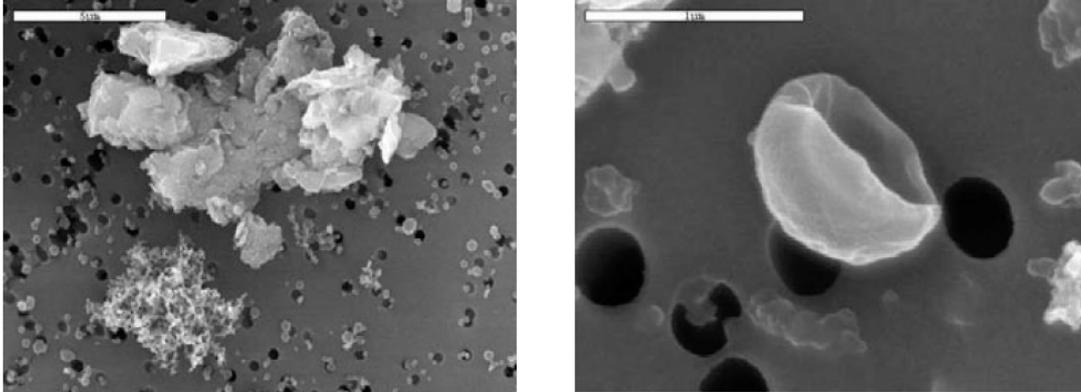


FIGURE 2.3 – Images d'aérosols atmosphériques réalisées par un microscope électronique : particules de suie à côté d'un agrégat minéral (à gauche) et débris végétal (à droite). Repris de Lisa/CNRS.

2.2.1 Classification des aérosols

Les quantités et les propriétés des aérosols sont extrêmement variables dans l'espace et dans le temps [11]. Pour cette raison, on va s'intéresser le plus souvent à une population d'aérosols. Les caractéristiques les plus importantes d'une population d'aérosols sont sa distribution en taille, la composition chimique des particules qui la composent et la forme des particules. Pour essayer de caractériser ces aérosols, il existe plusieurs classifications possibles :

- Les aérosols primaires sont les particules directement émises dans l'atmosphère en tant que telles. Par opposition, on a les aérosols secondaires qui n'ont pas directement été émis dans l'atmosphère sous forme particulaire mais qui proviennent de processus de condensation de composés gazeux dans l'atmosphère. Ces composés gazeux, qui peuvent subir diverses transformations chimiques avant de se condenser et former de la matière particulaire, sont appelés des précurseurs d'aérosols. L'origine primaire ou secondaire de l'aérosol offre donc une première possibilité de catégorisation de l'aérosol atmosphérique.

- Les propriétés des aérosols varient spatialement et certaines de leurs caractéristiques peuvent varier de manière cohérente suivant le type d’environnement. Ainsi, on peut parler d’aérosol urbain, continental, volcanique, marin, ... Cette catégorisation, même si elle a tout son sens, reste imparfaite dans la mesure où les aérosols sont transportés par les vents et ne sont pas forcément représentatifs du milieu où ils se trouvent. On peut donc rencontrer des aérosols continentaux au-dessus des océans et vice-versa. Lorsque les effets locaux dominent, il peut néanmoins être utile de se référer à ces types d’aérosols.
- La classification des aérosols peut aussi être fonction de leur source (naturelle ou anthropique).

On constate qu’aucune de ces classifications ne permet de caractériser l’aérosol de manière systématique et complète. En réalité, les différentes populations d’aérosols se mélangent et interagissent dans l’atmosphère à tel point que certains termes introduits plus haut peuvent être un abus de langage.

2.2.2 Les sources de précurseurs d’aérosols et d’aérosols

Comme dit plus haut, les aérosols atmosphériques peuvent être d’origine naturelle [12] ou anthropique [13].

Parmi les sources naturelles, on peut citer les émissions par les océans et la surface de la Terre. En effet, ces aérosols sont éjectés dans l’atmosphère par un effet d’arrachement, c’est le cas de la friction du vent sur l’océan [14] et l’érosion à la surface de la terre. La végétation, l’activité volcanique ainsi que l’érosion éolienne sont également des sources d’émission d’aérosols dans l’atmosphère. Les aérosols naturels représentent une part majoritaire des émissions d’aérosols atmosphériques estimée entre 2000 et $23\,000\,10^9$ tonnes/an [12].

Les sources anthropiques sont largement dominées par la combustion de fossiles (pétrole, charbon, ...) ou de feux de végétation provoqués par l’homme. Les activités industrielles, le transport, le chauffage, voire les émissions domestiques dues à la cuisson des aliments, sont aussi des sources importantes d’aérosols. Certaines activités

telle que la construction de bâtiments ou de routes et les exploitations agricoles génèrent aussi des aérosols primaires appelés poussières. Ils sont, en masse, en quantité moindre dans l'atmosphère et leur émission est estimée entre 250 et 700 10⁶ tonnes/an.

La composition moyenne en masse des aérosols d'origine biogénique et anthropique donnée par le **GIEC** [15] est donnée dans le tableau suivant :

Aérosols d'origine biogénique	Composition (en %)
Sels marins	57
Poussières minérales	38
Carbone organique	2
Cendre organique	1.9
Cendre volcanique	0.6
Sulfate volcanique	0.4
Nitrate	0.1
Aérosols d'origine anthropique	Composition (en %)
Sulfate	36.5
Carbone élémentaire	34
Carbone organique primaire	25
Nitrate	4.5

TABLE 2.1 – Composition moyenne en masse des aérosols dans l'atmosphère.

Une fois émises dans l'atmosphère, elles peuvent se transformer au cours de leur transport. Cette transformation dépend non seulement des propriétés physico-chimiques des particules, mais aussi des conditions météorologiques, notamment l'humidité et le rayonnement solaire incident, ainsi que des espèces gazeuses présentes dans l'atmosphère. Leur durée de vie dans l'atmosphère dépend de leur diamètre aérodynamique. Ainsi, les particules les plus fines peuvent rester en suspension dans l'atmosphère plusieurs jours voire plus pour les poussières volcaniques propulsées dans les couches très stables de la stratosphère. Les grosses particules, quant à elles, se déposent très

rapidement par sédimentation.

2.2.3 Les aérosols primaires

Comme présenté plus haut, les aérosols primaires sont ceux émis directement dans l'atmosphère. L'impact anthropique est d'ailleurs corrélé à la saisonnalité : l'activité humaine est responsable en majorité des **aérosols organiques primaires (AOP)** durant les périodes froides par la combustion de bois à usage domestique (chauffage), alors que durant les saisons chaudes, ce sont les feux naturels (savanes et forêts) qui constituent une part importante de ces émissions d'AOP [16, 17]. En zone urbaine, les émissions de véhicules représentent une source non négligeable d'aérosols primaires dans l'atmosphère [18].

La part des aérosols inorganiques primaires (cas des particules fines de diamètre aérodynamique inférieur à $1 \mu\text{m}$) est également importante. Ces particules proviennent majoritairement de deux sources : les poussières minérales d'origine désertique et les sels marins. Ces sources ne représentent cependant qu'un faible pourcentage de cette famille de particules [19, 20].

2.2.4 Mécanismes de formation et de croissance des aérosols secondaires

Les aérosols qui se forment dans l'atmosphère à partir de précurseurs gazeux sont appelés des aérosols secondaires.

De par leur processus de formation, on distingue deux grandes catégories d'aérosols secondaires. Les **aérosols inorganiques secondaire (SIA)**, essentiellement composés de nitrates, de sulfates et d'ammonium. Leurs précurseurs sont respectivement l'acide nitrique, l'acide sulfurique et l'ammoniac. Les **aérosols organiques secondaires (SOA)** sont la deuxième catégorie des aérosols secondaires. Les SOA sont composés d'une grande diversité de **composés organiques volatils (COV)** préexistants.

Le passage de l'état gazeux à l'état solide n'est pas immédiat. En réalité, il n'existe pas au préalable d'aérosols dans l'atmosphère, ce qui fait qu'il doit exister un méca-

nisme permettant d'en former. Ce mécanisme, appelé nucléation, est une étape fondamentale dans la formation de ces nouvelles particules atmosphériques [21]. Elle se produit dans des conditions de sursaturation de la phase gazeuse, c'est-à-dire lorsque la pression partielle d'un composé gazeux est supérieure à sa pression de vapeur saturante.

D'un point de vue thermodynamique, la pression saturante traduit la capacité maximale de l'atmosphère à contenir un composé sous sa forme gazeuse. La pression de vapeur saturante dépend du composé, mais également de la température du milieu. Lorsque l'air est insaturé, les molécules gazeuses (précurseurs d'aérosols) coexistent soit sous forme de molécules indépendantes (monomères), soit sous forme d'embryons de quelques molécules. Lorsque l'air est saturé, les monomères en excès participent à la formation d'embryons plus nombreux et plus gros que ceux qui existent dans le cas insaturé. Si la sursaturation est assez importante, les embryons (noyaux de condensation) formés ont une taille suffisante pour dépasser un seuil critique. Ils vont alors croître spontanément vers une taille macroscopique. Deux processus prennent alors le relais, la condensation et la coagulation. Le premier phénomène va permettre aux gaz de se condenser, non plus uniquement par le biais de la nucléation, mais également à la surface des particules déjà existantes. Ainsi, les différents aérosols existants peuvent croître par ce phénomène. Parallèlement à la condensation, se produit la coagulation, phénomène qui correspond à la rencontre de particules et qui mène à l'adhésion d'une particule avec une ou plusieurs autre(s) particule(s). La coagulation est la conséquence des chocs entre particules suite à leur mouvement brownien qui les transporte des zones de forte concentration vers les zones de faible concentration. Ainsi, du fait de la coagulation, on observe, à masse constante, une diminution du nombre de particules, et une augmentation de la taille et de la masse moyenne des particules. La figure (2.4) représente les différents mécanismes conduisant à la formation d'aérosols organiques secondaires à partir des COV (composés organiques pouvant facilement se trouver sous forme gazeuse dans l'atmosphère grâce à leur grande volatilité).

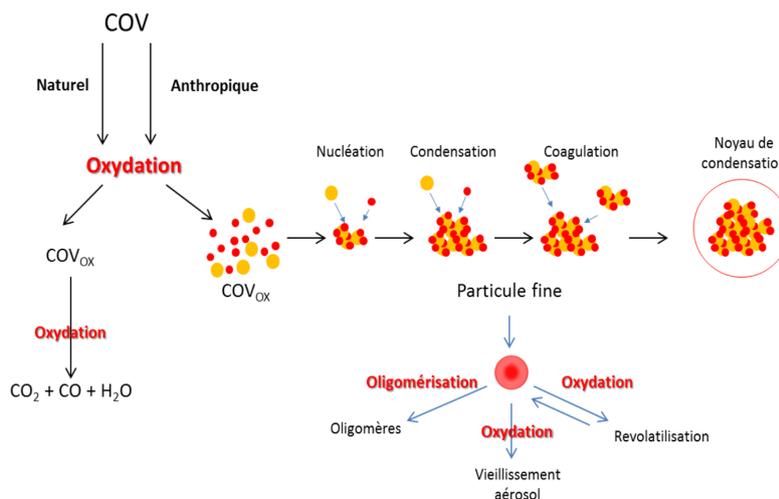


FIGURE 2.4 – Schématisation des différents mécanismes conduisant à la formation des SOA. Repris de [22].

2.3 Impact des aérosols

L'impact des aérosols, très varié, touche à différents domaines : le climat et la physico-chimie de l'atmosphère, les écosystèmes et les sols, la santé, les déplacements de populations... Ces effets sont en lien avec de nombreuses activités humaines. Dans la suite, sont présentés quelques impacts permettant de comprendre les motivations des chercheurs à s'intéresser de plus en plus aux études en lien avec les aérosols.

2.3.1 Impact sur le climat

Le réchauffement climatique est l'un des grands défis du siècle et s'annonce persister pour les siècles à venir. Les aérosols émis dans l'atmosphère de façon naturelle ou du fait de l'activité humaine ont un impact significatif sur le climat [5, 23].

Le forçage radiatif

Par définition (rapport IPCC 2014 [7]), le forçage radiatif (en $W.m^{-2}$) est la variation de rayonnement net au sommet de l'atmosphère due à la modification d'un facteur atmosphérique comme un composé chimique ou la présence d'aérosols. Un forçage ra-

diatif causé par un ou plusieurs facteurs est dit positif lorsqu'il entraîne un accroissement de l'énergie du système Terre/atmosphère et donc le réchauffement du système. Dans le cas inverse, le forçage est dit négatif lorsque l'énergie va en diminuant, ce qui entraîne le refroidissement du système. La figure (2.6) illustre l'influence de certains agents anthropiques (sauf le Soleil) sur le forçage radiatif. Les valeurs indiquent le forçage total par rapport au début de l'ère industrielle (vers 1750). Les forçages résultant de l'augmentation de tous les gaz à effet de serre, les mieux compris parmi ceux d'origine anthropique, sont positifs puisque chaque gaz absorbe du rayonnement émis vers l'atmosphère. Parmi les augmentations des gaz à effet de serre, celle du CO₂ a été la cause majeure du forçage au cours de cette période. L'augmentation de l'ozone troposphérique a contribué au réchauffement tandis que la diminution de l'ozone stratosphérique a contribué au refroidissement. Les effets sur le climat des particules (aérosols) sont à la fois directs et indirects [5, 3, 24, 25] :

- L'effet direct est celui le plus souvent mentionné dans le domaine de l'impact radiatif des aérosols sur le bilan radiatif terrestre. Il peut être calculé à la fois pour les petites longueurs d'ondes ($\leq 3 \mu\text{m}$) et pour les grandes longueurs d'ondes (entre 3 et 20 μm). Les particules atmosphériques absorbent et diffusent également la lumière principalement en fonction de leur composition chimique, leur taille, leur morphologie et leur nombre. Ainsi, pour une atmosphère claire (sans nuage), les rayonnements solaire et tellurique interagissent avec les aérosols. Le rayonnement est donc dissipé dans l'atmosphère ou rétrodiffusé vers l'espace, ce qui est appelé effet parasol (figure 2.5). Cet effet conduit alors à une diminution du rayonnement reçu à la surface du globe et ainsi au refroidissement du climat [7, 26].
- Les effets indirects, encore mal compris, proviennent quant à eux de l'impact des aérosols sur les propriétés microphysiques des nuages, [27, 28, 29] qui jouent à leur tour un rôle important dans la balance énergétique terrestre. On appelle effet indirect, la perturbation des processus nuageux par la présence d'aérosols. On distingue alors deux types d'effets indirects : le premier observé par Twomey [30] conduit au refroidissement du climat et consiste en une augmentation

du nombre de gouttelettes d'eau dans les nuages lorsque la concentration en aérosols augmente. À contenu aqueux constant, il en résulte une diminution de la taille des gouttelettes qui conduit à une augmentation de l'albedo dû aux nuages. Le second effet ou effet d'Albrecht [31], consiste en une modification du cycle de vie et de développement des nuages lorsque la taille des gouttelettes diminue. Cet effet peut induire un retard de précipitation, un allongement de la durée de vie des nuages, ainsi qu'une augmentation de leur étendue horizontale ou verticale.

- l'effet semi-indirect se traduit par l'augmentation de la température dans la couche atmosphérique due à l'absorption du rayonnement par les particules dans l'atmosphère, pouvant avoir un impact sur la formation des nuages. Les travaux d'Ackerman et al. [32] rendent compte que cet effet est d'autant plus conséquent à partir de particules fortement absorbantes comme le «carbone suie» (polluant émis lors de réactions de combustion) ou le «**Black Carbon (BC)**».

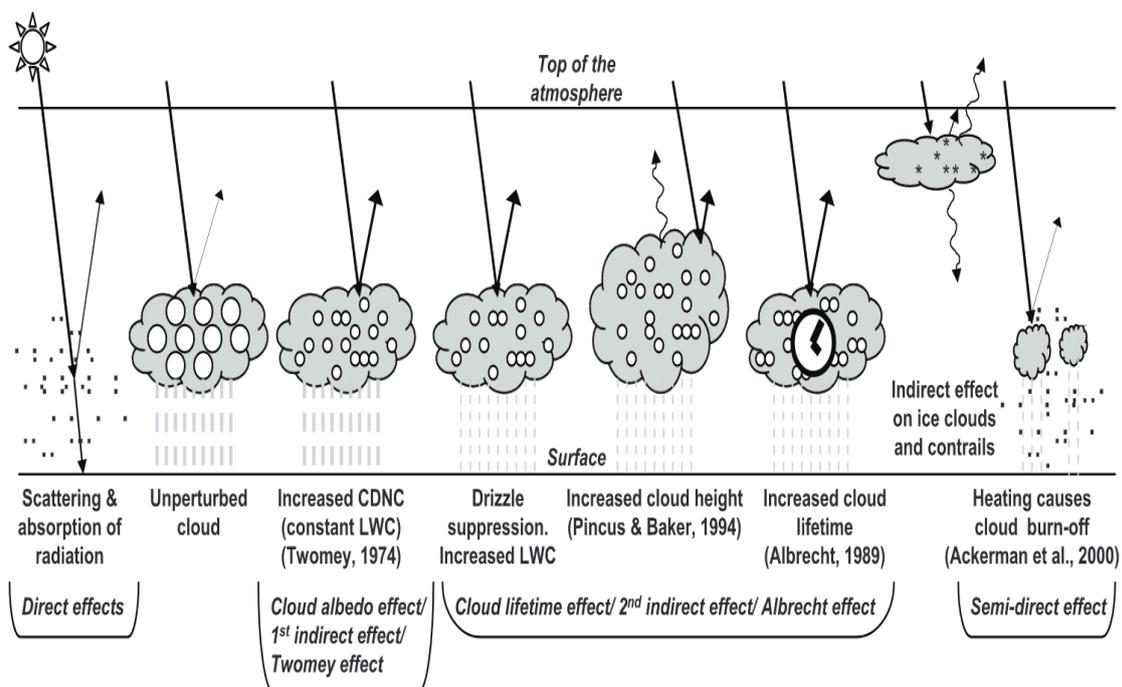


FIGURE 2.5 – Schéma représentatif des différents effets des aérosols sur le climat. LWC et CDNC font respectivement référence à la teneur en eau liquide et à la concentration du nombre de gouttelettes de nuages. Repris de [15].

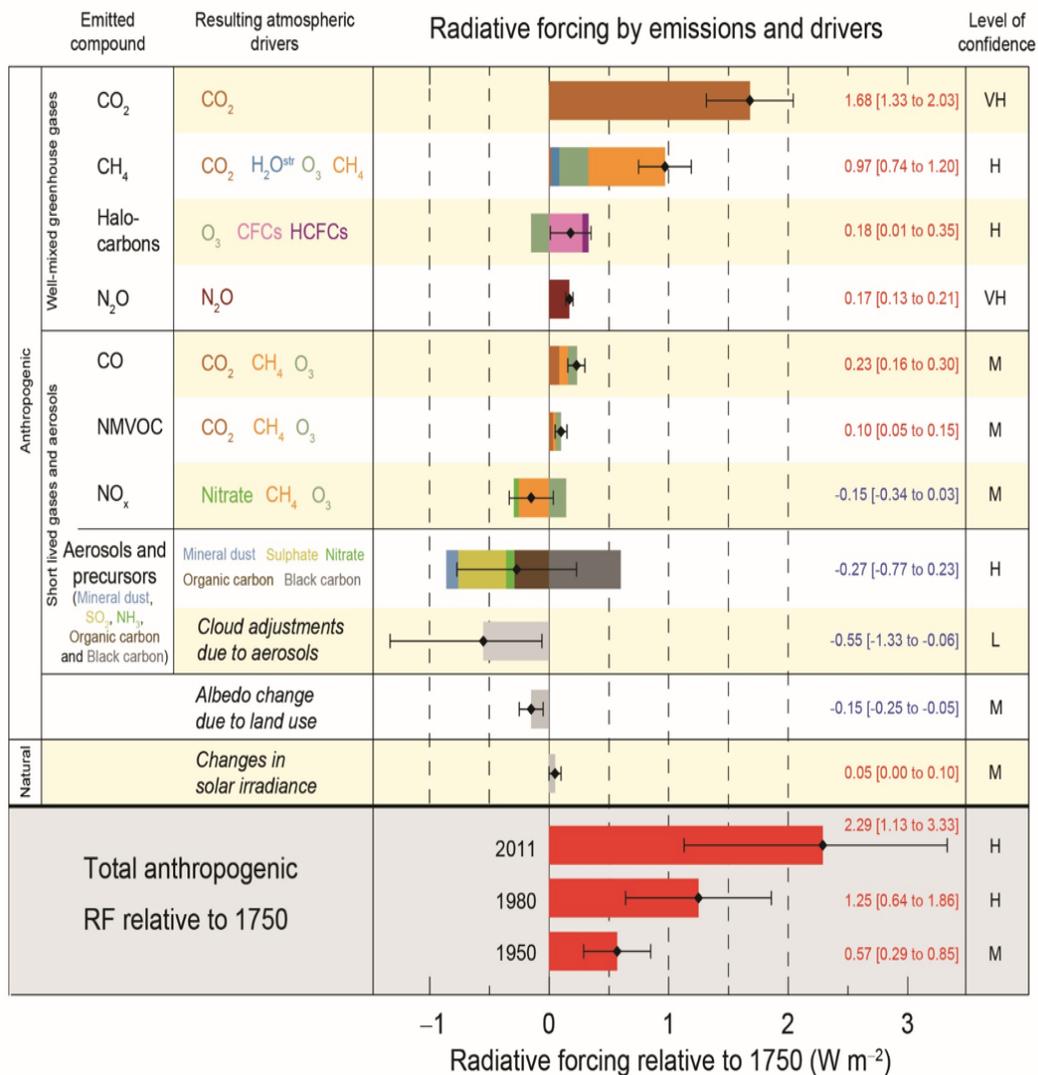


FIGURE 2.6 – Résumé des principaux éléments du forçage radiatif sur le changement climatique. Ces valeurs sont représentatives de la différence entre les forçages de 2011 et ceux de 1750 [7].

2.3.2 Impact sur la végétation et l'agriculture

En relation avec leur effet radiatif, les aérosols bloquent une partie du rayonnement solaire parvenant aux plantes et réduisent ainsi la photosynthèse de ces dernières. Cet effet est notamment important lorsqu'une couche d'aérosol s'est déposée sur le feuillage de la végétation. Le dépôt de particules à la surface du feuillage a également pour conséquence de boucher les stomates et de réduire les échanges gazeux entre la plante et l'atmosphère, notamment celui de CO₂.

Toutefois, il faut noter que la diffusion du rayonnement solaire par les aérosols a un effet positif sur la photosynthèse des plantes. En effet, cette diffusion permet d'une part au rayonnement d'atteindre un plus grand nombre de plantes, notamment si l'on considère une végétation assez dense. D'autre part, cette diffusion du rayonnement solaire par les aérosols permet également au rayonnement d'atteindre une grande surface de feuilles. Ainsi, en présence d'une concentration modérée d'aérosols, il y a un effet bénéfique pour la végétation [33]. En cas de forte concentration d'aérosols, au contraire, c'est un effet néfaste qui l'emporte et induit ainsi une baisse de la photosynthèse et donc de la productivité.

2.3.3 Impact sur la santé humaine

Depuis plusieurs années, il est reconnu que les aérosols peuvent être des polluants toxiques pour les êtres vivants. Cela vient du fait que les particules inhalées lors d'épisodes de pollution de l'atmosphère entraînent un affaiblissement des fonctions respiratoires (souffle court, asthme, ...) ainsi que des maladies chroniques du système pulmonaire pouvant aller jusqu'à des cancers du poumon [34] et des maladies cardiovasculaires [35]. Ainsi, l'exposition humaine aux particules fines est associée à un impact négatif sur la santé humaine [36, 37, 34]. Liu et al. [38] ont pour la première fois étudié l'impact global du transport intercontinental des aérosols fins (y compris les sulfates, le BC, le carbone organique, les poussières minérales) sur les mortalités prématurées. On peut trouver dans cette étude qu'en l'an 2000, près de 6 600 décès prématurés en Amérique du Nord ont été causés par les PM_{2.5} (**matière particulaire (PM)** de diamètre aérodynamique inférieur à 2.5 μm). En effet, dans les différentes législations, on utilise le terme PM ou *particulate matter* pour regrouper les aérosols en fonction de leur taille. Ainsi, PM₁₀ et PM_{2.5} représentent l'ensemble des aérosols de moins de 10 μm et 2.5 μm de diamètre, respectivement.

L'APHENA (Air Pollution and Health : A Combined European and North American Approach) attribue aux PM₁₀ des effets à court terme sur la santé [39]. En effet, les particules d'un diamètre compris entre 2 et 10 μm pénètrent jusque dans les bronches,

mais sont évacuées par la toux ou la déglutition. Cette idée peut être confortée par les études de Pope et al. [40] qui mettent en évidence l'incidence et la gravité des PM_{10} sur les maladies respiratoires. On peut y trouver le doublement des admissions à l'hôpital des cas de bronchite et d'asthme chez les enfants d'âge préscolaire dans la vallée de l'Utah lorsque l'aciérie (à l'origine des émissions des PM_{10}) fonctionne par rapport à lorsqu'elle ne fonctionne pas.

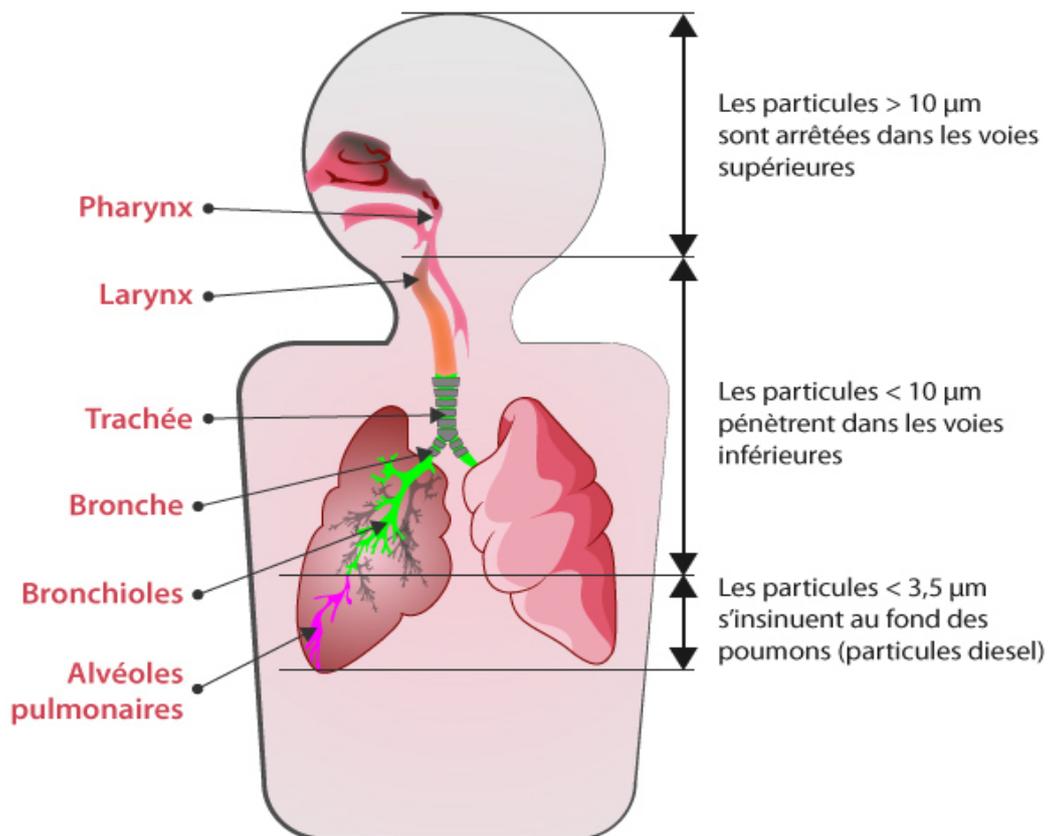


FIGURE 2.7 – Les effets des particules fines sur la santé. Source : www.respire-asso.org/tag/particules-fines/.

2.4 La matière organique

2.4.1 Généralités

Les composés organiques sont très présents dans la phase particulaire atmosphérique. Avec un taux pouvant aller jusqu'à 20-90 % de la masse totale des aérosols fins

(de diamètre n'excédant pas $1 \mu m$) [41, 42], ils sont particulièrement présents dans les zones forestières tropicales et, dans une moindre mesure, dans les zones urbaines. Toutefois, la compréhension de leurs propriétés physico-chimiques est encore très loin d'être complète du fait de leur complexité. En effet, la matière organique présente dans l'atmosphère peut être un mélange de milliers de composés différents, pouvant réagir entre eux à tout moment et donner de nouveaux composés avec de nouvelles propriétés. Les principaux constituants de la matière organique atmosphérique sont les acides carboxyliques, les acides gras aliphatiques, les protéines, ...[43]. Il apparaît que seulement une fraction d'environ 10% de la masse particulaire organique peut être identifiée sans ambiguïté lors des analyses, ce qui implique de larges incertitudes sur tout ce qui a trait à la physico-chimie des aérosols organiques.

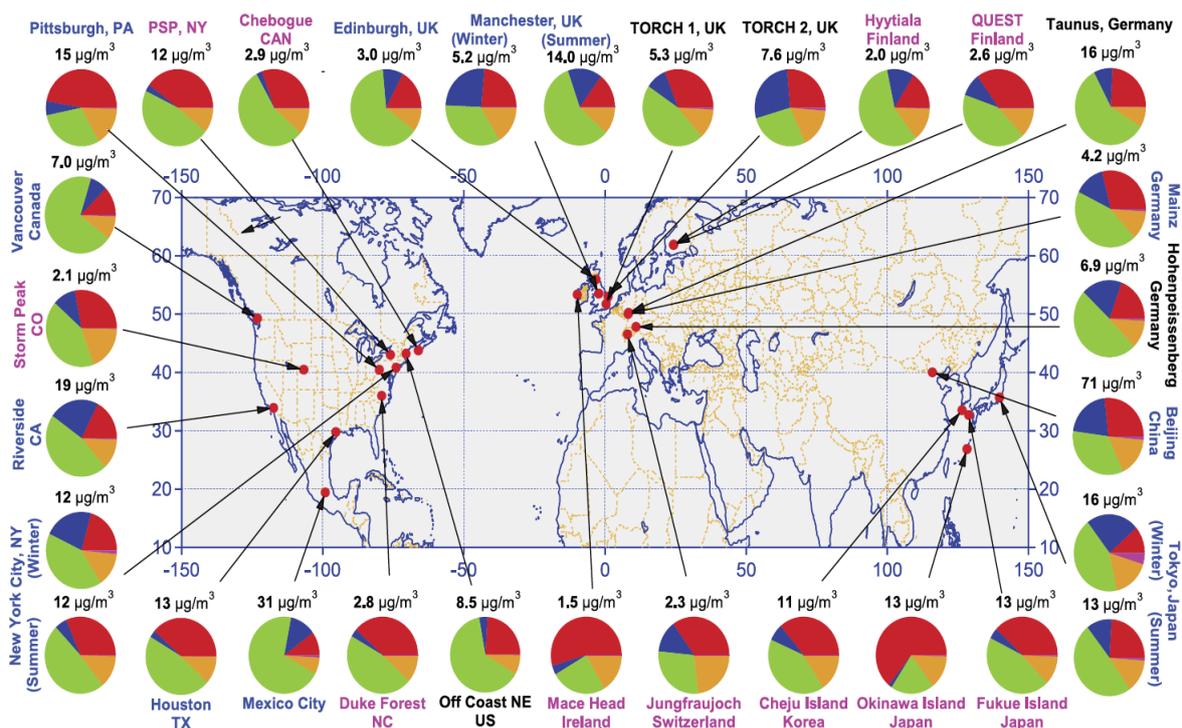


FIGURE 2.8 – Contribution de la matière organique et inorganique aux aérosols. Les couleurs des étiquettes indiquent le type d'emplacement d'échantillonnage : zones urbaines (en bleu), zones situées à moins de 160 km des principales villes (en noir) et les zones rurales éloignées situées à plus de 160 km (en rose). Les diagrammes à secteurs quant à eux montrent la concentration moyenne en masse et la composition chimique : matière organique (vert), sulfates (rouge), nitrates (bleu), ammonium (orange) et chlorure (violet) [44].

2.4.2 Les acides gras

L'analyse de la surface des aérosols atmosphériques provenant de différentes sources continentales telles que les incendies de forêt, montre la présence de surfactants organiques recouvrant les aérosols [45]. Les espèces prédominantes détectées sur ces aérosols sont des acides gras [46]. Ils peuvent représenter jusqu'à 90% de la masse organique particulaire dans la troposphère [47] et avec des chaînes pouvant contenir jusqu'à 32 atomes de carbone. Selon le type de source, les acides gras émis auront une chaîne carbonée plus ou moins longue. Ainsi, les molécules d'acide gras dont la chaîne compte entre 16 et 18 atomes de carbone (que l'on appellera C16 et C18) prédominent lorsque les aérosols prélevés proviennent principalement de l'océan [46]. La figure (2.9) issue des travaux de Mochida et al. [48] montre que les acides gras à chaîne moyenne (C14 et C18), généralement saturés, proviennent majoritairement de la couche limite marine tandis que les chaînes plus longues (C22 et C28) prédominent en milieu urbain. L'étude de Mochida et al. montre également que les acides gras sont responsables du recouvrement de 0.3 à 14% de la surface des aérosols marins [48].

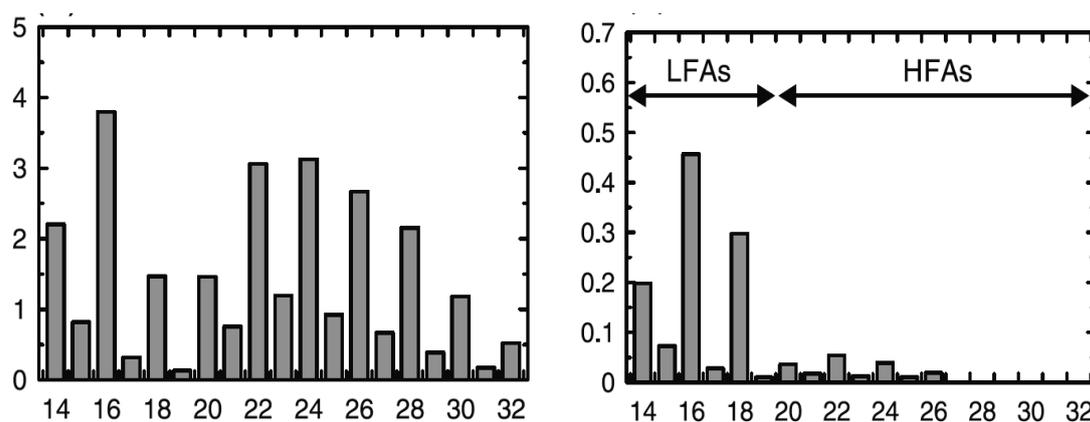


FIGURE 2.9 – Concentrations massiques en acide gras de 14 à 32 atomes de carbone de particules prélevées en milieu continental (gauche) et marin (droite). Les acides de poids moléculaire inférieur sont représentés par LFAs et ceux de poids moléculaire supérieur représentés par HFAs. Repris de Mochida et al. [48].

2.5 Mesure des aérosols atmosphériques et de leurs pré-curseurs

La mesure de la composition de l'atmosphère permet de connaître à un instant donné et en un point, ou un ensemble de points, ce qu'il se passe dans l'atmosphère. La composition de l'atmosphère peut se mesurer de deux façons : les mesures *in situ* et les mesures par télédétection. Ces différentes façons, bien que complémentaires, peuvent donner des points de vue différents d'un même phénomène.

La difficulté de ces mesures réside dans le fait qu'il faut quantifier la quantité d'un gaz ou d'un aérosol particulier parmi une multitude d'espèces différentes et de concentrations très variables. De plus, certaines espèces ont une durée de vie parfois très courte devant la résolution temporelle de la mesure, mais sont très importantes en chimie atmosphérique. C'est le cas par exemple des radicaux Cl et OH. En ce qui concerne les aérosols, il existe une caractéristique supplémentaire à prendre en compte (la taille de l'aérosol) :

2.5.1 Les mesures *in situ*

Les mesures *in situ* correspondent à des mesures représentatives d'un petit volume entourant le capteur. On utilise pour ces mesures des stations au sol et des stations aéroportées par avion ou ballon.

Le premier cas concerne la mesure d'une zone géographique précise à l'aide des capteurs situés à un endroit précis. C'est le cas par exemple des stations du réseau français de surveillance de la qualité de l'air. Ces types de stations sont classés selon leur environnement, par exemple industriel, trafic, rural, ... Ainsi, une station trafic sera donc représentative d'une aire assez limitée autour d'un axe routier, alors qu'une station rurale sera représentative d'une zone assez importante autour du point de mesure.

La localisation des stations de mesure est cruciale et très importante non seulement pour la qualité des données mesurées, mais aussi pour l'interprétation des résultats.

Avec ces types de mesures, on peut suivre la composition atmosphérique ou la qualité de l'air d'un point donné au fil du temps.

Le deuxième vecteur des mesures *in situ*, les mesures aéroportées, correspond à des capteurs fixés sur un ballon ou un avion. Avec ce type de mesures, on n'observe pas la même zone géographique au cours du temps. En utilisant un ballon-sonde par exemple, on peut explorer la structure verticale de l'atmosphère. Pour suivre une masse d'air en fonction du temps, on utilise un autre type de ballon appelé ballon dérivant. Cette approche permet d'étudier par exemple le vieillissement d'une masse d'air. A l'aide d'un avion, on va pouvoir explorer une zone géographique particulière, dans la limite des capacités de l'avion. On peut par exemple survoler une zone de pollution pour explorer sa structure tridimensionnelle [49].

2.5.2 Les mesures par télédétection

Les mesures par télédétection sont basées sur l'utilisation des propriétés des différents types de rayonnement (visible, infrarouge ou encore ultra-violet) se propageant à travers l'atmosphère vers le capteur. Ces types de rayonnement interagissent avec les différentes espèces qui s'y trouvent. Les informations sur la composition chimique d'un endroit donné sont donc obtenues en mesurant le rayonnement à cet endroit selon la direction dans laquelle pointe l'instrument.

Il existe deux grandes familles d'instruments servant à mesurer la composition de l'atmosphère par télédétection. La première permet de mesurer le rayonnement existant à l'état naturel. On utilise dans ce cas, un spectromètre qui va décomposer la lumière incidente en raies spectrales. Puis, connaissant les interactions entre différents composés de l'atmosphère et les différentes longueurs d'onde, on va extraire les informations pertinentes. La deuxième grande famille quant à elle, correspond aux instruments qui émettent un rayonnement connu. Ces instruments sont appelés LIDAR (*Light Detection And Ranging*) ou RADAR (*RADio Detection And Ranging*, si l'instrument utilise les ondes radio). L'instrument mesure alors le signal rétrodiffusé pour en déduire une information sur la composition de l'atmosphère.

Ces différents instruments peuvent être installés au sol ou dans un avion permettant d'échantillonner une zone relativement restreinte de l'atmosphère. Ils peuvent également être installés à bord d'un satellite et permettent dès lors d'avoir accès à des mesures sur de grandes zones géographiques [50, 51].

2.6 Aérosols et réactivité

Dans les parties précédentes, nous avons vu que les aérosols sont omniprésents dans l'atmosphère. Même si plusieurs études ont montré l'origine naturelle ou anthropique des aérosols, il n'en demeure pas moins que des réactions chimiques sont à l'origine de la formation de nouveaux polluants atmosphériques et/ou la modification des propriétés optiques et chimiques des particules atmosphériques, induisant des effets sur le climat et la santé [52]. Ces réactions initiées par des photons ou des oxydants peuvent être à l'origine de la formation de polluants tel que le CO₂, l'ozone et d'autres composés pouvant parfois être plus toxiques que leur précurseurs.

Les particules liquides ou solides d'aérosols peuvent réagir chimiquement avec certains composés présents sous forme de trace dans la phase gazeuse et modifier les propriétés de la troposphère, à l'instar de sa capacité oxydante. Cette modification peut résulter d'interactions gaz/particules, faisant jouer aux particules un rôle de :

- **puits** en adsorbant ou absorbant certaines espèces localement présentes en phase gazeuse, ou en transformant par réactions catalytiques ou photo-catalytiques des molécules actives en molécules réservoirs.
- **sources de composés** pouvant initier des réactions d'oxydation.

Le développement de l'activité humaine et l'accroissement des émissions particulières favorisent le nombre de sites réactifs sur les particules et ainsi, augmentent la probabilité d'interaction entre la phase gazeuse atmosphérique et la phase particulaire. Les particules atmosphériques peuvent réagir notamment avec les principaux oxydants de l'atmosphère et des radicaux tels que OH ou Cl [53].

Traditionnellement, l'étude de la réactivité hétérogène atmosphérique se fait expérimentalement. La suite de cette partie présente quelques notions et lois qui régissent

ce domaine, l'approche expérimentale de l'étude et enfin l'apport de l'approche théorique à l'échelle moléculaire.

2.6.1 La réactivité gaz-particule : notions de base

Une particule atmosphérique est plus concrètement vue comme une entité dynamique, en interaction permanente avec les molécules ou radicaux en phase gazeuse. Ces interactions impactent la taille des particules ainsi que leur composition chimique. La figure (2.10) illustre l'ensemble des phénomènes se produisant à la suite d'un choc d'une molécule (un oxydant gazeux par exemple) avec une particule d'aérosol. Elle met clairement en évidence les phénomènes d'adsorption et de désorption des molécules gazeuses qui se produisent lorsque ces dernières rencontrent la surface de la particule. Les molécules gazeuses diffusent premièrement en phase gazeuse pour atteindre la surface de la particule. En fonction de leur solubilité, les molécules peuvent désorber et revenir à la phase gazeuse, ou se dissoudre et diffuser dans la particule d'aérosol, ou alors réagir à la surface de la particule et ainsi initier le phénomène d'oxydation de la particule.

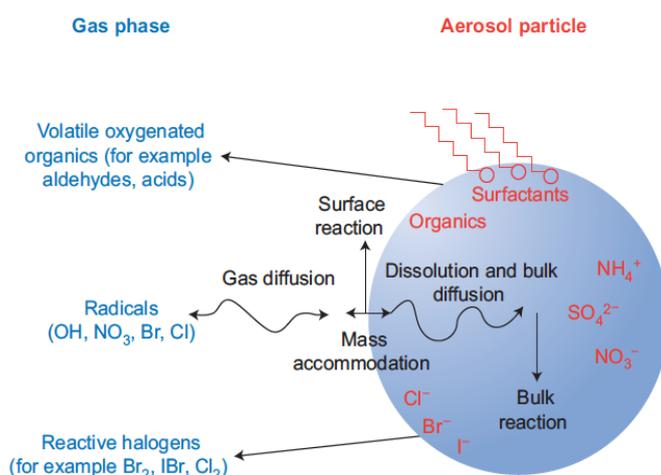


FIGURE 2.10 – Schéma illustrant l'ensemble des phénomènes suite au choc d'une molécule sur une particule d'aérosol. Repris de [53].

Le coefficient de capture, γ

Encore appelé *uptake* cinétique, le coefficient de capture γ est une grandeur sans unité qui représente la probabilité pour une espèce gazeuse d'être piégée par une surface. Comme exemple, le coefficient de capture moyen de l'ozone (O_3) sur l'acide oléique (OLA) est de l'ordre de $\gamma_{O_3-OLA} = 8 \cdot 10^{-4}$ et signifie que 8 collisions sur 10 000 entraîneront la disparition d'une molécule d'ozone [54]. Il est donné par :

$$\gamma = \frac{\phi_{eff}}{\phi_{coll}} = \frac{\text{nombre de molécules gazeuses disparues par unité de temps et de surface}}{\text{nombre de chocs total par unité de temps et de surface}} \quad (2.1)$$

Si M est la molécule gazeuse de concentration $[M]$, sa disparition peut être liée à un processus du premier ordre. Ainsi, la constante de vitesse k (en s^{-1}) de la réaction entre la molécule M et la particule peut être déterminée en utilisant la relation :

$$\frac{d[M]}{dt} = -k[M] \quad (2.2)$$

la relation entre γ_{eff} et k est donnée par :

$$\gamma_{eff} = \frac{\phi_{eff}}{\phi_{coll}} = \frac{4 * k * V}{w_M * S} \quad (2.3)$$

— $w_M = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_M}}$ (en m/s) représente la vitesse moyenne de déplacement de la molécule due à l'agitation thermique ; M_M est la masse molaire de M, R la constante des gaz parfaits et T la température.

— S/V (en m^2/m^3) représente la densité surfacique de la particule.

— k (en s^{-1}) représente la constante de vitesse de la réaction.

La particule peut être un mélange d'espèces organiques ou inorganiques existant dans une matrice solide ou liquide. Ainsi, l'étude de la cinétique globale de la particule d'aérosol en présence d'une molécule gazeuse (oxydant radicalaire) doit prendre en compte chaque processus découplé. Plusieurs modèles permettent d'approcher la détermination du coefficient de capture de la molécule gazeuse par la particule d'aé-

rosol.

Modèle des résistances

Ce modèle permet de prendre en compte l'ensemble des processus qui se produisent à la suite d'un choc molécule-particule. Dans ce modèle, chacun des processus est assimilé à une résistance électrique. Les processus peuvent s'enchaîner les uns à la suite des autres (association en série dans le modèle) ou s'opérer simultanément (association en parallèle dans le modèle). Par analogie au courant électrique, on peut appliquer à ces processus, représentés à la figure (2.11), les lois d'additivité des conductances [55].

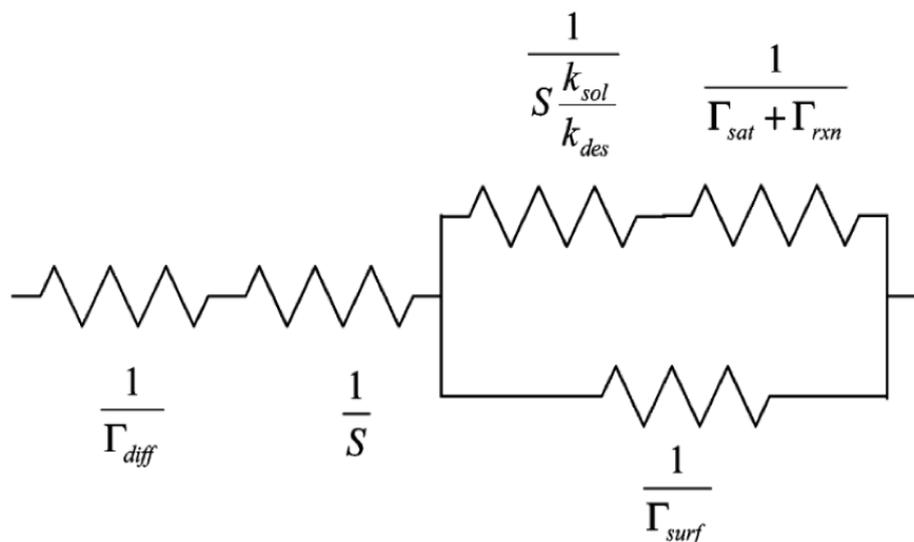


FIGURE 2.11 – Schématisation du modèle des résistances illustrant les processus de diffusion en phase gazeuse, l'accommodation de masse à la surface de la particule, la solubilité, la réaction à la surface de la particule [55].

L'inverse du coefficient de capture prenant en compte l'ensemble des processus est donné par :

$$\frac{1}{\gamma} = \frac{1}{\Gamma_{diff}} + \frac{1}{S} + \frac{1}{\frac{1}{\frac{1}{S}k} + \frac{1}{\Gamma_b}} + \frac{1}{\Gamma_{surf}} \quad (2.4)$$

— Γ_{diff} et Γ_b représentent simultanément les probabilités («uptake») dues à la diffusion en phase gazeuse et à l'intérieur de la particule («bulk»). La part («up-

take») de la molécule désorbée est représentée par S .

- la fraction de molécule diffusée (qu'on notera α) peut être calculée en utilisant le quotient des coefficients de désorption k_{des} et de solvation k_{sol} : $\frac{1}{\alpha} = \frac{1}{S} + \frac{1}{S \frac{k_{des}}{k_{sol}}}$
- Γ_{surf} représente la probabilité («uptake») de réaction à la surface de particule.

Généralement, on ne dispose pas d'assez de données expérimentales pour déterminer l'ensemble des paramètres de l'équation 2.4. Selon les conditions expérimentales et les systèmes, certains processus seront limitants ou non, ce qui rend possible plusieurs simplifications de la détermination du coefficient de capture. Dans le cas par exemple d'une diffusion en phase gazeuse rapide, de solubilité élevée, de coefficient d'accommodation massique élevé, le coefficient de capture effectif est donné par :

$$\frac{1}{\gamma} = \frac{1}{\Gamma_{surf}} \quad (2.5)$$

2.6.2 Approche expérimentale de la réactivité hétérogène

Le coefficient de capture γ est une grandeur macroscopique permettant de décrire la cinétique lors de l'interaction entre une molécule et une particule. A ce jour de nombreuses techniques expérimentales permettent de le déterminer pour différentes réactions entre molécules et particules atmosphériques [56, 57, 58, 59, 60, 61, 62].

La chimie hétérogène atmosphérique est généralement étudiée au moyen de trois dispositifs permettant de mettre en contact un oxydant gazeux avec un composé en phase condensée dans des conditions expérimentales contrôlées. Ces dispositifs sont :

- la chambre de simulation : elle permet de reproduire le vieillissement d'aérosols exposés à des oxydants pendant un temps assez long (plusieurs minutes) [63, 64]
- le réacteur à paroi recouverte, généralement adopté pour des mesures de vitesses de réaction élevées, permet de mesurer la concentration restante d'oxydant gazeux en fonction de la surface disponible du composé déposé et/ou du temps de contact [65, 66]
- le réacteur à écoulement d'aérosol (AFT) permet la mise en contact d'un oxydant

gazeux avec un aérosol pendant un temps variable (de quelques secondes à plusieurs minutes) [67, 68, 69].

La maîtrise de la production des réactifs est une nécessité lors d'une étude expérimentale de la réactivité hétérogène entre particules et espèces gazeuses. Dans le cas par exemple de l'étude de la réactivité hétérogène entre le chlore radicalaire et les particules d'acide palmitique réalisée par Mendez et al. [69], le Cl radicalaire est produit par photolyse du Cl₂ à l'aide d'une lampe UV entourant le réacteur tandis que les particules fines d'acide palmitique sont générées par condensation des vapeurs d'acide palmitique introduite dans le réacteur. La figure (2.12) représente le dispositif expérimental (AFT) utilisé lors de cette étude.

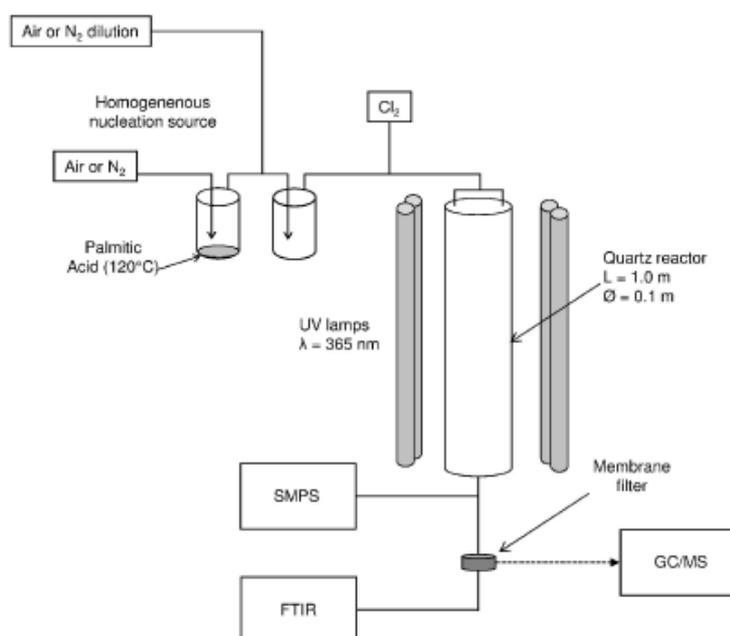


FIGURE 2.12 – Dispositif expérimental permettant l'étude la réactivité hétérogène du chlore radicalaire avec les particules fines d'acide palmitique [69].

Le mélange entre le composé gazeux et la particule a lieu dans le réacteur. A la sortie du réacteur, les produits sont collectés et analysés à l'aide d'un spectromètre de masse (GC/MS). Ainsi en représentant la masse normalisée d'acide palmitique en fonction de son exposition au chlore (figure 2.13), il est possible de déduire la valeur la constante de vitesse de réaction k_{Cl} . En introduisant cette valeur de k_{Cl} dans l'équation (2.1), il

est donc possible de déterminer la valeur du coefficient de capture de la réaction γ_{eff} .

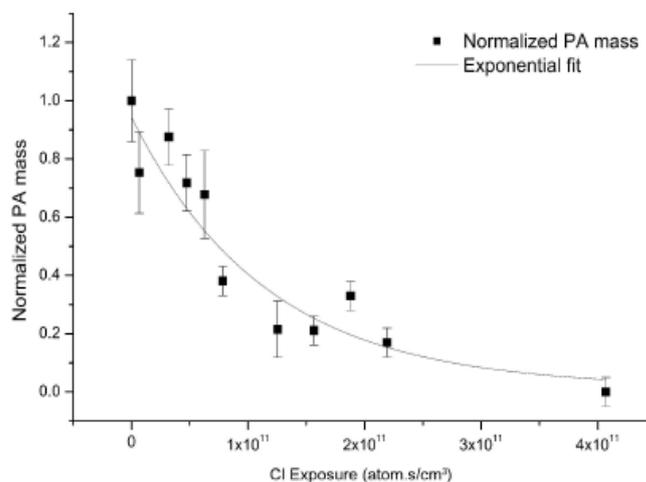


FIGURE 2.13 – Masse normalisée restante des particules d’acide palmitique (PA) en fonction de son exposition au chlore collectée par un GC/MS [69].

2.6.3 Modélisation théorique de la réactivité hétérogène

La cinétique chimique est centrale dans l’étude et la modélisation des processus chimiques dans la troposphère. Les vitesses de réaction entre espèces en phase gazeuse ou à l’interface avec particule atmosphérique sont généralement déduites des expériences [70, 71]. Le grand nombre de composés organiques et inorganiques émis dans l’atmosphère engendre un nombre exponentiel de réactions impliquées dans les processus d’oxydation, ce qui rend les expériences difficiles à réaliser dans la mesure où il devient complexe d’étudier tous les mécanismes réactionnels.

Depuis plusieurs décennies, la modélisation moléculaire et les calculs de chimie théorique contribuent de façon substantielle à une meilleure compréhension des réactions atmosphériques malgré le nombre important de réactions et la complexité des systèmes. La chimie théorique est basée sur l’utilisation des calculs de structure électronique pour déterminer les énergies et les autres caractéristiques (géométries et fréquences de vibration) des réactifs, des produits et des états de transition (états intermédiaires entre les réactifs et les produits de la réaction).

Une limitation importante des études théoriques est qu’elles deviennent rapide-

ment gourmandes en temps de calcul dès que la taille du système augmente. Par exemple en chimie théorique, pour atteindre des précisions assez élevées (le plus souvent de l'ordre de 1 kcal/mol), le système ne doit pas dépasser 6 à 8 atomes différents de l'atome d'hydrogène. Plusieurs techniques (présentées dans le prochain chapitre) permettent de contourner ce problème afin d'étudier des systèmes de taille relativement grande. Ainsi, la cinétique et les mécanismes d'oxydation dans l'atmosphère ont été largement étudiés en phase gazeuse [72, 73, 74]. Beaucoup d'efforts restent encore à fournir pour la compréhension des réactions hétérogènes gaz-particules [75], vu que certaines études pointent l'existence d'une différence significative avec les réactions en phase gazeuse [76]. Par exemple, les réactions d'oxydation ont tendance à être plus rapides en phase condensée qu'en phase gazeuse [77, 78], ce qui peut être dû à l'adsorption des oxydants par la phase condensée (aérosol) qui augmente la probabilité de réaction [79].

Il existe quelques travaux qui ont cherché à caractériser à l'échelle moléculaire la réactivité hétérogène aux interfaces. On citera les travaux de dynamique moléculaire *ab initio* de Gerber et al. aux interfaces air-liquide ou air-glace [80] où la formation de CINO ou l'ionisation d'acides a été démontrée être favorisée par la présence de l'interface. L'approche QM/MM appliquée à des interfaces aqueuses [81, 82] a démontré l'effet de la solvation sur les équilibres acide/base de HOx, ces équilibres jouant un rôle très important dans la chimie atmosphérique.

Les réactions photochimiques peuvent aussi être influencées par la présence d'une surface ou interface. Il existe peu d'études [83, 80] à l'heure actuelle sur cet aspect compte tenu du traitement délicat des états excités pour des systèmes environnés.

Les travaux théoriques précédemment listés de façon non exhaustives ont démontré l'importance de traiter spécifiquement la réactivité à l'interface air/eau liquide. Il apparaît également nécessaire de mieux comprendre la réactivité hétérogène pour des surfaces organiques telles que celles existant dans les particules d'aérosols.

Chapitre 3

Méthodes de simulation et de modélisation moléculaire

Dans ce chapitre, nous allons décrire l'ensemble des méthodes théoriques utilisées (sauf approximations associées) ou en lien avec le travail effectué dans le cadre de cette thèse. Dans un premier temps, nous allons présenter la **dynamique moléculaire (MD)** classique basée sur la résolution numérique des équations de Newton. Dans un second temps, nous présenterons les méthodes de la mécanique quantique, en commençant d'abord par l'approximation de Born-Oppenheimer, puis les différentes méthodes de résolution de l'équation de Schrödinger en trois volets, à savoir : la méthode de **Hartree-Fock (HF)**, les méthodes post-Hartree-Fock et la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), et enfin les bases d'orbitales atomiques. Finalement, nous parlerons des méthodes hybrides (QM/MM) combinant à la fois les méthodes quantique et classique pour la résolution de systèmes de grande taille impliquant des processus chimiques. Un accent particulier sera mis sur l'approche ONIOM(QM : MM) permettant un traitement indépendant des différents sous-systèmes quantiques (QM) et classique (MM).

3.1 Dynamique moléculaire classique

3.1.1 Principe

La dynamique moléculaire (MD) [84] est une méthode de simulation basée sur la résolution des équations classiques du mouvement d'un ensemble d'atomes ou de molécules de façon numérique et permettant d'étudier des systèmes moléculaires de taille assez importante (pouvant atteindre des milliers d'atomes). Elle permet de suivre l'évolution temporelle d'un ensemble de N noyaux par l'intégration numérique pas à pas des équations du mouvement, en utilisant la deuxième loi de Newton de la mécanique classique. Dans cette méthode, les atomes sont traités comme des particules ponctuelles décrites par un Hamiltonien classique :

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{P}_i^2}{2m_i} + V \quad (3.1)$$

où $V = V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n)$ est l'énergie potentielle totale du système, \mathbf{P}_i et m_i sont respectivement la quantité de mouvement et la masse de l'atome i . V est généralement approximé en négligeant les termes à trois corps ou plus, par la somme d'interaction entre paires d'atomes et dans ce cas, sera écrit comme :

$$V = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N V_{ij}(r_{ij}) \quad (3.2)$$

où le potentiel d'interaction V_{ij} dépend des espèces chimiques étudiées, des distances interatomique $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$. Les équation de Hamilton du mouvement ,

$$\begin{cases} \dot{\mathbf{r}}_i = \frac{\partial H}{\partial \mathbf{P}_i} \\ \dot{\mathbf{P}}_i = -\frac{\partial H}{\partial \mathbf{r}_i} \end{cases} \quad (3.3)$$

se réduisent pour l'hamiltonien de l'équation (3.1) à la seconde loi de Newton :

$$\begin{cases} m_i \ddot{\mathbf{r}}_i = \mathbf{f}_i \\ \mathbf{f}_i = -\frac{\partial V}{\partial \mathbf{r}_i} \end{cases} \quad (3.4)$$

A ce stade, la connaissance du potentiel V permet d'accéder à la force, puis à l'accélération et donc de résoudre les équations du mouvement. Une fois l'état initial $(\mathbf{r}_i(0); \mathbf{P}_i(0))$ donné, les équations (3.4) sont intégrées numériquement pour donner les trajectoires dans l'espace des phases $(\mathbf{r}_i = \mathbf{r}_i(t); \mathbf{P}_i = \mathbf{P}_i(t))$.

En effectuant une moyenne sur les trajectoires dans l'espace des phases, il est possible de calculer les propriétés à l'équilibre du système (quantités thermodynamiques, propriétés structurales ou dynamiques). Ces calculs de moyennes s'appuient sur l'hypothèse ergodique [85, 86], hypothèse fondamentale de la MD qui stipule qu'à l'équilibre, la valeur moyenne d'une grandeur calculée de manière statistique est égale à la moyenne d'un très grand nombre de mesures prises dans le temps. Les simulations de dynamique moléculaire offrent aussi, et surtout, l'avantage d'étudier les processus tels que l'évolution structurale, la diffusion moléculaire, la formation d'agrégats La qualité d'une simulation de dynamique moléculaire classique réside essentiellement dans la qualité de la description des interactions, c'est-à-dire le potentiel V .

3.1.2 Champs de force

Dans le domaine de la modélisation moléculaire classique, le champ de force (**Force Field (FF)** en anglais) représente l'ensemble des fonctions et des paramètres utilisés pour représenter le plus fidèlement possible l'énergie potentielle de toutes les interactions intramoléculaires et intermoléculaires présentes dans le système moléculaire étudié. Il existe un certain nombre de champs de force classiques développés pour des molécules organiques parmi lesquels : CHARMM [87, 88], OPLS [89] et AMBER [90, 91, 92] pour ne citer que les plus connus. Le champ de force est la somme de différentes contributions. En plus de considérer les atomes comme des particules ponctuelles, le modèle utilisé considère aussi les liaisons entre atomes comme des ressorts. Ainsi, dans la plupart des champs de force, la fonction d'énergie potentielle peut être

exprimé de la manière suivante :

$$\begin{aligned}
 V = & \sum_{\text{liaisons}} k_r(r - r_0)^2 + \sum_{\text{angles}} k_\theta(\theta - \theta_0)^2 + \sum_{\text{dièdres}} k_\phi(1 + \cos(n\phi - \delta)) \\
 & + \sum_{\text{non liés}} \sum_{ij} f_{ij} \left(\left[\left(\frac{A_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{B_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{1}{4\pi\epsilon} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \right)
 \end{aligned} \tag{3.5}$$

Selon les interactions que l'on considère, il existe deux types de termes (qui seront expliqués par la suite) : les termes liés (ou intramoléculaires) et les termes non liés (ou intermoléculaires). La figure (3.1) illustre les différentes interactions d'un système moléculaire.

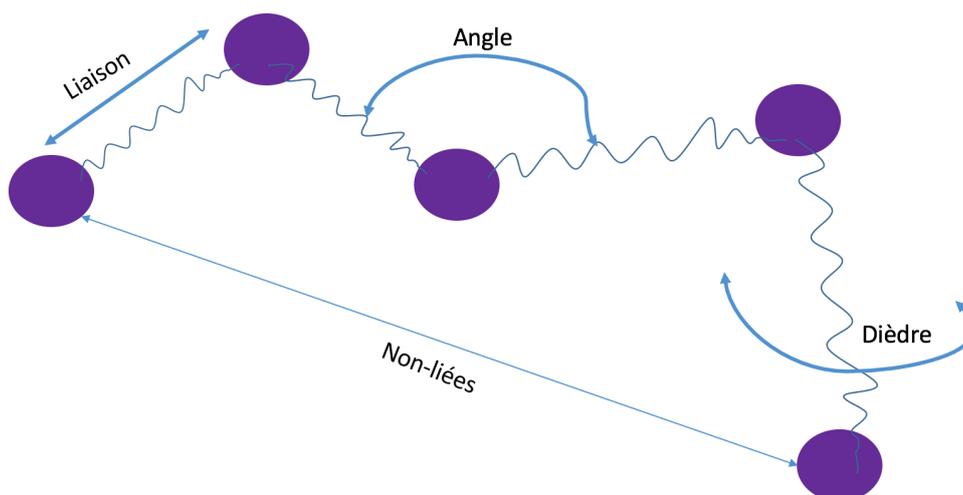


FIGURE 3.1 – Illustration des différents termes du potentiel d'interaction.

Les **interactions liées** sont celles existant entre atomes séparés d'au plus trois liaisons covalentes. Elles représentent les déformations subies par l'édifice covalent dues aux différents modes de vibration et rotation des atomes constituant la structure moléculaire. Il s'agit des termes d'élongation des liaisons covalentes entre deux atomes (*stretching*), de déformation des angles de valence entre trois atomes (*bending*), et des torsions des angles dièdres formés par quatre atomes liés consécutivement (*proper die-*

dral). Dans certaines situations particulières, on rajoute à ces 3 termes liés, des termes de dièdres impropres $\sum_{impropres} k_w (w - w_0)^2$ pour forcer le maintien de certaines dispositions spatiales. Comme exemple, on peut citer les cas des acides aminés et des acides gras où les termes de dièdres impropres permettent respectivement d'empêcher les inversions de configurations des centres énantiomères (C_α) et d'empêcher la rotation du groupement carboxyle (COOH) en forçant l'atome d'hydrogène à rester dans le plan de symétrie de la molécule le long de simulation.

A l'exception des termes de torsion (dièdres), les termes liés sont traités de façon harmonique. Les termes $r - r_0, \theta - \theta_0, w - w_0$ sont les déviations respectives des longueurs de liaison, des angles de valence et des dièdres impropres par rapport à leurs positions d'équilibre r_0, θ_0, w_0 . Les termes k_r, k_θ, k_w sont les constantes de raideur associées respectivement à ces élongations.

Les **interactions non-liées** concernent les interactions électrostatiques et de Van der Waals entre atomes non nécessairement liés par une liaison covalente. Les interactions électrostatiques sont traitées par un terme coulombien où q_i et q_j représentent les charges des atomes i et j distants de r_{ij} et ϵ la permittivité diélectrique du milieu. Les interactions de Van der Waals quant à elles sont souvent représentées par un potentiel de Lennard-Jones (encore appelé potentiel 6-12). Ce potentiel est composé d'un terme attractif et d'un terme répulsif rendant respectivement compte de la dispersion (interaction dipôle induit–dipôle induit de London [93, 94]) : deux atomes sont soumis à des interactions attractives, indépendamment de l'électrostatique, dues aux mouvements des électrons autour des noyaux qui créent des dipôles instantanés et d'un terme répulsif venant du principe d'exclusion de Pauli : deux nuages électroniques ne peuvent pas s'interpénétrer car deux électrons ne peuvent pas occuper le même état quantique.

On peut formuler plus explicitement le potentiel de **Lennard-Jones (LJ)** [95, 96] en fonction de l'énergie d'interaction ϵ_{ij} et de la distance r_{ij} entre deux centres de Lennard-Jones (généralement des centres atomiques) par :

$$V_{LJ}(r_{ij}) = 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{r_0}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{r_0}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (3.6)$$

où r_0 est la distance minimale de liaison.

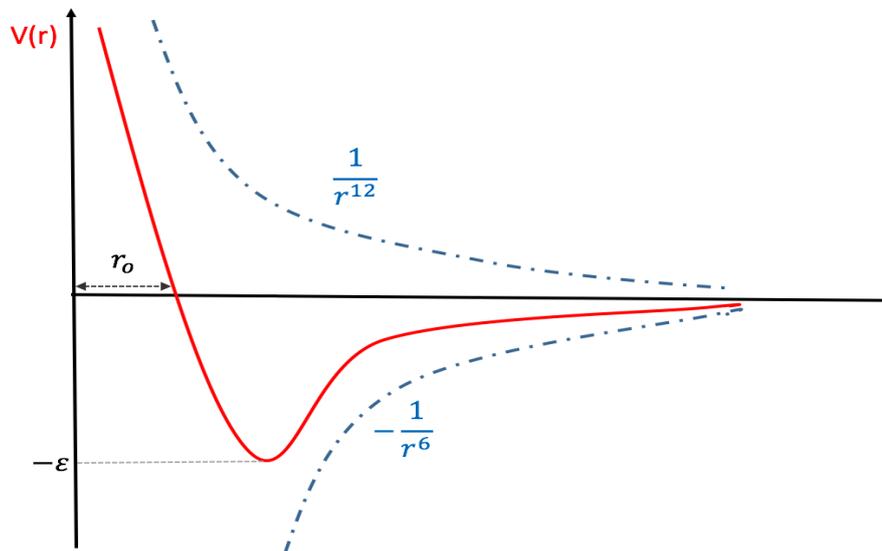


FIGURE 3.2 – Potentiel de Lennard-Jones : interaction entre deux atomes.

3.1.3 Intégration

L'intégration numérique s'effectue à partir des méthodes de différences finies. La modification de la position de chaque particule i est obtenue à partir d'un développement en série de Taylor de la position au temps $t + \Delta t$:

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \Delta t \mathbf{v}_i(t) + \frac{\Delta t^2}{2} \mathbf{a}_i(t) + \dots = \mathbf{r}_i(t) + \Delta t \mathbf{v}_i(t) + \frac{\Delta t^2}{2} \frac{\mathbf{f}_i(t)}{m_i} + \dots \quad (3.7)$$

où \mathbf{r}_i , \mathbf{v}_i et \mathbf{a}_i sont respectivement les vecteurs position, vitesse et accélération de la particule i . Divers algorithmes d'intégration (Verlet [97], Verlet *leap - frog* ou «sautemouton» [98], etc.) existent et diffèrent par la manière dont le développement de Taylor est implémenté. Un des plus répandus et des plus utilisés est l'algorithme de Verlet qui

se présente de la manière suivante :

$$\begin{cases} \mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \Delta t \mathbf{v}_i(t) + \frac{\Delta t^2}{2} \frac{\mathbf{f}_i(t)}{m_i} + \dots \\ \mathbf{r}_i(t - \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) - \Delta t \mathbf{v}_i(t) + \frac{\Delta t^2}{2} \frac{\mathbf{f}_i(t)}{m_i} + \dots \end{cases} \quad (3.8)$$

En additionnant ces deux développements limités au second ordre on trouve

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = 2\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(t - \Delta t) + \Delta t^2 \frac{\mathbf{f}_i(t)}{2m_i} + O(\Delta t^4). \quad (3.9)$$

L'avantage de cet algorithme est qu'il ne nécessite pas les vitesses et ne requiert que le calcul d'une force par cycle.

L'algorithme de Verlet *leap - frog* est une variante du Verlet simple qui a été conçue afin d'améliorer le calcul des vitesses. Son nom vient du fait que les vitesses sont évaluées d'un demi-pas avant et après celui du calcul des positions :

$$\begin{cases} \mathbf{v}_i(t - \Delta t/2) = \frac{\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(t - \Delta t)}{\Delta t} \\ \mathbf{v}_i(t + \Delta t/2) = \frac{\mathbf{r}_i(t + \Delta t) - \mathbf{r}_i(t)}{\Delta t} \end{cases} \quad (3.10)$$

Les vitesses et positions pour l'algorithme de Verlet *leap - frog* sont alors données par :

$$\begin{cases} \mathbf{v}_i(t + \Delta t/2) = \mathbf{v}_i(t - \Delta t/2) + \Delta t \frac{\mathbf{f}_i(t)}{m_i} \\ \mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \Delta t \mathbf{v}_i(t + \Delta t/2) \end{cases} \quad (3.11)$$

L'avantage de ce schéma d'intégration réside non seulement dans le calcul direct des vitesses, ce qui peut être utile pour les simulations à température et pression constantes [99], mais aussi dans sa stabilité numérique pour des pas de temps assez grands (généralement de l'ordre de la femtoseconde), sa simplicité et ses besoins modestes en mémoire. Ainsi, l'algorithme de Verlet implémenté dans le code GROMACS est le Verlet *leap - frog* [100, 101].

Les simulations de dynamique moléculaire produisent de façon naturelle les trajectoires dans l'ensemble microcanonique (N, V, E) où le nombre de particules N, le

volume V et l'énergie totale E sont constantes. Cependant, les expériences sont souvent réalisées dans les ensembles isobare-isotherme (N, P, T) ou canonique (N, V, T) où la température T et/ou la pression P sont constantes au cours du temps. Diverses méthodes plus ou moins sophistiquées ont été développées à cet effet (Nosé-Hoover [102, 103], Berendsen [99], ...), introduisant des notions de thermostat et barostat et permettant de travailler dans les ensembles (N, V, T) et (N, P, T) .

3.1.4 Pas de temps

Quelle que soit la méthode d'intégration des équations du mouvement choisie, les erreurs numériques sur les positions et les vitesses, et donc l'ensemble des propriétés structurales et dynamiques calculables à partir de ces deux quantités, seront d'autant plus petites que le pas est petit. En utilisant par exemple l'algorithme de *Velocity Verlet* l'erreur est proportionnelle à la puissance quatrième du pas de temps [104].

Une bonne méthode pour échantillonner suffisamment la dynamique du système est de choisir un pas de temps inférieur ou égal au dixième du temps caractéristique du phénomène le plus rapide du système. Dans le cas par exemple de la modélisation d'un acide gras où les mouvements les plus rapides sont ceux des vibrations d'élongation C-H, dont la période caractéristique est de l'ordre de 10 fs, un pas raisonnable serait égal à 1 fs. Cependant, certains algorithmes permettent d'appliquer une contrainte sur ces mouvements et d'augmenter légèrement le pas sans trop perdre en précision. Parmi ces algorithmes, on peut citer : (1) l'algorithme LINCS (*LINEar Constraint Solver*) [105, 106] qui permet de fixer une contrainte sur les vibrations rapide et linéaires ; (2) l'algorithme SHAKE [107] (utilisé pour les grosses molécules) et l'algorithme SETTLE [108] (utilisé pour les petites molécules) permettant de contraindre les mouvements non linéaire. Cette dernière approche permet de considérablement gagner en temps de calcul.

3.1.5 Conditions périodiques

Dans le but de réduire les effets de bord dans un système fini, on utilise les conditions périodiques. Ainsi les atomes du système simulé sont introduits dans une boîte

cubique¹ entourée d'images identiques translattées de R_{box} (taille de la boîte de simulation).

Le calcul des forces sur l'atome en bleu (voir Fig. 3.3) dans la boîte centrale s'effectue à partir des contributions des autres atomes de cette boîte ou des boîtes avoisinantes qui se trouvent à une distance inférieure au rayon de coupure ou *cutoff* R_C (rayon du cercle en rouge).

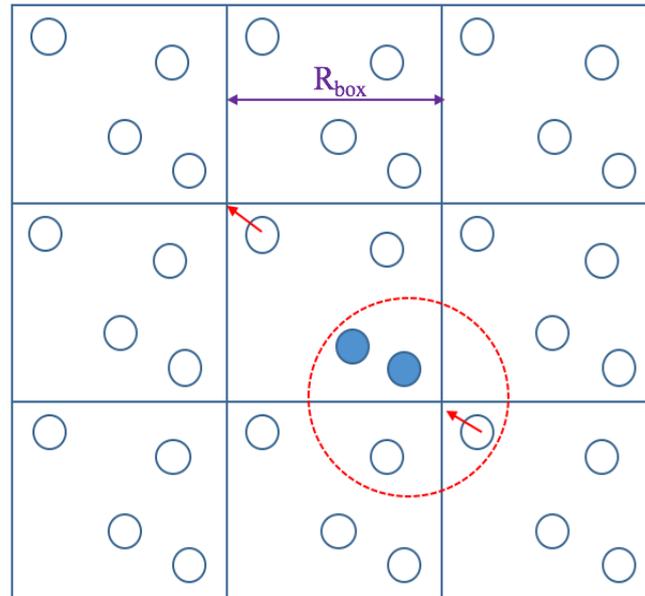


FIGURE 3.3 – Conditions périodiques et convention d'image minimale dans une simulation de dynamique moléculaire. Toutes les interactions sont calculées à l'intérieur du rayon R_C (représenté par les pointillés rouges).

Quand un atome sort de la boîte, il est immédiatement remplacé par son image rentrant par le côté opposé et avec la même vitesse. Le nombre de particules est ainsi maintenu constant pendant la simulation. Pour éviter qu'un atome puisse interagir simultanément avec un autre atome et son image, on ne considère que les images les plus proches de l'atome central. En conséquence, la plus petite dimension de la boîte R_{box} doit excéder deux fois la distance de troncature R_C :

$$R_{box} > 2R_C \quad (3.12)$$

1. Ou n'importe quelle autre forme permettant de remplir périodiquement l'espace. Par exemple une maille monoclinique ou encore un octaèdre régulier [109].

Quand les interactions sont calculées entre résidus/groupes d'atomes, il faut prendre en compte les deux plus grandes dimensions de ces groupes ou résidus d_1^{max} et d_2^{max} et choisir R_{box} tel que :

$$R_{box} > 2R_C + d_1^{max} + d_2^{max} \quad (3.13)$$

La prudence exige de vérifier le plus souvent, pour la taille de la boîte de simulation, que les calculs sont indépendants des conditions périodiques en simulant par exemple un même système dans des boîtes de différentes tailles ou formes.

Toutefois, il est important de noter que pour les interactions à longue portée, où l'utilisation du rayon de coupure n'est pas la meilleure solution, les interactions sont traitées en passant par la sommation d'Ewald [110].

La méthode MD présentée dans cette partie est basée sur l'utilisation d'un champ de force ne décrivant que classiquement les interactions entre atomes. Ceci rend impossible l'étude de systèmes impliquant des transferts d'électrons ou de charges ou cassure de liaisons comme la réactivité par exemple. Les méthodes quantiques présentées dans la suite permettent de décrire explicitement les interactions entre électrons dans un système.

3.2 Structure électronique

Nous évoquons ici les méthodes quantiques utilisées lors de ce travail de thèse. En plus des références citées, les développements complets des équations présentées ici pourront être trouvés aux références [111, 112].

3.2.1 Principe

Le comportement d'un système moléculaire est complètement déterminé par une fonction d'onde multiparticulaire $\Psi_0(\mathbf{R}, \mathbf{r}, t)$ (où $\mathbf{R} = \mathbf{R}_A$ représente la position des noyaux A et $\mathbf{r} = \mathbf{r}_i$ celle des électrons i), solution de l'équation de Schrödinger [113]

dépendante du temps :

$$i\hbar \frac{\partial \Psi_0(\mathbf{R}, \mathbf{r}, t)}{\partial t} = \hat{H}_0 \Psi_0(\mathbf{R}, \mathbf{r}, t) \quad (3.14)$$

Si on se limite à l'étude des éléments légers (H, C, N et O en particulier) où les effets relativistes sont négligeables et qu'on considère que les propriétés étudiées ne dépendent pas du temps (états stationnaires), l'équation (3.14) se simplifie en :

$$\hat{H}_0 \Psi_0(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = E_0 \Psi_0(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \quad (3.15)$$

où \hat{H}_0 représente l'opérateur Hamiltonien du système, décrivant à la fois les termes d'énergie cinétiques et potentiels du système étudié. $\Psi_0(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ est la fonction d'onde décrivant l'état du système d'énergie E_0 . $\Psi_0(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ est également vecteur propre de l'opérateur Hamiltonien \hat{H}_0 associé à la valeur propre E_0 . L'opérateur Hamiltonien \hat{H}_0 peut être exprimé de la façon suivante :

$$\hat{H}_0(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \hat{T}_N(\mathbf{R}) + \hat{T}_e(\mathbf{r}) + \hat{V}_{NN}(\mathbf{R}) + \hat{V}_{Ne}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) + \hat{V}_{ee}(\mathbf{r}) \quad (3.16)$$

avec dans le système d'unités atomiques :

— l'énergie cinétique des noyaux

$$\hat{T}_N(\mathbf{R}) = - \sum_{A=1}^N \frac{\Delta_A}{2M_A} \quad (3.17)$$

— l'énergie cinétique des électrons

$$\hat{T}_e(\mathbf{r}) = - \sum_{i=1}^n \frac{\Delta_i}{2} \quad (3.18)$$

— la répulsion électrostatique noyaux-noyaux

$$\hat{V}_{NN}(\mathbf{R}) = \sum_{A=1}^N \sum_{A < B}^N \frac{Z_A Z_B}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|} \quad (3.19)$$

— l’attraction électrostatique électrons-noyaux

$$\hat{V}_{Ne}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = - \sum_{i=1}^n \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_A|} \quad (3.20)$$

— la répulsion électrostatique électron-électron

$$\hat{V}_{ee}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^n \sum_{j<i}^n \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (3.21)$$

La résolution de l’équation (3.16) est un problème à N corps impossible à résoudre exactement. Une des exceptions notable est l’atome d’hydrogène (ainsi que les atomes hydrogénoïdes) où il est à la fois possible et aisé de trouver une solution analytique, puisqu’il s’agit d’un problème à deux corps. Même dans le cas simple de l’ion H_2^+ [114], constitué de deux protons et un seul électron, ou du système iso-électronique HeH^+ [114] ou même de l’atome d’hélium (deux protons et deux électrons), il est nécessaire de recourir à un certain nombre d’approximations, de manière à simplifier le problème et à se rapprocher de la solution exacte de l’équation.

L’approximation de Born-Oppenheimer [115] proposée en 1927 par Max Born et Robert Oppenheimer apparait comme étant la base de ces approximations. Elle repose sur le fait que le rapport de masse entre le proton et l’électron est très élevé ($m_p/m_e \approx 1836$ pour l’atome d’hydrogène), alors que les forces agissant sur ces particules sont du même ordre. Du point de vue classique, cela signifie que pendant un temps caractéristique des mouvements de vibration et de rotation des noyaux, les électrons accomplissent un grand nombre de révolutions autour de ceux-ci. Les électrons vont donc s’adapter adiabatiquement et instantanément à tout changement de positions des noyaux. Réciproquement, pendant le temps très court mis par l’électron pour décrire l’orbite, les noyaux n’ont pas eu le temps de bouger et la configuration nucléaire n’a pas évolué. Les mouvements des électrons et des noyaux de la molécule pourront ainsi être étudiés séparément. L’hamiltonien total du système \hat{H}_0 peut alors se décomposer comme la somme d’un hamiltonien électronique \hat{H}_e et l’opérateur éner-

gie cinétique pour les noyaux. On peut donc réécrire l'équation (3.16) sous la forme :

$$\hat{H}_0(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \hat{H}_e(\mathbf{R}, \mathbf{r}) + \hat{T}_N(\mathbf{R}) \quad (3.22)$$

avec :

$$\hat{H}_e(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \hat{T}_e(\mathbf{r}) + \hat{V}_{Ne}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) + \hat{V}_{ee}(\mathbf{r}) \quad (3.23)$$

Le terme $\hat{V}_{NN}(\mathbf{R})$ ne dépend que la position des noyaux et joue le rôle de constante dans cette équation.

Dans l'approximation de Born-Oppenheimer, la fonction d'onde totale $\Psi_0(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ peut se décomposer sous la forme d'une combinaison linéaire de produits de fonctions d'onde électroniques et nucléaires orthonormées :

$$\Psi_0(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \sum_{j=1}^N \Psi_{ej}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \Psi_{Nj}(\mathbf{R}) \quad (3.24)$$

avec j l'indice désignant un état électronique $\Psi_0(\mathbf{R}, \mathbf{r})$. A cause de la dépendance du terme V_{Ne} en \mathbf{R} , l'hamiltonien électronique $\hat{H}_e(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ dépend paramétriquement des coordonnées nucléaires. Par conséquent, les fonctions d'onde $\Psi_{ej}(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ permettant de décrire les électrons dépendent également paramétriquement des coordonnées nucléaires et sont solutions de l'équation :

$$\hat{H}_e(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \Psi_{ej}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = E_{ej}(\mathbf{R}) \Psi_{ej}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \quad (3.25)$$

Les valeurs propres E_0 de l'équation de Schrödinger électronique sont déterminées en combinant les équations (3.22), (3.24) et (3.26) :

$$\hat{H} \Psi_0(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = (\hat{T}_N(\mathbf{R}) + \hat{H}_e(\mathbf{R}, \mathbf{r})) \Psi_0(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \quad (3.26)$$

En intégrant sur les coordonnées électroniques, on obtient un système d'équations

couplées :

$$\begin{aligned}
\hat{H}\Psi_0(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = & \left(- \sum_A \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + E_{ej}(\mathbf{R}) \right) \Psi_{Nj}(\mathbf{R}) \\
& - \sum_A \frac{1}{2M_A} \sum_l \langle \Psi_{ej}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) | \nabla_A^2 | \Psi_{el}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \rangle \Psi_{Nj}(\mathbf{R}) \\
& - \sum_A \frac{1}{M_A} \sum_l \langle \Psi_{ej}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) | \nabla_A | \Psi_{el}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \rangle \nabla_A \Psi_{Nj}(\mathbf{R})
\end{aligned} \tag{3.27}$$

Ce type d'équation ne peut être résolu directement de manière analytique. On doit donc introduire une autre approximation afin de résoudre numériquement le problème. Dans l'approximation de Born-Oppenheimer, on suppose que les dérivées premières et secondes par rapport aux coordonnées nucléaires peuvent être négligées. La fonction d'onde électronique est normalisée, l'intégrale $\langle \Psi_{ej}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) | \nabla_A | \Psi_{el}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \rangle$ est nulle et le terme de couplage $\langle \Psi_{ej}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) | \nabla_A^2 | \Psi_{el}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \rangle$ étant généralement très faible (approximation adiabatique), il peut être négligé. L'équation (3.27) s'écrit alors :

$$[\hat{T}_N(\mathbf{R}) + E_{ej}(\mathbf{R})]\Psi_{Nj}(\mathbf{R}) = E_0\Psi_{Nj}(\mathbf{R}) \tag{3.28}$$

L'étude d'un système moléculaire se déroule donc en deux étapes : la première étape qui consiste à calculer les solutions $E_{ej}(\mathbf{R})$ de l'équation de Schrödinger électronique afin d'obtenir les surfaces d'énergie potentielle de chaque état électronique j . Ensuite, le problème nucléaire est traité en injectant le potentiel électronique précédemment calculé dans l'équation de Schrödinger.

3.2.2 Méthode de Hartree-Fock

Principe

La méthode de Hartree-Fock [116, 117] permet de résoudre l'équation de Schrödinger électronique en décrivant la fonction d'onde électronique comme un seul déterminant de Slater [118, 119] composé de spin-orbitales mono-électroniques de type α et β correspondant respectivement aux états de spin *up* et *down*. Pour un système à n élec-

trons, la fonction d'onde électronique écrite sous forme d'un déterminant de Slater, est donnée par :

$$\Psi_e = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \cdots & \phi_n(1) \\ \cdots & \vdots & \cdots \\ \phi_1(n) & \cdots & \phi_n(n) \end{vmatrix} \quad (3.29)$$

Cette fonction d'onde est le résultat des produits anti-symétrisés de n fonctions d'onde mono-électroniques orthonormées ϕ_i , elles-mêmes constituées du produit d'une orbitale spatiale et d'une fonction de spin. Cette expression monodéterminantale obéit au principe d'exclusion de Pauli auquel doit satisfaire la fonction d'onde polyélectronique. Elle permet de déterminer l'énergie électronique (E_e) du système donnée par :

$$E_e = \frac{\langle \Psi_e | H_e | \Psi_e \rangle}{\langle \Psi_e | \Psi_e \rangle} \quad (3.30)$$

Pour déterminer un jeu de spin-orbitales afin de construire le déterminant de Slater décrivant au mieux le système étudié, Hartree propose en 1928 de considérer l'hamiltonien électronique comme une somme de plusieurs hamiltoniens mono-électroniques :

$$\hat{H}_e \simeq \sum_{i=1}^n \hat{h}_i = \sum_{i=1}^n \left(-\frac{\Delta_i}{2} + \sum_{A=1}^N -\frac{Z_A}{|R_A - r_i|} + \sum_{j \neq i}^n \frac{1}{r_{ij}} \right) \quad (3.31)$$

Fock réécrira l'hamiltonien mono-électronique de l'équation (3.31) en incluant le principe de Pauli comme un opérateur de Fock donné par :

$$\hat{f}(j) = \hat{h}_j^c + \sum_{i=1}^n [\hat{J}_i(j) - \hat{K}_i(j)] \quad (3.32)$$

où \hat{h}^c , \hat{J} et \hat{K} sont respectivement l'hamiltonien de coeur, l'opérateur coulombien et l'opérateur d'échange d'expressions :

$$\hat{h}_i^c = -\frac{\Delta_i}{2} + \sum_{A=1}^N -\frac{Z_A}{|R_A - r_i|} \quad (3.33)$$

$$\hat{J}_i |\phi_j(2)\rangle = \langle \phi_i(1) | \frac{1}{r_{12}} | \phi_i(1)\rangle |\phi_j(2)\rangle \quad (3.34)$$

$$\hat{K}_i |\phi_j(2)\rangle = \langle \phi_i(1) | \frac{1}{r_{12}} | \phi_j(1)\rangle |\phi_i(2)\rangle \quad (3.35)$$

Il est important de noter que l'opérateur \hat{J} procède à la multiplication d'un élément de matrice avec les mêmes orbitales de part et d'autre de l'opérateur r_{12} tandis que l'opérateur \hat{K} échange les deux fonctions à la droite de l'opérateur r_{12} .

Les équations de Hartree-Fock auxquelles doivent obéir les fonctions ϕ_i permettant de trouver le déterminant de Slater qui minimise l'énergie du système poly-électronique sont données par :

$$\hat{f}\phi_i = \epsilon_i \phi_i \quad (3.36)$$

L'énergie minimisée tendra vers la limite Hartree-Fock E_{HF} , qui est supérieure à l'énergie totale E_0 de l'état fondamental. Cette énergie est donnée par :

$$E_{HF} = \sum_{i=1}^n \epsilon_i - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{i \neq j}^n \underbrace{\left(\langle \phi_i(1)\phi_j(2) | \frac{1}{r_{12}} | \phi_i(1)\phi_j(2)\rangle - \langle \phi_i(1)\phi_j(2) | \frac{1}{r_{12}} | \phi_j(1)\phi_i(2)\rangle \right)}_{\langle ij||ij\rangle - \langle ij||ji\rangle} \quad (3.37)$$

Bien que la méthode de Hartree-Fock présente l'avantage de faire intervenir des opérateurs mono-électroniques, les opérateurs \hat{J} et \hat{K} quant à eux bi-électroniques, requièrent la connaissance préalable des spin-orbitales ϕ_i associées à chaque électron et que cette méthode est censée fournir. La résolution d'un tel problème doit donc passer par une méthode itérative dite du champ auto-cohérent désignée le plus souvent par *Self Consistent Field* (SCF) où des fonctions d'essai ϕ'_i sont générées au début du calcul utilisé pour déterminer le potentiel de Hartree-Fock à un seuil numérique défini ; puis sont itérativement ajustées jusqu'à la convergence vers la valeur E_{HF} .

Les fonctions d'ondes ϕ_i sont écrites comme **combinaisons linéaires d'orbitales atomiques (LCAO)** non orthogonales χ_m . Pour une base atomique de taille M, l'équation

(3.36) peut se mettre sous la forme :

$$\hat{f}|\phi_i\rangle = \hat{f} \sum_{m=1}^M c_{im} |\chi_m\rangle = \epsilon_i \sum_{m=1}^M c_{im} |\chi_m\rangle \quad (3.38)$$

En multipliant l'équation (3.38) par $\langle \chi_p |$, Roothaan [120] obtient le système d'équation matriciel :

$$\hat{F}\hat{C} = \hat{S}\hat{C}\hat{E} \quad (3.39)$$

où \hat{C} est la matrice des coefficients c_{im} , \hat{S} est la matrice de recouvrement des OA non orthogonales et \hat{E} la matrice diagonale des énergies ϵ_i . Les éléments de matrice de l'opérateur f dans la base d'OA s'expriment par :

$$\hat{f}_{pq} = \langle \chi_p | f | \phi_i \rangle = h_{pq}^c + \sum_{r=1}^M \sum_{s=1}^M P_{rs} [\langle pq | rs \rangle - \langle ps | rq \rangle] \quad (3.40)$$

P_{rs} , h_{pq}^c et $\langle pq | rs \rangle$ représentent respectivement les éléments de la matrice densité, les intégrales mono-électroniques et les intégrales bi-électroniques dont les expressions sont :

$$P_{rs} = \sum_{a=1}^n c_{ra} c_{sa}^* \quad (3.41)$$

$$h_{pq}^c = \langle \chi_p | h^c | \chi_q \rangle \quad (3.42)$$

$$\langle pq | rs \rangle = \langle \chi_p \chi_q | \frac{1}{r_{12}} | \chi_r \chi_s \rangle \quad (3.43)$$

Les intégrales des équations (3.42) et (3.43) sont des éléments fixes, évalués une fois la base choisie au début du calcul. Dans la pratique, on cherchera donc à optimiser uniquement par la méthode variationnelle les c_{im} de manière à minimiser l'énergie totale. Cette minimisation se faisant avec la contrainte d'orthonormalisation des OM

contrairement aux OA :

$$\langle \phi_i | \phi_j \rangle = \sum_{r=1}^M \sum_{s=1}^M c_{ri} c_{sj}^* S_{rs} = \delta_{ij} \quad (3.44)$$

Pour cette raison la résolution de l'équation de Roothaan (3.39) passe par la méthode des multiplicateurs de Lagrange [121].

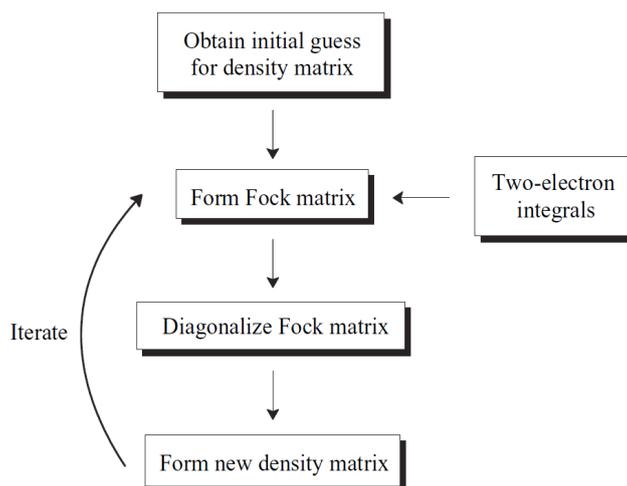


FIGURE 3.4 – Illustration de la procédure itérative SCF. Figure reprise de [112].

On constate à ce stade qu'une grande part du coût numérique des calculs se situe dans l'évaluation des intégrales permettant la construction du Hamiltonien de Fock de l'équation (3.32). Ce coût peut considérablement être réduit en ayant recours, du moins partiellement, à une paramétrisation empirique de manière à reproduire les résultats expérimentaux. Ces dernières techniques sont connues sous le nom de méthodes semi-empiriques. Parmi ces méthodes on peut citer AM1 [122, 123] et PM3 [123, 124] ... On oppose à ces méthodes semi-empiriques les méthodes *ab initio* qui consistent à effectuer des calculs sans hypothèse sur les valeurs des paramètres.

La méthode Hartree-Fock-Roothaan constitue ainsi une méthode puissante permettant d'approcher avec une précision acceptable, la limite HF (E_{HF}) à condition d'avoir une base d'**orbitales moléculaires (MO)** suffisamment grande ($M \rightarrow \infty$). Puisque d'une part, en approximant la fonction d'onde d'essai à un seul déterminant de Slater, la répulsion électron-électron n'est comptabilisée que de façon moyenne par la méthode

HF (approximation du champ moyen) et que d'autre part, la limite HF (E_{HF}), comme nous l'avons vu précédemment ne représente que la limite supérieure de l'énergie de l'état fondamental, l'énergie totale exacte peut s'écrire :

$$E_0 = E_{HF} + E_{corr} + E_{rel} \quad (3.45)$$

où E_{corr} et E_{rel} sont deux termes correctif négatifs. Le premier correspond à la correction de l'énergie de corrélation électronique non prise en compte par l'approximation de HF qui représente la fonction d'onde du système électronique comme un seul déterminant de Slater. Le second terme quant à lui provient du fait que le hamiltonien non relativiste \hat{H}_e de l'équation (3.26) est une approximation du hamiltonien exact. Même si l'énergie de corrélation électronique ne représente que 1% de l'énergie électronique du système, il est important de la prendre en compte pour l'étude des réactions chimiques ; contrairement à la correction relativiste (E_{rel}) dont l'erreur tend à rester relativement constante d'un système à l'autre (sauf pour les atomes très lourds), ce qui limite son impact sur les résultats finaux et donne la possibilité d'être négligée lors de l'utilisation de la méthode HF.

Afin de dépasser la limite HF et de prendre en compte les effets de corrélation électronique, plusieurs méthodes ont été mises au point . Ces méthodes sont qualifiées de méthodes post-Hartree-Fock et permettent de gagner en précision.

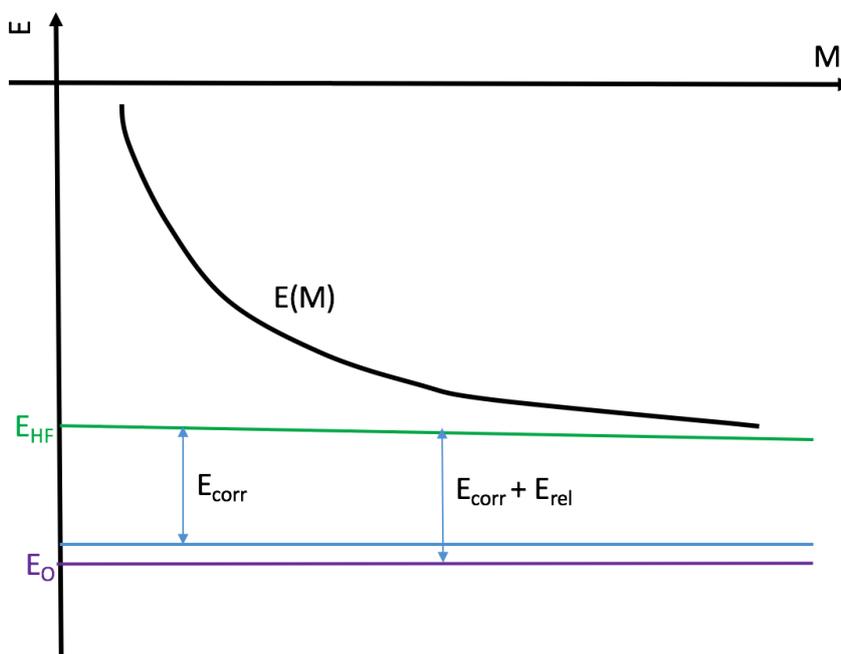


FIGURE 3.5 – Schéma des approximations successives de la méthode de Hartree-Fock sur les énergies électroniques, avec E_{HF} la limite HF, E_{corr} l'énergie de corrélation, E_{rel} la correction relativiste, E_0 l'énergie de l'état fondamental et $E(M)$ la valeur obtenue par itérations successives de la méthode de Hartree-Fock-Roothaan avec une base de fonction de taille M . Il faut noter que les valeurs E_{corr} et E_{rel} ont été volontairement surestimées afin de rendre le schéma plus lisible.

Traitement du spin

La méthode HF peut se diviser en plusieurs variantes pour ce qui concerne le traitement du spin. De nombreux systèmes moléculaires ont la particularité d'être à couches fermées, c'est-à-dire possèdent un nombre pair d'électrons tous appariés, permettant de construire un schéma dit *Restricted Hartree-Fock* (RHF), où la partie spatiale des spin-orbitales ne dépend pas du spin de l'électron qui l'occupe. Ainsi, deux spin-orbitales ϕ_α et ϕ_β sont construites de manière à partager la même fonction spatiale ϕ , associée respectivement à une fonction de spin α et β , correspondant à un spin haut (*spin up*) ($m_s = +\frac{1}{2}$) et un spin bas (*spin down*) ($m_s = -\frac{1}{2}$). Les fonctions d'onde polyélectroniques obtenues avec ce schéma sont états propres de l'opérateur \hat{S}^2 avec la valeur propre $\hbar^2 S(S+1)$, où S est le spin total du système.

Cette restriction fausse le traitement de systèmes à couches ouvertes, où tous les électrons ne sont pas appariés. Dans ce cas, on peut représenter chaque électron indépendamment en permettant aux fonctions d'onde α et β d'avoir chacune sa partie spatiale propre. Ce schéma, dit *Unrestricted Hartree-Fock* (UHF) [125], est plus gourmand en ressources de calcul que le schéma RHF suite au doublement du nombre d'orbitales spatiales, et présente un inconvénient supplémentaire qui est de donner des fonctions d'onde Φ qui ne sont pas états propres de l'opérateur \hat{S}^2 . Ainsi, plus la valeur de $\langle \hat{S}^2 \rangle$ s'éloigne des valeurs propres des états de multiplicité de spin singulet ($S = 0$), doublet ($S = \frac{1}{2}$), triplet ($S = 1$), etc., plus la fonction d'onde UHF est contaminée par des états de spin de multiplicité supérieure. Cette contamination de spin conduit par ailleurs à un abaissement artificiel des énergies calculées.

Le schéma *Restricted Open-shell Hartree-Fock* (ROHF) [120] a été mis au point pour contourner ce problème. Il consiste à utiliser des orbitales spatiales doublement occupées partout sauf pour les électrons non appariés. Plus complexe du point de vue algorithmique, cette méthode est moins populaire que le schéma UHF. Tous les systèmes à couches ouvertes traités dans ce manuscrit ont été traités dans le formalisme UHF sauf mention contraire.

3.2.3 Méthodes post-Hartree-Fock

Dans la partie précédente, nous avons vu que les méthodes HF donnent des énergies supérieures à l'énergie réelle pour un système multi-électronique. Les méthodes post-Hartree-Fock permettent donc d'améliorer la description ou le calcul de l'énergie d'un système en traitant les effets de corrélation qui ne sont pas pris en compte dans une approche de type HF. Elles peuvent être regroupées en plusieurs catégories parmi lesquelles nous pouvons citer les méthodes perturbatives et les méthodes multi-configurationnelles.

Méthodes de Møller-Plesset

L'approche **Møller-Plesset (MP)** permet le traitement de la corrélation électronique par la théorie des perturbations. L'idée de base de cette approche est que si l'on sait traiter un système simple (système idéalisé), le système complexe (système réel), s'il n'est pas trop différent, peut mathématiquement être traité en perturbant la version simple du système. Cette approche particulière du traitement de la corrélation électronique fut décrite par Møller et Plesset dès 1934 [126, 127, 128]. Selon le niveau de traitement électronique, on distingue les méthodes MP0, MP1, MP2, ... Le traitement à l'ordre zéro (MP0) donne la somme des énergies des orbitales occupées. Le terme de premier ordre (MP1) corrige l'énergie MP0 et donne l'énergie Hartree-Fock. Le terme du second ordre (MP2) est le premier niveau de traitement de la corrélation électronique considéré dans la théorie Møller-Plesset [126]. Le hamiltonien de la théorie Møller-Plesset peut se décomposer en deux termes :

$$\begin{cases} H = H_0 + \lambda.V \\ H_0|\Psi_i^0\rangle = E_i^0|\Psi_i^0\rangle \quad i = 1, 2, \dots, \infty \end{cases} \quad (3.46)$$

H_0 est hamiltonien non perturbé des fonctions propres Ψ_i^0 connues et dont les valeurs propres E_i^0 ne sont pas très éloignées de la solution recherchée des valeurs propres de H . $\lambda.V$ est un terme perturbatif supposé « petit » devant H_0 . La taille de la perturbation est déterminée par le paramètre λ . L'énergie totale corrigée par la théorie Møller-Plesset à l'ordre 2 est donnée par :

$$E_{MP2} = E_{HF} + \sum_{i < j, r < s} \frac{|\langle ij || rs \rangle|^2}{\epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_r - \epsilon_s} \quad (3.47)$$

Les deux termes de l'équation représentent respectivement l'énergie de HF et la correction Møller-Plesset à l'ordre 2. L'énergie HF constitue elle-même la somme des énergies MP0 et MP1. Les indices i et j représentent les orbitales occupées alors que les indices r et s représentent les orbitales virtuelles (inoccupées) dans la fonction d'onde Ψ_{HF} .

L'augmentation de l'ordre de la perturbation permet en principe d'améliorer le traitement de la corrélation électronique et donc de raffiner l'énergie totale du système. Cependant, cet accroissement a l'inconvénient de non seulement augmenter de façon drastique le coût numérique (proportionnel à M^9 où M est la taille du système/base pour une perturbation à l'ordre 6), mais également ne permet pas toujours de faire converger l'énergie vers une valeur supérieure ou inférieure à la valeur de l'énergie exacte (voir Fig. 3.6). Ceci illustre le caractère non variationnel de la méthode Møller-Plesset. A cause du coût numérique, on se limite le plus souvent la perturbation à l'ordre 2.

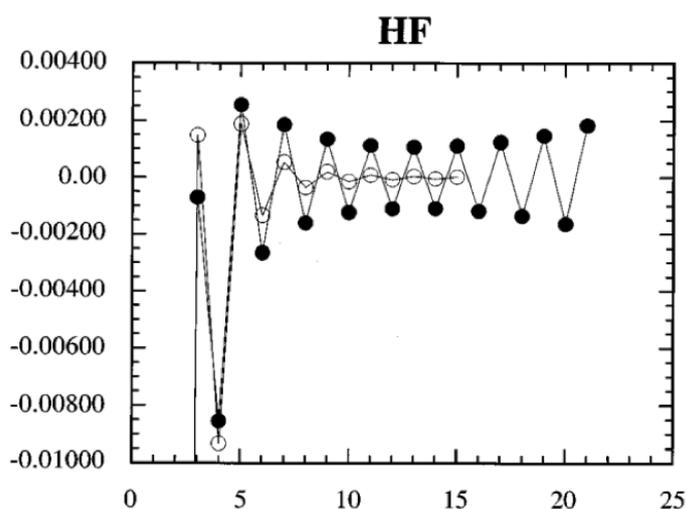


FIGURE 3.6 – Illustration de la contribution à l'énergie de corrélation Møller-Plesset en fonction de l'ordre de perturbation : cas de la molécule H-F avec les bases cc-pVTZ-(f/d) (points blancs) et aug-cc-pVDZ (points noir) [129, 130].

Méthodes d'Interaction de Configurations

Les méthodes d'**Interaction de Configurations (CI)** permettent d'améliorer la description de la corrélation électronique mal décrite par les méthodes HF basées sur une fonction d'onde mono-déterminante. Ces méthodes sont basées sur l'utilisation d'une fonction d'onde contenant plusieurs déterminants construite à partir d'une fonction d'onde de départ qui n'est rien d'autre que la fonction d'onde HF. De manière

générale, la fonction d'onde d'une telle méthode s'écrit :

$$\Psi = a_0\Psi_{HF} + \sum_{i \neq 0} a_i\Psi_i \quad (3.48)$$

Le paramètre a_0 est souvent proche de 1 et Ψ représente la fonction d'onde multi-configurationnelle. Suivant la manière de calculer les coefficients a_i de pondération des Ψ_i , on dispose de plusieurs méthodes multi-configurationnelles parmi lesquelles l'Interaction de Configuration qui fait l'objet de cette partie, les méthodes d'Espace Actif Complet (CASSCF),...

La méthode CI [131, 132] est une méthode purement basée sur le principe variationnel. Elle permet de décrire de façon complète la corrélation électronique. La fonction d'onde de cette méthode est écrite comme une combinaison linéaire de plusieurs déterminants de Slater et les coefficients de pondération sont obtenus en minimisant l'énergie. Son expression est donnée par :

$$\Psi_{CISD} = a_0\Psi_{HF} + \sum_{ia} a_i^a\Psi_i^a + \sum_{ijab} a_{ij}^{ab}\Psi_{ij}^{ab} = a_0\Psi_{HF} + \sum_S a_S\Psi_S + \sum_D a_D\Psi_D \quad (3.49)$$

où Ψ_{HF} est la configuration de HF, Ψ_S et Ψ_D les configurations respectives des excitations simples et doubles.

Les électrons des orbitales occupées i et j sont excités dans les orbitales vacantes a et b . Les orbitales moléculaires utilisées comme référence pour la construction des déterminants de Slater excités proviennent du calcul HF. Il est possible lors d'un calcul CI de ne considérer que les excitations simples CIS (*Configuration Interaction Simple* en anglais) ou les excitations doubles CID (*Conguration Interaction Doubles* en anglais) ou alors de considérer à la fois les excitations simples et doubles CISD (*Configuration Interaction Simple and Doubles* en anglais).

Il est vrai que cette méthode nous permet une description meilleure et performante de la corrélation électronique et donc permet de raffiner l'énergie totale du système. Mais ceci a un prix qui se paye sur les ressources informatiques conséquentes à dé-

ployer. Son utilisation est donc limitée à des systèmes de très petites tailles en raison du nombre impressionnant de déterminants qu'elle génère (lors de la promotion des électrons vers les orbitales vacantes) et quelle que soit la petitesse de la molécule étudiée. Ces dernières années, les méthodes multi-configurationnelles approchées du type MCSCF (dont nous ne parlerons pas dans ce travail) ont été développées de façon à réduire le nombre de déterminants entrant en jeu.

Méthodes Coupled Cluster

La méthode **Coupled Cluster (CC)** est l'une des méthodes les plus utilisées de nos jours pour le traitement de la corrélation électronique. Cette approche se comporte à la fois comme les approches MP et CI. D'une part, comme les calculs MP où le coût d'un calcul dépend de la taille du système [133], les calculs CC ont un coût numérique dépendant aussi de la taille du système et d'autre part, comme dans les méthodes CI, la fonction corrélée est exprimée comme une somme des déterminants de l'état fondamental.

L'idée de base de cette méthode est d'exprimer la fonction d'onde corrélée Ψ comme une somme de déterminants où la série d'opérateurs $\hat{T}_1, \hat{T}_2, \dots$ multiplie la fonction d'onde de HF. On peut donc écrire :

$$\Psi = \left(1 + \hat{T} + \frac{\hat{T}^2}{2!} + \frac{\hat{T}^3}{3!} + \dots \right) \Psi_{HF} = e^{\hat{T}} \Psi_{HF} \quad (3.50)$$

où $\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \dots$. Les opérateurs $\hat{T}_1, \hat{T}_2, \dots$ sont des opérateurs excitations dont l'effet est la promotion des électrons dans les spin-orbitales virtuelles. Suivant le nombre d'opérateurs inclus dans la sommation de \hat{T} , l'on obtient les méthodes de Clusters couplés Double excitation CCD (*Coupled Cluster Doubles*) ou à excitation simple et double CCSD (*Coupled Cluster Singles and Doubles*) et simple, double et triple excitations

CCSDT (*Coupled Cluster Singles, Doubles and Triples*). Ainsi on peut écrire :

$$\begin{cases} \hat{T}_{CCD} = e^{\hat{T}_2}\Psi_{HF} \\ \hat{T}_{CCSD} = e^{(\hat{T}_1+\hat{T}_2)}\Psi_{HF} \\ \hat{T}_{CCSD(T)} = e^{(\hat{T}_1+\hat{T}_2+\hat{T}_3)}\Psi_{HF} \end{cases} \quad (3.51)$$

Dans la pratique, au lieu d'effectuer un CCSDT qui est très gourmand en ressources informatiques, il est d'usage d'effectuer plutôt un calcul CCSD(T) dans lequel la contribution de l'excitation triple est approchée par une perturbation.

3.2.4 Théorie de la Fonctionnelle de la densité

Comme nous l'avons vu précédemment, l'étude détaillée et précise des propriétés d'un système moléculaire requiert la prise en compte des effets de corrélation électronique. Les méthodes post-Hartree-Fock permettent de prendre en compte ces effets mais génèrent le plus souvent un coût de calcul assez important, limitant ainsi la taille des systèmes pouvant être étudiés avec précision. Au lieu de chercher à trouver la fonction d'onde du système Ψ , les méthodes basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité encore appelée en Anglais *Density Functional Theory* [134, 135] permettent d'exprimer l'énergie totale comme une fonctionnelle de la densité électronique ρ du système. Ainsi, la méthode DFT permet de résoudre l'équation de Schrödinger en ne faisant intervenir que l'observable ρ définie dans l'espace physique à 3 dimensions, se substituant alors à l'espace de dimension à $3n$ variables (où n représente le nombre d'électrons) dans lequel est défini la fonction d'onde HF.

Un des gros intérêts de la DFT est qu'elle permet non seulement de réduire considérablement le coût des calculs, et par conséquent également d'étudier des systèmes moléculaires de taille assez importante.

La densité électronique

Les électrons sont définis comme des particules indissociables et indiscernables c'est-à-dire, un électron ne peut être localisé en tant que particule individuelle [134,

136, 137, 138]. Cependant, sa probabilité de présence dans un élément de volume donnée peut être estimée. Cette probabilité correspond à la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$. Si on considère l'aspect collectif des électrons (nuage électronique), cette densité permet de connaître les régions de l'espace où les électrons séjournent le plus souvent.

La densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ est une grandeur positive et ne dépendant que des 3 coordonnées (x,y,z) . Elle est nulle à l'infini et égale au nombre total n d'électrons lorsqu'on intègre sur tout l'espace.

$$\begin{cases} \rho(\mathbf{r} \rightarrow \infty) = 0 \\ \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = n \end{cases} \quad (3.52)$$

$\rho(\mathbf{r})$ est donc la probabilité de trouver un électron dans un volume élémentaire $d\mathbf{r}$. L'équation (3.52) montre qu'il est possible de déterminer $\rho(\mathbf{r})$; ainsi, contrairement à la fonction d'onde Ψ , $\rho(\mathbf{r})$ est une observable. De plus, $\rho(\mathbf{r})$ semble contenir l'ensemble des informations nécessaires à la détermination complète des propriétés d'un système moléculaire. L'ensemble de ces arguments a conduit à plusieurs tentatives de mise en place d'un formalisme quantique basées sur la densité électronique. Mais c'est à Hohenberg et Kohn que nous devons la proposition basée sur un formalisme mathématique exact énoncé en deux théorèmes.

Théorèmes et équations de Hohenberg-Kohn

La DFT trouve ses origines dans le modèle de Thomas-Fermi [139] développé à la fin des années 1920. Mais ce n'est qu'au milieu des années 1960 que Hohenberg [140] d'une part et Kohn et Kohn et Sham [141] d'autre part permettent d'établir un formalisme exact basé sur deux théorèmes :

Le premier théorème ou théorème de l'existence stipule que toutes les propriétés de l'état fondamental d'un système moléculaire sont complètement déterminées par la densité électronique de l'état fondamental $\rho_0(x, y, z)$. En d'autres termes, si on connaît la densité $\rho_0(x, y, z)$, on pourrait en principe déterminer n'importe quelle propriété de

l'état fondamental de la molécule comme l'énergie de l'état fondamental par exemple :

$$\begin{cases} \rho_0(x, y, z) \iff E_0 \\ E_0 = F[\rho_0] = E[\rho_0] \end{cases} \quad (3.53)$$

Ce théorème est d'autant plus important qu'il assure qu'il y a un moyen de calculer les propriétés de l'état fondamental d'une molécule à partir de la densité électronique $\rho_0(x, y, z)$. Ainsi, on peut déduire que la connaissance même approximative de la densité électronique de l'état fondamental nous donnerait au moins des résultats approximatifs de la propriété calculée. L'énergie peut alors s'écrire :

$$E[\rho] = \underbrace{\hat{T}[\rho]}_{\hat{F}_{KS}[\rho]} + \underbrace{\hat{V}_{ee}[\rho]}_{\int \rho(\mathbf{r})v_{ext}(\mathbf{r})d\mathbf{r}} + \hat{V}_{Ne}[\rho] \quad (3.54)$$

$\hat{F}_{KS}[\rho]$ est un terme indépendant du potentiel extérieur v_{ext} et constitue donc la fonctionnelle universelle de la densité $\rho(\mathbf{r})$. Le terme $\hat{T}[\rho]$ représente l'énergie cinétique des électrons et $\hat{V}_{Ne}[\rho]$ exprime l'interaction attractive électron-noyaux. Le potentiel $\hat{V}_{ee}[\rho]$ peut être décomposé sous la forme d'une somme d'un terme de répulsion coulombien $\hat{J}[\rho]$ et un terme d'échange-corrélation.

Le second théorème ou principe variationnel [142] est analogue au principe variationnel de la fonction d'onde et stipule que toute densité électronique d'essai $\rho'(\mathbf{r})$ donnerait une énergie supérieure (ou égale, si c'est exactement la vraie densité ρ_0 de l'état fondamental) à l'énergie de l'état fondamental. Dans les calculs DFT, l'énergie électronique obtenue à partir de la densité d'essai $\rho'(\mathbf{r})$ est celle des électrons en mouvement dans un potentiel nucléaire dû au noyaux. Ce potentiel nucléaire est encore appelé *potentiel externe* du fait qu'on s'intéresse aux électrons, les noyaux étant donc vus comme externes au système. Ce potentiel est noté v_{ext} et l'énergie électronique $E_v = E_v[\rho_0]$. Ce second théorème se traduit par :

$$E_v[\rho'] \geq E_v[\rho_0] \quad (3.55)$$

Les théorèmes de **Kohn-Sham (KS)** montrent qu'il est possible de calculer l'énergie

de l'état fondamental mais si et seulement si on connaît précisément la densité électronique $\rho_0(x, y, z)$ et la vraie fonctionnelle d'énergie. Malheureusement, il est impossible d'avoir a priori une densité électronique précise, et une fonctionnelle d'énergie correcte. C'est là le problème clé de la DFT.

Pour apporter une solution pratique à ce problème, Kohn et Sham proposent une théorie soutenue par deux idées de base qui sont : (1) Séparer l'énergie du système en deux termes, un premier correspondant à un système fictif où les électrons n'interagissent pas entre eux, et une correction appelée énergie d'échange-corrélation E_{xc} . L'intérêt d'une telle séparation vient du fait que le premier terme, majoritaire, peut être déterminé exactement. Seule la fonctionnelle d'échange-corrélation nécessite donc l'introduction d'un modèle, ce qui rend l'approche DFT beaucoup plus précise car une erreur sur le terme d'échange-corrélation n'introduira pas une si grande erreur sur l'énergie totale du système. (2) Utiliser une densité électronique d'essai dans les équations de KS comme densité électronique de départ. Cette densité électronique initiale sera ensuite utilisée pour raffiner de façon itérative les orbitales de KS et l'énergie (de façon analogue à celles utilisées dans la procédure SCF de la méthode HF). Les orbitales finales de KS encore appelées *orbital-free* sont utilisées pour calculer une densité électronique qui en retour sert à calculer l'énergie. L'inconvénient est que cela nécessite la réintroduction des orbitales dans les équations, et donc les $3n$ degrés de liberté spatiaux. Il est aussi important de noter que l'introduction de ces fonctionnelles analytiques non exactes influe négativement sur les calculs DFT.

Pour un système à n électrons sans interaction et soumis à un potentiel effectif $\hat{v}_{eff}(r)$, chaque électron est décrit par une fonction d'onde mono-électronique vérifiant :

$$\hat{h}_{KS}\phi_i = \left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + \hat{v}_{eff}(r) \right] \phi_i = \epsilon_i\phi_i \quad (3.56)$$

où les ϕ_i sont les orbitales moléculaires de Kohn-Sham différentes des orbitales moléculaires de HF présentées plus haut.

La détermination des n valeurs propres les plus basses des hamiltoniens mono-électroniques de l'équation (3.56) permet de construire la fonction d'onde poly-électronique

de l'état fondamental du système :

$$\Psi^{KS} = \frac{1}{\sqrt{n!}} \det|\phi_1\phi_2\dots\phi_n| \quad (3.57)$$

ainsi que la densité électronique du système :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^n n |\phi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (3.58)$$

L'énergie cinétique de ce système est donnée par :

$$T_{KS}[\rho] = \langle \Psi^{KS} | \sum_{i=1}^n \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2\right) | \Psi_{KS} \rangle = \sum_{i=1}^n \langle \phi_i | -\frac{1}{2} \nabla_i^2 | \phi_i \rangle \quad (3.59)$$

Si on se réfère à l'équation (3.54), on peut exprimer la fonctionnelle de Kohn-Sham comme suit :

$$\hat{E}_{KS}[\rho] = \hat{T}_{KS}[\rho] + \hat{J}[\rho] + \hat{E}_{xc}[\rho] \quad (3.60)$$

où $\hat{E}_{xc}[\rho] = \hat{T}[\rho] - \hat{T}_{KS}[\rho] + \hat{V}_{ee}[\rho] - \hat{J}[\rho]$ est l'énergie d'échange-corrélation.

Toujours d'après l'équation (3.54), l'énergie de l'état fondamental est :

$$E[\rho] = \hat{T}_{KS}[\rho] + \hat{J}[\rho] + \hat{E}_{xc}[\rho] + \int \rho(\mathbf{r}) v_{ext}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (3.61)$$

Bien que cette approche permette de rendre compte de l'énergie de corrélation non prise en compte dans le schéma de HF traditionnel, l'inconvénient est que la valeur limite DFT ne peut pas être située par rapport à l'énergie exacte E_0 et dépend fortement de la fonctionnelle d'échange-corrélation choisie. Ainsi la difficulté de la DFT réside dans l'évaluation de l'énergie d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho]$.

Fonctionnelles d'échange-corrélation

Au vu de ce qui précède, le schéma KS de la DFT nécessite donc la définition d'une fonctionnelle d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho]$ dont l'expression exacte n'est connue que pour un gaz d'électrons libres telle que décrit dans le modèle de Thoma-Fermi. Cette

dernière ne disposant d'aucune expression exacte, de nombreux modèles ont vu le jour au fil des années pour tenter de donner une forme approchée de solution capable de reproduire au mieux certains résultats, issus de calculs de plus haut niveau utilisant les schémas HF et post-HF.

L'approximation de la densité locale ou *Local Density Approximation* (LDA) en Anglais est la plus simple. L'énergie d'échange-corrélation est évaluée comme pour un gaz uniforme d'électrons de densité ρ . Celle-ci est décrite comme :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r})\epsilon_{xc}(\rho)dr \quad (3.62)$$

Cette énergie peut être décomposée en une contribution d'échange $E_x^{LDA}[\rho]$ et de corrélation $E_c^{LDA}[\rho]$:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = E_x^{LDA}[\rho] + E_c^{LDA}[\rho] \quad (3.63)$$

avec $E_x^{LDA}(\rho) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\rho(r)\right)^{\frac{1}{3}}$. Les calculs Monte-Carlo quantiques de Ceperley et Alder [143] ont par ailleurs permis d'obtenir des valeurs précises de $E_c^{LDA}(\rho)$. Une forme analytique de $E_c^{LDA}[\rho]$ a finalement été obtenue par interpolation de ces valeurs par Vosko, Wilk et Nusair (VWN) [144] et par Perdew et Zunger [145]. La plus grande source d'erreur en LDA provient du calcul de l'énergie d'échange. L'énergie de corrélation est quand à elle surestimée, mais dès lors qu'elle ne contribue que faiblement à l'énergie totale, l'erreur est petite. La densité électronique étant considérée ici comme localement uniforme, les systèmes pour lesquels la densité varie brusquement ne peuvent donc être décrits correctement par cette approximation.

L'approximation du gradient généralisé ou *Generalized Gradient Approximation* (GGA) qui prend en compte le gradient de la densité électronique $\nabla\rho(r)$ permettrait par exemple de palier au problème de surestimation par la LDA des énergies de liaison. Elle permet également de rendre compte de la non homogénéité de la densité électronique :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int f(\rho_\alpha, \rho_\beta, \nabla\rho_\alpha, \nabla\rho_\beta) \quad (3.64)$$

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = E_x^{GGA}[\rho, \nabla\rho] + E_c^{GGA}[\rho, \nabla\rho] \quad (3.65)$$

Beaucoup d'expressions des termes d'échange et de corrélation ont été proposées. En principe, il est possible de les conjuguer à volonté mais, en pratique, seules quelques combinaisons sont utilisées. La fonctionnelle PBE [146] pour Perdew-Burke-Ernzerhof, en est le représentant le plus populaire grâce à ses bons résultats pour une large gamme de systèmes et sa construction qui ne fait intervenir que des paramètres empiriques. Pour mieux décrire les interactions à plus longue distance et permettre un traitement plus fin de la corrélation, des améliorations de GGA ont été proposées : il s'agit des méta-GGA et des hyper-GGA. Ces types de fonctionnelles ont la particularité d'être entièrement locales et de comporter des erreurs d'auto-interaction de l'électron avec lui même.

Les fonctionnelles hybrides ont été développées afin de pallier aux déficiences de la GGA. Il a été proposé d'introduire dans les fonctionnelles GGA une fraction d'énergie d'échange exacte tirée de la méthode HF [116, 147]. Ces fonctionnelles hybrides sont devenues très courantes en chimie théorique grâce à leurs meilleurs résultats dans le calcul de certaines propriétés chimiques. La fraction d'échange exacte introduite est très souvent déterminée par un ajustement empirique effectué afin d'améliorer la précision sur une gamme de propriétés et de systèmes spécifiques. Ainsi, elles ont une origine semi-empirique. On compte parmi les fonctionnelles les plus utilisées et les plus populaires, la B3LYP [147, 148] et la M06-2X [149, 150].

Plus récemment, une nouvelle génération de fonctionnelles hybrides performantes même sur une vaste gamme de systèmes ont vu le jour, parmi elle, la M06-2X connue pour son efficacité en thermochimie [150]. Elle se construit à partir de l'énergie d'échange-corrélation générale des fonctionnelles hybrides donnée par :

$$E_{xc}^{hyb}[\rho] = \frac{X}{100} E_X^{HF} + \left(1 - \frac{X}{100}\right) E_X^{DFT} + E_C^{DFT} \quad (3.66)$$

où E_X^{HF} est l'énergie d'échange non-locale de Hartree-Fock, X est le pourcentage de l'échange Hartree-Fock dans la fonctionnelle hybride, E_X^{DFT} est l'énergie d'échange

locale DFT, et E_C^{DFT} est l'énergie locale de corrélation DFT. $X=24$ pour la famille de fonctionnelle M06 et particulièrement pour la fonctionnelle M06-2X, $X=54$.

La B3LYP est devenue populaire grâce à ses bons résultats en chimie organique. Elle se construit grâce à la formule suivante :

$$E_{xc}^{B3LYP}[\rho] = aE_x^{HF} + (1 - a)E_x^{LSDA} + b\Delta E_x^{B88} + cE_x^{LYP} + (1 - c)E_c^{LSDA} \quad (3.67)$$

où LSDA désigne une fonctionnelle du type LDA (pour les couches ouvertes) prenant en compte les effets de polarisation de spin, LYP de type de GGA, et ΔE_x^{B88} une correction de type GGA appliquée à l'énergie d'échange. Les paramètres qui régissent ce mélange valent $a = 0.2$, $b = 0.72$ et $c = 0.81$. La fonctionnelle PBE0 [151] est quant à elle une version hybride de la PBE possédant 25% d'échange exact, fraction déterminée par des arguments non-empiriques.

Succès et limites de la DFT

La DFT permet souvent d'obtenir, à plus faible coût, des résultats d'une précision proche de celle obtenue avec des calculs post-Hatree-Fock. De plus, elle peut être utilisée pour étudier des systèmes relativement gros, contenant jusqu'à plusieurs centaines d'électrons, que les calculs post-Hatree-Fock ne peuvent pas traiter. Ceci explique bien pourquoi la DFT est très utilisée pour étudier les propriétés des systèmes moléculaires même biologiques [152].

Les nombreux travaux effectués ces dernières années montrent que les calculs DFT donnent de bons résultats sur des systèmes divers (métalliques, ioniques, organométalliques, ..) pour de nombreuses propriétés (les structures moléculaires, les fréquences de vibrations, ...) [135]. Toutefois, ces méthodes souffrent encore de plusieurs défauts. Et par ailleurs, on ne comprend pas toujours les bons ou les mauvais résultats de la DFT sur certains systèmes. C'est le cas par exemple de la fonctionnelle B3LYP connue pour son efficacité à trouver de bonnes structures moléculaires qui ne parvient pas à déterminer la géométrie de l'état de transition lors de l'abstraction de l'atome d'hydro-

gène du groupement carboxyle (COOH) par l'atome de chlore sur un acide gras (nous y reviendrons dans le chapitre suivant). En outre, il n'existe aucun véritable critère de choix univoque d'une fonctionnelle par rapport à une autre. De plus, il est difficile de trouver des critères permettant d'améliorer une fonctionnelle donnée. Même l'augmentation de la taille de la base ne garantit pas l'amélioration des résultats. Ce qui rend parfois l'utilisation de la DFT délicate.

3.2.5 Bases d'orbitales atomiques

Dans un système moléculaire, les électrons sont décrits par des orbitales moléculaires, représentées par une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (approximation LCAO). Le choix d'une base d'orbitales atomiques est déterminant pour un calcul de structure électronique. Il doit prendre en compte à la fois la nature et l'étendue des fonctions analytiques utilisées pour représenter les orbitales atomiques. Deux types de fonctions permettent d'exprimer les orbitales atomiques : les fonctions de base de Slater, **Slater Type Orbital (STO)** et les fonctions gaussiennes, **Gaussian Type Orbital (GTO)**.

De façon générale, une STO est représentée par l'expression suivante :

$$\phi_{n,l,m,\zeta}(r, \theta, \psi) = NY_l^m(\theta, \psi)r^{n-1}e^{-\zeta r} \quad (3.68)$$

où n , l et m sont des nombres quantiques associés à l'orbitale atomique. N est un facteur de normalisation, Y est une harmonique sphérique et ζ est une constante liée à la charge effective du noyau.

Les fonctions de Slater ont un bon comportement que ce soit à très courte ou à longue distance. Elles permettent de reproduire le plus fidèlement possible la forme réelle des orbitales spatiales. Mais elles sont très peu utilisées en raison de la complexité des calculs des intégrales J et K . La meilleure alternative est de représenter les orbitales atomiques par des fonctions gaussiennes dont la forme générale est donnée par :

$$\phi_{n,l,m,\zeta}(r, \theta, \psi) = NY_l^m(\theta, \psi)r^{2n-2}e^{-\alpha r^2} \quad (3.69)$$

Ces dernières bien qu'ayant l'avantage de faciliter le coût numérique, représentent la fonction d'onde de manière peu précise (leurs dérivées sont nulles au point $r=0$ et le terme $e^{-\alpha r^2}$ va les faire décroître trop vite à longue distance). Pour ces raisons, on utilise comme orbitales atomiques des combinaisons linéaires de gaussiennes. Afin de pallier au nombre élevé de fonctions (qui est de plus en plus important avec la taille du système), il faut compenser par des procédures de «contractions». Cette dernière permet de regrouper les gaussiennes (fonctions primitives) en combinaisons linéaires avec des coefficients constants en une fonction contractée qui aura la forme :

$$\phi_c = \sum_{a=1}^g C_a \phi_p \quad (3.70)$$

Avec ϕ_c , C_a et ϕ_p sont respectivement la fonction contractée, la fonction primitive et les coefficients de contraction. g quant à lui représente le nombre de gaussiennes.

Une combinaison linéaire de plusieurs GTO, 3 par exemple, permet de reproduire de manière approchée le comportement d'une STO (voir 3.7).

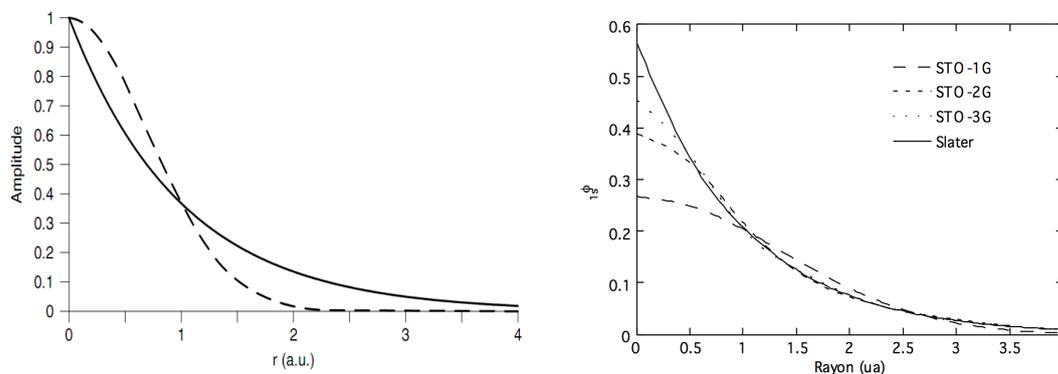


FIGURE 3.7 – Représentation de l'amplitude des Gaussiennes et Slater en fonction du rayon. Le mauvais comportement à l'origine et asymptotique d'une gaussienne par rapport à une Slater est visualisé sur la figure de gauche et la représentation approchée d'une Slater ($\zeta = 1.0$) par combinaison linéaire de gaussiennes est visible sur la figure à droite.

Plusieurs centaines de bases d'orbitales atomiques existent, et de nouvelles apparaissent chaque année (voir www.bse.pnl.gov/bse/portal). Elles diffèrent principalement les unes des autres par leur taille. Plus elles sont de grande taille, plus elles permettent de trouver des résultats de plus en plus précis en ab initio.

Les plus petites bases (celles qui ne représentent que les électrons de l'atome neutre et pas un de plus) que l'on peut construire sont dites minimales. Ces bases permettent de bien décrire les électrons de coeur car dépendant peu du milieu extérieur et donc une seule contraction suffit pour les représenter. On les note **STO-3G**. Le sigle «3G» signifie que les orbitales de type Slater (STO) sont représentées par une contraction de trois fonctions gaussiennes.

Par contre, le nombre de fonctions décrivant les orbitales de valence est supérieur au nombre d'orbitales atomiques, afin de rendre la base plus flexible. Ainsi, chaque orbitale est représentée par deux fonctions de base (*valence double zeta*). Par la suite, des bases encore plus grande sont construites sur ce même modèle et sont nommées *valence triple zeta*, *quadruple triple zeta*, etc. À ce stade, il est encore possible de raffiner la description en ajoutant des fonctions dites de polarisation qui sont en fait des orbitales d'ordre supérieur, par exemple de type p pour l'hydrogène et de type d pour le carbone et le chlore. Cette addition est essentielle pour tenir compte des effets de polarisation dans les liaisons moléculaires. Enfin, il peut être utile dans certains cas d'ajouter une autre série de fonctions dites diffuses, qui sont des orbitales de type s et p de plus grande extension spatiale permettant de représenter des électrons faiblement liés à leur noyau.

La base **3-21G** est une *Split-valence Double Zeta (SV-DZ)*, où chaque orbitale atomique des couches internes est décrite par une contraction de 3 gaussiennes primitives. Les orbitales de la couche de valence sont réparties en deux groupes : les orbitales proches du noyau sont décrites par une contraction de 2 primitives, et les orbitales éloignées par une seule gaussienne primitive.

Le base **6-311G** [153] est une *Split-valence Triple Zeta (SV-TZ)* dans laquelle les orbitales de coeur sont exprimées par une contraction de 6 fonctions gaussiennes primitives. les orbitales de la couche de valence sont respectivement exprimées par des contractions de 3, 1 et 1 gaussiennes primitives.

Pour tenir compte d'une plus grande flexibilité telle que mentionnée plus haut, les fonctions de polarisation (déformation du nuage électronique, et des distorsions dues à l'environnement) peuvent être rajoutées aux bases SV-DZ et SV-TZ. Ainsi, la

base 6-311+G* (ou 6-311+G(d)) est une SV-TZ 6-311G avec des orbitales (s uniquement) diffuses (+), et de polarisation (d) sur tous les atomes lourds. La base 6-311++G** (ou 6-311++G(p,d)) est une SV-TZ 6-311G avec des orbitales diffuses sur tous les atomes, alors qu'un jeu de fonctions «p» est appliqué aux atomes «H» et un jeu de fonction «d» aux autres atomes.

Les bases polarisées (*correlation consistent polarized basis set*) sont largement employées. Optimisées par Dunning [154], ces bases notées cc-pVDZ (*correlation consistent polarized Valence Double Zeta*), cc-pVTZ, etc, incluent successivement, de façon systématique, des couches de fonctions de polarisation de plus en plus grandes (d,f,g, ...) pouvant permettre la convergence de l'énergie électronique vers la limite de la base complète infinie. Elles sont très flexibles, ce qui permet de prendre en compte la déformation des orbitales atomiques lors de la formation des liaisons chimiques. Pour décrire les interactions à plus longue portée, il faut ajouter à ces bases des fonctions diffuses, on les nomme en ajoutant le préfixe *aug-* au nom de la base.

3.3 Les méthodes hybrides

3.3.1 Principe

Dans les parties précédentes, nous avons vu que la dynamique moléculaire permet d'étudier les systèmes moléculaires de taille assez importante à l'échelle moléculaire (dizaines voire des centaines de milliers d'atomes) en des temps raisonnables. Bien qu'elle permette d'étudier de tels systèmes, elle est basée sur l'utilisation d'un champ de force qui repose sur l'hypothèse du maintien de la connectivité des atomes ou groupes d'atomes tout au long des simulations, ce qui exclut toute modélisation de réactions chimiques ou processus impliquant le changement d'état électronique comme les transferts d'électrons ou la fluorescence. Ces processus chimiques sont bien décrits par les méthodes quantiques mais uniquement pour des systèmes de faible taille pour les raisons mentionnées précédemment. Face à ce dilemme, les méthodes combinant à la fois la mécanique quantique QM (*Quantum Mechanics* en anglais) et

la mécanique moléculaire MM (*Molecular Mechanics* en anglais) ont été développées. Ces dernières sont encore appelées méthodes *hybrides* ou QM/MM [155, 156] (*Quantum Mechanics/Molecular Mechanics* en anglais).

Le principe de cette méthode tire partie du fait que les processus chimiques au sein d'une molécule ne concernent généralement qu'un petit nombre d'atomes. Cette assertion permet de mener par exemple l'étude de la réactivité d'un système complexe (pouvant contenir des milliers d'atomes) en divisant le système en plusieurs couches. Dans le cas par exemple d'une division à deux couches, le système est modélisé de la manière suivante : un **système modèle** (centre réactif) constitué de quelques atomes entourant la zone où a lieu la cassure ou la formation de liaison chimique et sur lequel l'ensemble des efforts numériques sont investis ; un **système environnant** qui ne rend compte que de l'effet de l'environnement sur le système modèle (cassure ou formation de liaison le cas échéant) pouvant être traité à un niveau théorique beaucoup plus bas sans que cela ait une grande influence sur les résultats. Le centre réactif est donc traité par la mécanique quantique et le reste du système traité par la mécanique moléculaire classique dans une étude QM/MM. L'Hamiltonien total \hat{H}_{tot} du système peut alors s'écrire comme :

$$\hat{H}_{tot} = \hat{H}_{QM} + \hat{H}_{MM} + \hat{H}_{QM/MM} \quad (3.71)$$

où \hat{H}_{QM} , \hat{H}_{MM} et $\hat{H}_{QM/MM}$ sont respectivement les hamiltoniens des sous-systèmes quantique et classique et d'interaction entre les deux sous-systèmes. Le dernier terme de l'équation (3.71) est d'une importance capitale dans les calculs hybrides en ce sens que c'est lui qui définit les spécificités des différentes approches. Un autre point-clé d'un tel calcul est celui relatif à la coupure des liaisons chimiques lorsqu'il arrive que les deux sous-systèmes appartiennent à la même molécule. Toutefois, il est important de préciser que l'on peut utiliser les méthodes hybrides sans faire intervenir des coupures de liaisons. C'est le cas par exemple si : (1) la partie classique sert à décrire un solvant, dans lequel est placé un soluté quantique ; (2) la partie quantique sert à décrire une molécule ou résidu du système et un oxydant tandis que le reste du système

est décrit par la mécanique classique, ... Différentes approches permettent l'étude de systèmes moléculaires à partir des méthodes hybrides.

3.3.2 Approches à interaction directe

Cette approche QM/MM encore appelée schéma additif [157] regroupe l'ensemble des méthodes hybrides dans lesquelles l'interaction entre les parties quantique et classique se fait directement, c'est-à-dire où les charges classiques ressenties par la partie quantique sont intégrées dans le hamiltonien de coeur (hamiltonien de la partie QM). L'ensemble de ces méthodes diffèrent par la façon de traiter la coupure de liaison lors de la partition des régions QM et MM. Puisque la coupure d'une ou plusieurs liaisons pour créer les sous-systèmes fait de la partie quantique une espèce radicalaire dont les propriétés ne sont pas les mêmes au sein du système global, plusieurs approches ont été développées pour pallier à ce problème ; c'est le cas par exemple de la méthode du *link atom* [158] qui consiste à saturer la liaison coupée par un atome d'hydrogène (voir Fig. 3.8).

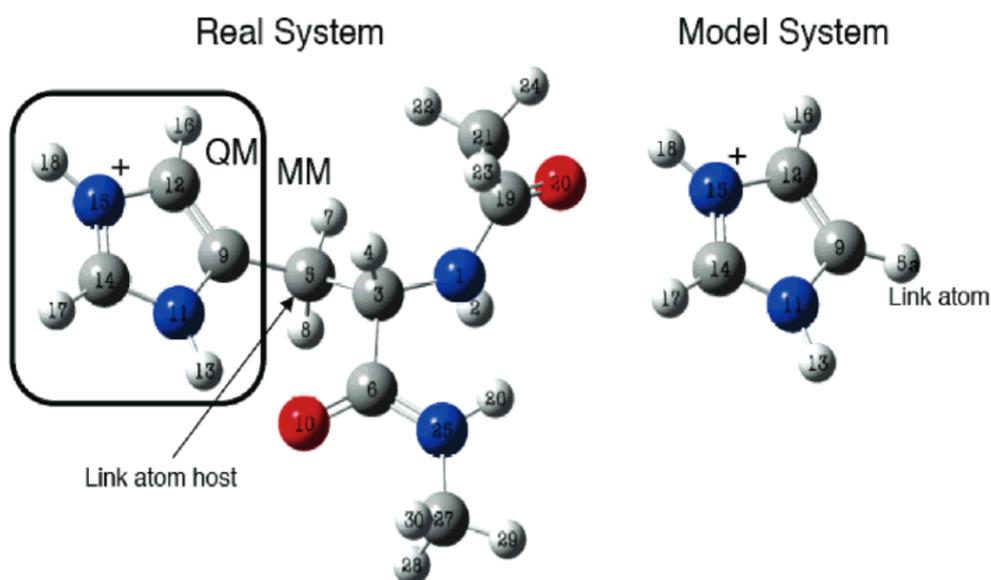


FIGURE 3.8 – Illustration du découpage des régions QM et MM pour un calcul QM/MM impliquant une coupure de liaison. La liaison coupée entre les atomes C₉ et C₅ est par la suite saturée lors du calcul QM par l'atome d'hydrogène H₅. Repris de [156].

3.3.3 Approches ONIOM

L'approche **Our own N-layered Integrated molecular Orbital and molecular Mechanics (ONIOM)** est une approche de simulation développée par Morokuma et al. [159, 155, 160]. Cette approche hybride donne la possibilité d'utiliser différentes méthodes (*ab initio*, semi-empirique, DFT, MD, ...), chacune appliquée à une partie d'une molécule ou d'un système moléculaire et de les combiner pour déterminer des géométries et énergies fiables tout en réduisant le coût de calcul. Une des particularités de la méthode ONIOM est qu'elle permet un calcul indépendant des énergies des différentes parties du système. Ainsi, si on considère le système de la figure (3.9) découpé en deux régions, le calcul de l'énergie total ONIOM se fait de la manière suivante : (1) on calcule d'abord l'énergie $E_{MM}(QM + MM)$ du système entier (désigné comme réel) avec le niveau de théorie bas (*low level*); (2) puis s'ensuit le calcul des énergies $E_{MM}(QM)$ et du sous-système quantique avec le même niveau de théorie que dans (1); (3) puis on calcule $E_{QM}(QM)$ du sous-système quantique avec le niveau de théorie élevé (*high level*).

Toutes ces énergies sont finalement combinées pour déterminer l'énergie totale ONIOM E_{ONIOM} du système dans un schéma soustractif :

$$E_{ONIOM(QM:MM)} = E_{MM}(QM + MM) + E_{QM}(QM) - E_{MM}(QM) \quad (3.72)$$

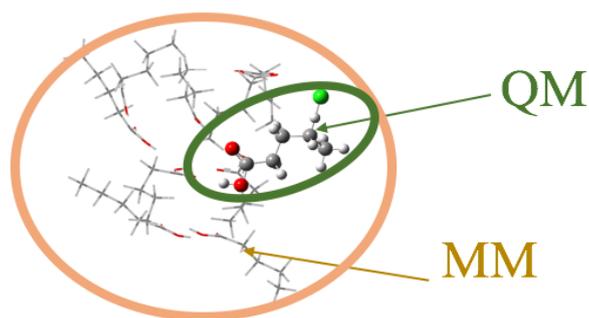


FIGURE 3.9 – Illustration du découpage des régions QM et MM pour un calcul ONIOM(QM : MM) de la réactivité hétérogène : cas d’un agrégat de dix acides valériques attaqué par un atome de chlore radicalaire. La partie quantique (QM) est constituée d’une molécule entière d’acide et d’un atome de chlore tandis que la partie classique est formée du reste.

Malgré cette flexibilité, la méthode ONIOM(QM : MM) telle que décrite ci-dessus souffre d’un défaut majeur lié à sa nature même. En effet, puisque les différentes régions sont traitées indépendamment, les interactions entre elles ne sont donc prises en compte qu’au niveau de théorie le plus bas. Cette approche qui ne permet que le traitement classique des interactions entre différentes parties est appelée ONIOM-ME (*ONIOM Mechanical Embedding*). Ce défaut n’est vraiment gênant que si l’environnement du système modèle (partie QM) a un effet sur celui-ci. C’est le cas par exemple de la différence d’énergie entre différents états électroniques ou différentes géométries fortement sensibles à la polarisation de la fonction d’onde $H_{QM}(QM)$ du sous-système quantique QM (système modèle) par les charges atomiques de la partie classique. Pour améliorer la description des interactions électrostatiques et ainsi prendre en compte la polarisation de la fonction d’onde $H_{QM}(QM)$ par l’environnement, on rajoute au Hamiltonien quantique du système modèle un terme mono-électronique décrivant les charges atomiques de l’environnement MM (voir équation 3.74). Cette méthode, appelée ONIOM(QM : MM) – EE [161, 162, 156] (*ONIOM Electronic Embedding*), prend en compte la polarisation du système QM par les charges MM et donne donc une énergie

totale du système exprimée par :

$$E_{ONIOM(QM:MM)-EE} = E_{MM}^v(QM + MM) + E_{QM}(QM) - E_{MM}^v(QM) \quad (3.73)$$

où le Hamiltonien polarisé $H_{QM,model}^v$ utilisé pour les calculs du sous-système modèle vaut :

$$H_{QM}^v(QM) = H_{QM}(QM) - \sum_I \sum_N \frac{s_N q_N}{R_{IN}} + \sum_n \sum_N \frac{Z_n s_N q_N}{R_{nN}} \quad (3.74)$$

N, n et I représentent respectivement les électrons, les atomes MM, les atomes QM et les électrons QM et q_N et s_N les charges incluses et un facteur multiplicatif des atomes de la partie MM. Z_J est la charge nucléaire de l'atome J de la partie QM.

En plus de ce défaut lié à la nature même de la méthode ONIOM(QM : MM), on peut également mentionner le fait qu'ONIOM calcule tout le système en MM, donc nécessite des paramètres MM qui ne sont pas toujours disponibles. C'est le cas par exemple de l'atome de chlore dont l'instabilité rend difficile la détermination de ses paramètres de champ de force classique.

3.4 Cinétique chimique

La section portant sur la structure électronique dans ce chapitre décrit comment les méthodes théoriques (ab initio et DFT) sont utilisées pour calculer les quantités thermodynamiques et les énergies d'activation. On y trouve également comment localiser les points d'équilibre et l'état de transition en suivant le chemin de réaction sur une surface d'énergie potentielle (PES). Les résultats de structure électronique obtenus peuvent être utilisés dans les calculs de dynamique directe [163] inspirés de la **Théorie de l'Etat de Transition (TST)** [164] et/ou la **Théorie Variationnelle de l'Etat de Transition (VTST)** [165] pour déterminer les constantes de vitesse de réaction.

3.4.1 Théorie de l'état de transition (TST)

Au début des années 30, Eyring [166] et Evans et al. [167, 168] ont développé la théorie de l'état de transition, qui ensuite a été reprise par Pelzer et Wigner [169] en collaboration avec Polanyi. La théorie de l'état de transition est basée sur la thermodynamique statistique, et sur le concept de surface d'énergie potentielle (PES). Elle décrit l'évolution des réactifs (R) jusqu'au point le plus haut de la surface d'énergie potentielle (point selle) où tous les atomes participant à la réaction sont en forte interaction. Ce point est appelé état de transition (TS) ou complexe activé et connecte les réactifs (R) aux produits (P) (Fig 3.10).

Si on considère la réaction suivante, dont la surface d'énergie potentielle est représentée sur la figure (3.10),



la théorie cinétique décrivant la formation de P et donnée par :

$$\frac{dP}{dt} = k[A][B] \quad (3.75)$$

permet de déterminer la vitesse de la réaction à partir de la connaissance de son mécanisme.

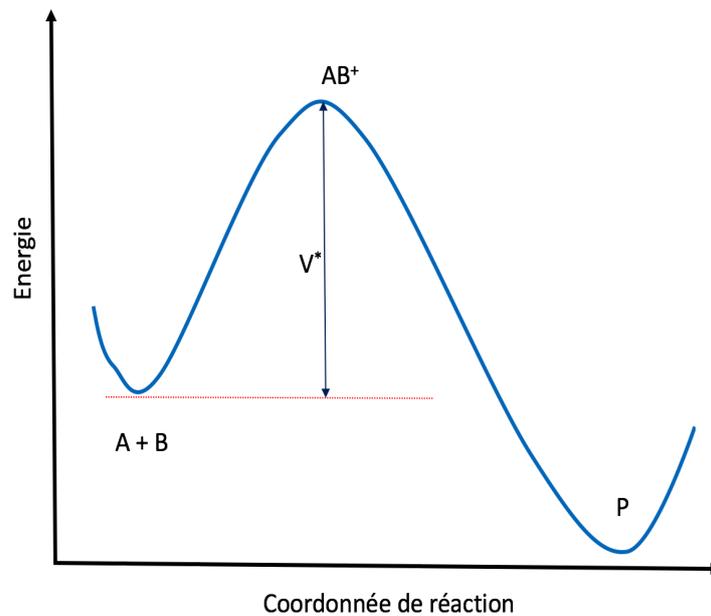
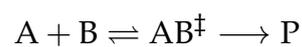


FIGURE 3.10 – Surface d'énergie potentielle pour la réaction 3.1.

La théorie de l'état de transition ou théorie du complexe activé suppose qu'il existe un équilibre entre les réactifs et le complexe activé (état de transition) telle que la réaction (3.1) précédente puisse se réécrire de la façon suivante :



A et B sont les réactifs, AB^\ddagger le complexe activé ou l'état de transition et P représente le(s) produit(s) de la réaction.

La constante d'équilibre entre les réactifs et le complexe activé de la réaction (3.1) est donnée par :

$$K^\ddagger = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[AB^\ddagger]}{[A][B]} \quad (3.76)$$

L'équation (3.76) traduisant l'équilibre de la mécanique statistique peut être réécrite en prenant en compte la répartition de Boltzmann des différents états de la manière

suivante :

$$K^\ddagger = \frac{Q^\ddagger}{Q_A Q_B} \exp\left(-\frac{V^*}{k_B T}\right) \quad (3.77)$$

où Q_A , Q_B et Q^\ddagger sont respectivement les fonctions de partition des réactifs respectifs A et B et de l'état de transition. V^* est la hauteur de la barrière de réaction et correspond à la variation d'énergie entre les réactifs et le complexe activé. Cette hauteur de barrière représente l'énergie minimale que le système doit posséder pour passer le point selle de la PES.

Les fonctions de partition représentent l'ensemble des états accessibles à une température donnée. Si on se place dans l'approximation de Born-Oppenheimer, il est possible de factoriser ces fonctions de la manière suivante :

$$Q = Q_r Q_v Q_t Q_e \quad (3.78)$$

où Q_r , Q_v , Q_t et Q_e représentent les fonctions de partition des différents degrés de liberté du système (rotation, vibration, translation et électronique).

La constante de vitesse de réaction décrivant la TST $k^{TST}(T)$ est donnée par :

$$k^{TST}(T) = \sigma I(T) \frac{k_B T}{h} K^\ddagger = \sigma I(T) \frac{k_B T}{h} \times \frac{Q_{TS}}{Q_A Q_B} \times \exp\left(-\frac{V^*}{k_B T}\right) \quad (3.79)$$

où $I(T)$ est le coefficient de transmission par effet tunnel, σ est le facteur de symétrie (nombre de chemins équivalents), k_B est la constante de Boltzmann, h est la constante de Planck, T est la température, Q_{TS} est la fonction de partition de l'état de transition.

Le coefficient $I(T)$ peut être déterminé de manière approchée par la formule de Wigner [169] suivante :

$$I(T) = 1 + \frac{1}{24} \left(\frac{h|\nu^\ddagger|}{k_B T} \right)^2 \quad (3.80)$$

où h , k_B , T et ν^\ddagger sont respectivement la constante de Planck, la constante de Boltzmann, la température et la fréquence de vibration imaginaire de l'état de transition.

Une meilleure estimation de la correction du *tunneling* peut être obtenue en ayant

recours à la méthode d'Eckart [170, 171] disponible notamment dans le programme Kisthelp [172]. Toutefois, d'autres méthodes plus sophistiquées permettent de déterminer le *tunneling*. On peut citer la SCT [173] (*Small-Curvative Tunneling* en anglais) disponible dans le code POLYRATE [174]. Ces derniers raffinements de la description du *tunneling* ont été largement utilisés ces dernières années dans la détermination des constantes de vitesse de réactions atmosphériques [175, 176], mais uniquement pour des systèmes de petite taille.

La TST est très utilisée pour le calcul des constantes de vitesse de réactions bimoléculaires aussi bien en phase gazeuse qu'en phase condensée. Elle est aussi incorporée dans la théorie RRKM [163] largement utilisée pour les réactions uni-moléculaires.

3.4.2 Théorie variationnelle de l'état de transition

La théorie de l'état de transition conventionnelle présentée dans la partie précédente suppose que l'état de transition se situe au point selle c'est-à-dire en $s = 0$ (coordonnée de réaction) et qu'il y a équilibre. Ce qui fait que la TST surestime la constante de vitesse de réaction. Pour pallier à ce problème, une méthode consiste à varier la division de la surface d'énergie potentielle de façon à minimiser la constante de vitesse de réaction. Cette méthode connue sous le nom de GTST [177] (*Generalized transition State Theory*) en Anglais existe. Il s'agit d'une méthode dans laquelle l'état de transition n'est pas forcément localisé au point-selle. Cette méthode peut se décliner en CVT [178] (*Canonical Variational Theory*), ICVT [179] (*Improved Canonical Variational Theory*), μ VT (*Microcanonical Variational Theory*) ou même la TST (si l'état de transition est localisé en $s=0$). De manière générale, la constante de vitesse de réaction de la GTST ($k^{GT}(T, s)$) dans laquelle s peut différer de zéro peut s'écrire de la manière suivante :

$$k^{GT}(T, s) = \sigma \Gamma(T) \frac{k_B T}{h} \times \frac{Q^{GT}(T, s)}{Q_A Q_B} \times \exp\left(-\frac{V_{MEP}(s)}{k_B T}\right) \quad (3.81)$$

où $Q^{GT}(T, s)$ est la fonction de partition de la GTS (*Generalized transition State*), $V_{MEP}(s)$ l'énergie potentielle à la coordonnée s , les autres paramètres restant inchangés par rapport à l'équation (3.79).

Dans la CVT, la constante de vitesse de réaction CVT ($k^{CVT}(T)$) peut être obtenue en minimisant la constante de vitesse GTST ($k^{GT}(T, s)$) par rapport à s de telle sorte que :

$$k^{CVT}(T) = \min_s k^{GT}(T, s) = k^{GT}[T, s_*^{CVT}(T)] \quad (3.82)$$

où $s_*^{CVT}(T)$ représente la coordonnée de l'état de transition CVT à la température T .

Lorsqu'il existe un état intermédiaire entre les réactifs et l'état de transition, ce dernier doit être pris en compte dans le calcul de la constante de vitesse. Le schéma de réaction suivant décrit une telle situation dans laquelle il existe un complexe réactif entre les réactifs et l'état de transition :



Les constantes k_1 et k_{-1} sont telles que la constante d'équilibre k_{eq} entre les réactifs R et le complexe réactif vaut :

$$k_{eq} = \frac{k_1}{k_{-1}}, \quad (3.83)$$

tandis que la constante k_2 représente la constante de vitesse de réaction entre le complexe réactif et l'état de transition. La constante de vitesse de réaction k obtenue en prenant en compte l'existence du complexe réactif est donc donnée par :

$$k = k_{eq}k_2 \quad (3.84)$$

Dans une réaction où l'effet tunnel est négligeable, il est possible de démontrer que la valeur de k obtenue en passant par le complexe réactif est la même que celle obtenue en partant directement des réactifs [180].

Chapitre 4

Etude de la réaction entre le chlore et les molécules d'acide valérique et d'acide palmitique

4.1 Introduction

Dans ce premier chapitre de présentation des résultats, nous étudions la réaction d'abstraction des atomes d'hydrogène par le chlore radicalaire des molécules d'acide valérique et d'acide palmitique. Nous montrerons dans un premier temps la validation de l'acide valérique comme «proxy» pour l'étude de la réactivité de l'acide palmitique avec le chlore. Puis les géométries de différents états d'équilibre seront déterminées grâce à la DFT (fonctionnelles M06-2X et B3LYP) et le calcul des énergies amélioré par la méthode DF-LUCCSD(T). Enfin, la TST nous permettra de calculer les constantes de vitesse de réaction afin de déduire les durées de vie atmosphérique des espèces.

4.2 Validation de l'acide valérique comme proxy

Notre choix a porté sur l'acide valérique ($C_5H_{10}O_2$) comme système proxy pour l'étude de l'acide palmitique ($C_{16}H_{32}O_2$) non seulement parce qu'il est le plus petit acide carboxylique à chaîne linéaire contenant les mêmes groupes fonctionnels que

l'acide palmitique et surtout au moins un groupement CH_2 situé à au moins 3 liaisons covalentes du groupement COOH (voir figure 4.1), mais aussi parce qu'il est détecté en faible quantité dans l'atmosphère [181]. Ce proxy nous permettra de tester la méthode et de valider le niveau de calcul.

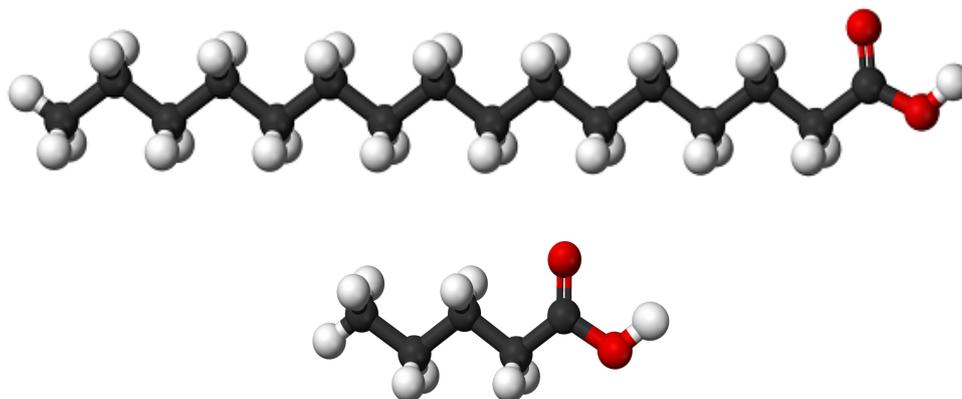


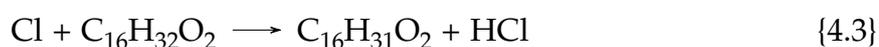
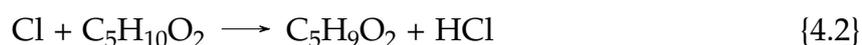
FIGURE 4.1 – Molécules d'acide palmitique (en haut) et d'acide valérique (en bas).

Pour vérifier la fiabilité de notre proxy, nous avons, à partir des fonctionnelles B3LYP [147, 148] et M06-2X [149, 150], étudié quelques similarités entre les molécules d'acide palmitique et d'acide valérique telles que les structures optimisées des états de transition, la surface d'énergie potentielle, les profils de **Coordonnées Intrinsèques de Réaction (IRC)**. L'IRC représente en quelque sorte le chemin de réaction minimal qui connecte à la fois l'état de transition aux réactifs et au produits de la réaction. L'idée dans cette partie n'est pas d'entrer dans les détails de l'étude de la réactivité entre le Cl et les molécules d'acide gras à savoir l'acide palmitique et l'acide valérique mais de montrer quelques résultats justifiant et/ou confirmant le choix de notre proxy. Ainsi, certaines notions ou résultats pourront être abordées de façon superficielle.

4.2.1 Structures et énergies d'activation de l'abstraction d'atomes d'hydrogène par le Cl pour chaque molécule

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) a été utilisée pour la validation du proxy pour la simple raison qu'elle permet non seulement d'étudier les systèmes

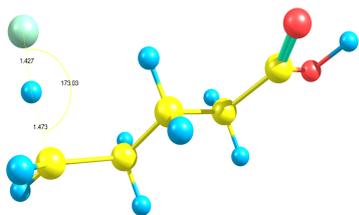
de plusieurs centaines d'électrons, mais aussi parce qu'elle est réputée pour donner les bonnes géométries des systèmes [135]. Ainsi les fonctionnelles B3LYP et M06-2X ont été employées pour la détermination des géométries de chaque point stationnaire et le calcul des fréquences afin de vérifier la nature du point stationnaire trouvé (minimum ou état de transition) pour chacune des réactions suivantes :



Puisque l'atome de Cl est à couche ouverte, le formalisme Unrestricted a été utilisé. Pour chaque calcul, la base d'orbitales atomiques 6-311++G** [182] a été utilisée.

Site	Cl + C ₅ H ₁₀ O ₂			Cl + C ₁₆ H ₃₂ O ₂		
	C-H/O-H (Å)	H-Cl (Å)	C-H-Cl (°)	C-H/O-H (Å)	H-Cl (Å)	C-H-Cl (°)
CH ₃	1.47	1.43	173.0	1.48	1.43	174.3
CH ₂	1.45	1.44	173.4	1.46	1.44	172.3
CH _{2,β}	1.42	1.45	168.2	1.42	1.45	168.5
CH _{2,α}	1.31	1.53	177.0	1.30	1.53	176.8
COOH	1.48	1.38	155.8	1.48	1.38	156.0

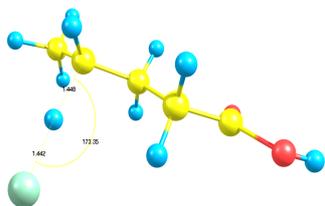
TABLE 4.1 – Distances inter-atomiques et angles entre atomes impliqués dans l'abstraction d'atomes d'hydrogène par le Cl pour les molécules C₅H₁₀O₂ et C₁₆H₃₂O₂ pour les états de transition calculés en M06-2X/6-311++G**.



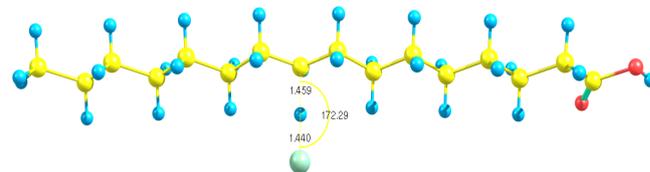
(a) Groupe CH₃ de l'acide valérique



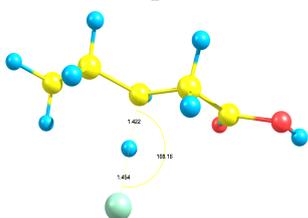
(b) Groupe CH₃ de l'acide palmitique



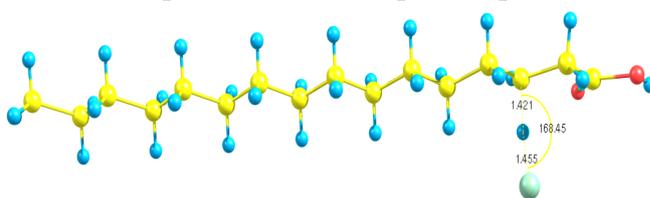
(c) Groupe CH₂ de l'acide valérique



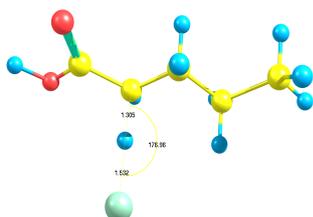
(d) Groupe CH₂ de l'acide palmitique



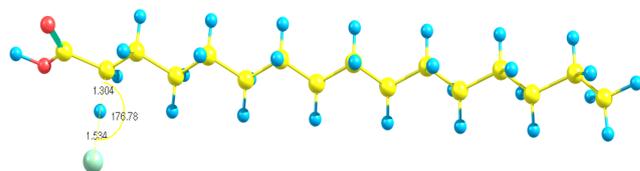
(e) Groupe CH_{2,β} de l'acide valérique



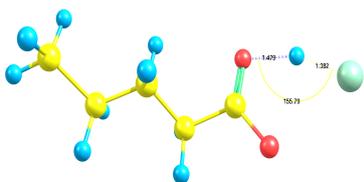
(f) Groupe CH_{2,β} de l'acide palmitique



(g) Groupe CH_{2,α} de l'acide valérique



(h) Groupe CH_{2,α} de l'acide palmitique



(i) Groupe COOH de l'acide valérique



(j) Groupe COOH de l'acide palmitique

FIGURE 4.2 – Géométries optimisées des états de transition de l'abstraction de l'hydrogène par le Cl pour quelques sites particuliers pour les molécules d'acide valérique et d'acide palmitique avec la méthode M06-2X/6-311++G**. Les longueurs de liaison sont en Angströms (Å) et les angles en degrés (°).

La figure (4.2) montre les images des géométries des états de transition pour l'abstraction par l'atome de chlore des atomes d'hydrogène des molécules d'acide valé-

rique et d'acide palmitique. L'idée est de comparer quelques paramètres géométriques comme les distances inter-atomiques entre l'atome de carbone et l'atome d'hydrogène (C-H) ou entre l'atome d'oxygène et l'atome d'hydrogène (O-H si le site attaqué est un groupe COOH) du site attaqué, l'atome de chlore et l'atome d'hydrogène attaqué (H-Cl), ainsi que l'angle entre les atomes de carbone, d'hydrogène et de chlore du site attaqué (C-H-Cl). Le tableau (4.1) présente ces valeurs pour chacun des sites de la figure (4.2) :

Les paramètres géométriques (présentés dans le tableau (4.1)) de ces deux molécules qui évoluent au cours de l'abstraction des atomes d'hydrogène de chacune d'elle varient de la même façon au cours de la réaction.

L'étude comparative du tableau (4.1) permet aussi de vérifier l'hypothèse selon laquelle l'acide valérique est le plus petit acide carboxylique à chaîne linéaire permettant de reproduire les différents groupes de l'acide palmitique. En effet, si on prend comme référence le groupement COOH, les deux groupements suivants $\text{CH}_{2,\alpha}$ et $\text{CH}_{2,\beta}$ sont influencés par ce dernier. Par contre tous les groupements CH_2 compris entre le groupement $\text{CH}_{2,\beta}$ et CH_3 peuvent être considérés comme étant identiques. Ceci se justifie par la quasi égalité entre les paramètres géométriques de l'état de transition du groupement CH_2 de l'acide valérique directement lié au groupement $\text{CH}_{2,\beta}$ et le groupement CH_2 de l'acide palmitique séparé par cinq autres groupements CH_2 du $\text{CH}_{2,\beta}$.

4.2.2 Surface d'énergie potentielle (PES) et calcul de coordonnées intrinsèques de réaction (IRC)

Dans la partie précédente, nous avons fait une étude structurale permettant de justifier le choix de la molécule de $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$ comme proxy pour l'étude de la molécule $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2$ dans sa réaction avec le chlore radicalaire Cl. Cette sous-section est dédiée à l'étude des similarités entre les énergies DFT de ces deux systèmes ($\text{Cl} + \text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$ et $\text{Cl} + \text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2$) ainsi que le calcul du chemin de réaction IRC.

Surface d'énergie potentielle (PES)

Nous présentons ici les énergies relatives DFT obtenues avec les fonctionnelles M06-2X et B3LYP. L'énergie des réactifs est prise comme référence. Ainsi les énergies présentées dans les tableaux (4.2) et (4.3) correspondent aux énergies relatives des états de transition (TS) et des produits de la réaction (P) par rapport aux réactifs (R). Ces tableaux montrent que les surfaces d'énergie potentielle de l'acide valérique et de l'acide palmitique réagissant avec le chlore sont très proches (à environ 1 kcal/mol près) pour chaque groupement et méthode (M06-2X ou B3LYP) considérés. Le tableau (4.2) montre que pour chaque chemin de réaction considéré, toutes les géométries des états de transition sont trouvées à partir de la M06-2X pour l'acide valérique et l'acide palmitique alors que le tableau (4.3) montre l'échec de la fonctionnelle B3LYP à déterminer les géométries des groupements COOH aussi bien pour l'acide valérique que pour l'acide palmitique.

Site	Cl + C ₅ H ₁₀ O ₂				Cl + C ₁₆ H ₃₂ O ₂			
	TS		P		TS		P	
	ΔE_e	ΔE_0^\ddagger	ΔE_e	ΔE_0^\ddagger	ΔE_e	ΔE_0^\ddagger	ΔE_e	ΔE_0^\ddagger
CH ₃	2.47	-2.23	4.90	-0.32	1.56	-3.03	4.62	-0.33
CH ₂	-2.31	-7.08	1.74	-3.47	-3.67	-8.09	5.07	-0.05
CH _{2,β}	-0.94	-5.50	2.44	-2.91	-1.16	-5.73	2.40	-2.84
CH _{2,α}	2.02	-2.92	-4.08	-8.16	1.54	-2.89	-4.14	-8.00
COOH	12.13	8.06	16.51	11.88	11.80	8.12	17.52	12.54

TABLE 4.2 – Energies relatives issues du calcul M06-2X/6-311++G**. ΔE_e et ΔE_0^\ddagger (en kcal/mol) sont respectivement les variations d'énergies électronique et les variations d'énergies corrigées de la ZPE («Zero-point Energy»).

Site	Cl + C ₅ H ₁₀ O ₂				Cl + C ₁₆ H ₃₂ O ₂			
	TS		P		TS		P	
	ΔE_e	ΔE_0^\ddagger	ΔE_e	ΔE_0^\ddagger	ΔE_e	ΔE_0^\ddagger	ΔE_e	ΔE_0^\ddagger
CH ₃	1.27	-3.08	3.91	-1.40	0.41	-3.84	3.71	-1.59
CH ₂	-3.31	-7.74	0.01	-5.34	-3.93	-8.22	0.07	-5.17
CH _{2,β}	-1.55	-6.08	0.56	-4.86	-1.70	-6.28	0.52	-4.91
CH _{2,α}	-0.02	-4.42	-6.34	-10.45	-0.10	-4.45	-6.51	-10.50
COOH	a	a	8.33	3.89	a	a	8.32	3.82

^a Pas d'état de transition trouvé

TABLE 4.3 – Energies relatives calculées au niveau de théorie B3LYP/6-311++G**. ΔE_e et ΔE_0^\ddagger (en kcal/mol) sont respectivement les variations d'énergies électronique et les variations d'énergies corrigées de la ZPE.

Calcul de coordonnées intrinsèques de réaction (IRC)

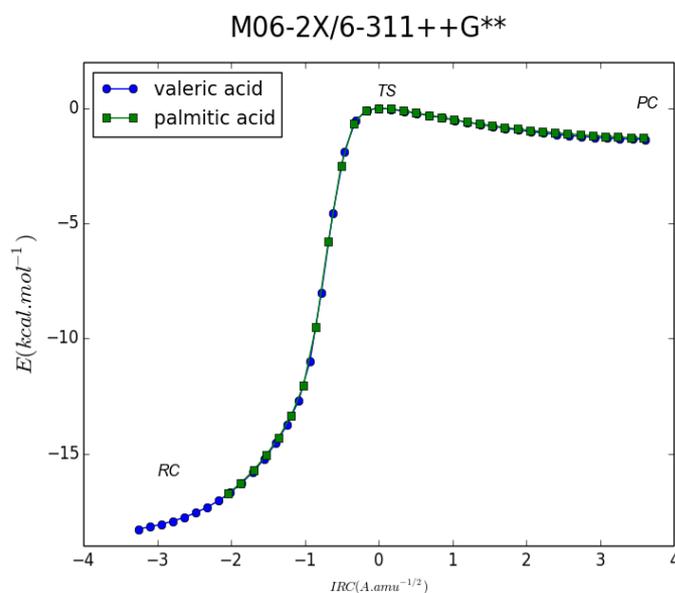


FIGURE 4.3 – Profils IRC de l'abstraction de l'atome d'hydrogène par le Cl du groupe COOH de l'acide palmitique et de l'acide valérique calculés au niveau de théorie M06-2X/6-311++G**.

Le calcul des coordonnées intrinsèques de réaction pour l'abstraction de l'atome du groupement COOH de l'acide palmitique et de l'acide valérique nous révèle une superposition parfaite des profils IRC le long de la coordonnée de réaction (voir figure 4.3). Ce n'est pas surprenant car l'influence de la chaîne ne se fait pas sentir au niveau du groupement COOH.

En conclusion, on peut noter que l'acide valérique apparait comme étant un bon modèle pour tester et calibrer les méthodes à appliquer à l'acide palmitique.

4.3 Chemins de réaction

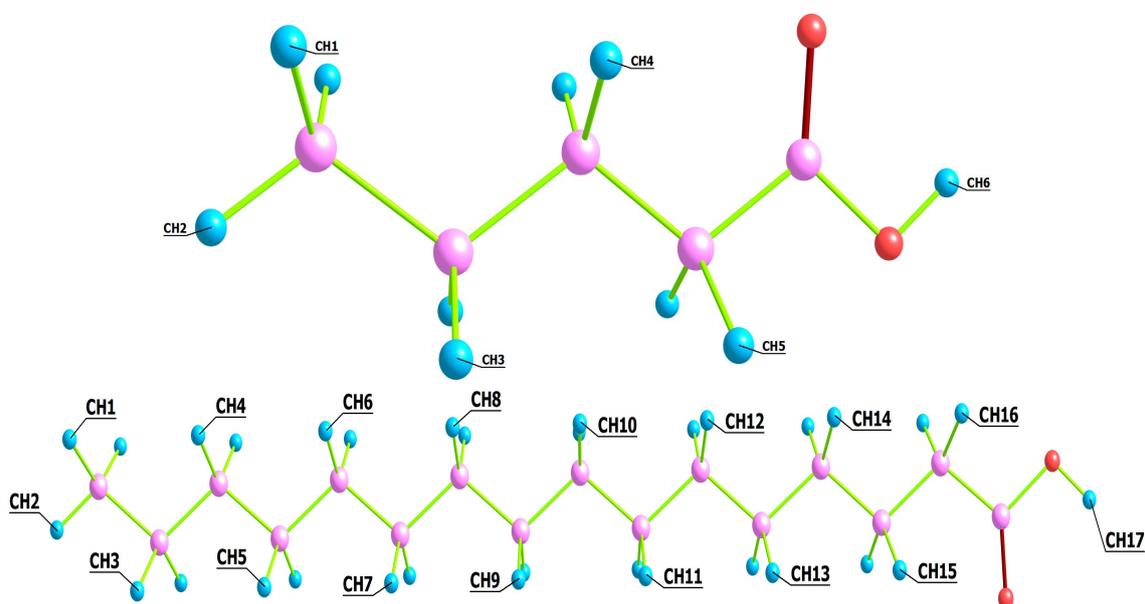


FIGURE 4.4 – Les différents chemins de réactions explorés pour les réactions (4.2) et (4.3) sont indiqués par CH_i où $1 \leq i \leq 6$ pour la réaction Cl avec l'acide valérique et $1 \leq i \leq 17$ pour la réaction entre Cl avec l'acide palmitique.

Nous présentons dans cette section l'ensemble des chemins et énergies de réaction lors de l'abstraction des différents atomes d'hydrogène dans les réactions (4.2) et (4.3). Pour des raisons de symétrie, nous avons considéré identique l'abstraction des hydrogènes de chaque groupement CH_2 et avons donc uniquement un cas sur deux par groupement CH_2 . Pour le groupement CH_3 , l'hydrogène contenu dans le plan de symétrie a été traité de façon singulière comparé aux deux autres atomes d'hydrogène

situés de part et d'autre du plan de symétrie des molécules d'acide. La figure (4.4) illustre les différents chemins de réaction explorés pour les deux systèmes.

4.3.1 Optimisations de géométries et calculs d'IRC

Optimisations de géométries et calculs de fréquences

Les géométries optimisées des réactifs (R), produits (P), et états de transition (TS) ont été obtenues à l'aide des fonctionnelles M06-2X et B3LYP avec la base d'orbitales atomique 6-311++G**. Bien que la fonctionnelle B3LYP soit réputée pour donner de bonnes géométries [183], la fonctionnelle M06-2X quant à elle est connue pour son efficacité dans l'étude de la thermochimie et la cinétique chimique [150] d'une part, et d'autre part, les résultats du tableau (4.3) de la section précédente montrent l'incapacité de la fonctionnelle B3LYP à trouver l'état de transition lors de l'abstraction de l'hydrogène du groupe COOH dans les réactions (4.2) et (4.3). Pour ces deux raisons, nous allons utiliser, dans la suite, uniquement les géométries issues des calculs M06-2X avec la base 6-311++G**. La nature de chaque point stationnaire (R, TS, P) a été vérifiée par un calcul de fréquences harmoniques de vibration. Ainsi, pour chaque point stationnaire identifié, nous avons bien vérifié que toutes les fréquences de vibration étaient de valeurs réelles et positives pour les minima. Les états de transition (TS) quant à eux ont été confirmés par l'existence d'une et une seule fréquence imaginaire. Tous les calculs de fréquences ont été effectués au même niveau de théorie que les calculs effectués lors de l'optimisation des géométries à savoir B3LYP/6-311++G** et M06-2X/6-311++G**. L'ensemble de ces calculs (optimisations de géométries et calculs de fréquences) ont été effectués grâce au code GAUSSIAN09 [184].

Pour l'ensemble des calculs DFT, les grilles très fines ont été utilisée pour le calcul de fréquences harmoniques grâce au mot-clé **grid = ultrafine**. L'utilisation de ce mot-clé nous a permis, dans le cas de certaines optimisations de minima, de faire disparaître les modes de vibration imaginaires de faibles fréquences (dont les valeurs n'excédaient pas 50 cm^{-1}). Pour assurer la convergence lors de l'optimisation des géométries, nous avons également utilisé pour l'ensemble des calculs DFT le *keyword* **opt = tight**.

Chemins de réaction

La connaissance des points stationnaires (R, P et TS) nous permet en réalité de reproduire le chemin de réaction pour chaque abstraction d'atome d'hydrogène par l'atome de Cl pour chacune des réactions (4.2) et (4.3). Ceci passe par une condition sine qua non qui est celle de la connexion directe des réactifs aux produits de la réaction par l'état de transition trouvé pour chaque abstraction d'hydrogène. Ainsi, pour vérifier que les états de transition trouvés connectent bien les réactifs aux produits de la réaction, des calculs IRC ont été effectués pour chaque chemin (CH_i) de réaction pour les réactions (4.2) et (4.3). Les calculs IRC ont été effectués au même niveau de théorie que lors de l'optimisation des géométries et les calculs de fréquences en utilisant l'algorithme HPC introduit dans GAUSSIAN09 [185, 186, 187] avec un pas de 0.01 ($\text{amu}^{1/2} \text{ bohr}$).

Ces calculs d'IRC nous ont permis de trouver des intermédiaires de réaction d'une part entre les réactifs l'état de transition et d'autre part entre l'état de transition et les produits de la réaction pour chaque abstraction d'hydrogène. La nature de ces intermédiaires que nous appelons **Complexe Réactif (RC)** et **Complexe Produit (PC)**, a été vérifiée par un calcul de fréquences. Et nous avons bien trouvé pour chaque cas des fréquences de valeurs toutes positives et réelles. Ainsi, pour chaque abstraction d'hydrogène, le diagramme typique d'énergie potentielle de réaction est de la forme suivante donnée dans la figure (4.5) :

En complément des géométries des états de transition de la figure (4.2), sont présentées respectivement aux figures (4.6) et (4.7) les géométries des RC et PC liés à chacun de ces états de transition.

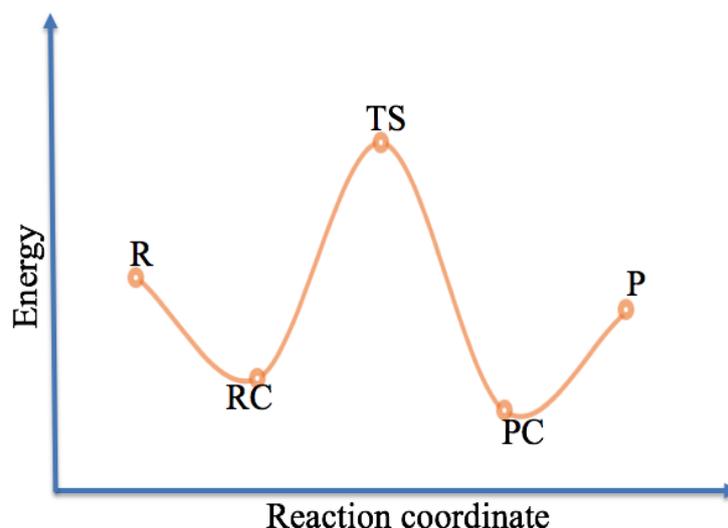
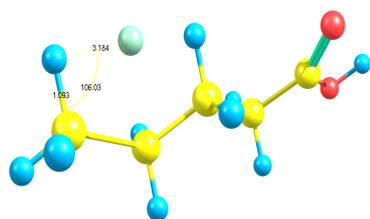


FIGURE 4.5 – Diagramme typique d'énergie potentielle de réaction pour chaque abstraction d'hydrogène par le Cl dans les réactions (4.2) et (4.3). R, RC, TS, PC et P représentent respectivement les réactifs, le complexe réactif, l'état de transition, le complexe produit et les produits de réaction sur la surface d'énergie potentielle représentant le chemin de réaction.

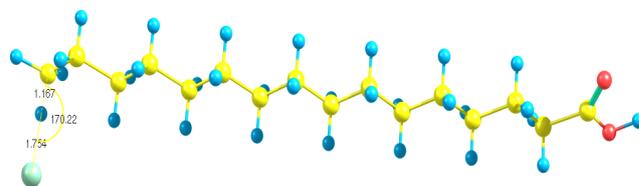
Il a été mentionné plus haut que pour chaque abstraction d'atome d'hydrogène, la surface d'énergie potentielle présentait 5 points stationnaires. Mais si on regarde de près la figure (4.7), on constate qu'il n'y a pas de PC pour le groupe $\text{CH}_{2,\alpha}$ comparé à l'existence d'un RC pour ce même groupe à la figure (4.6). En réalité les calculs d'IRC effectués au niveau M06-2X/6-311++G** ont permis pour chaque abstraction d'hydrogène de trouver des RC et des PC à l'exception du groupe $\text{CH}_{2,\alpha}$ dont la descente de la pente de l'IRC du côté produit connectait directement l'état de transition aux produits de la réaction.

4.4 Energies de réaction

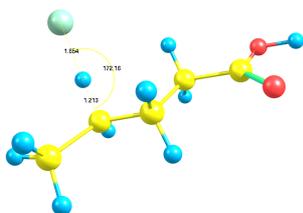
Dans cette section, sont présentés les résultats de l'exploration complète de la surface d'énergie potentielle complète des réactions (4.2) et (4.3). Dans un premier temps, sont présentés les résultats de la réaction du Cl avec l'acide valérique (système proxy pour l'étude de la réaction entre le Cl et l'acide palmitique).



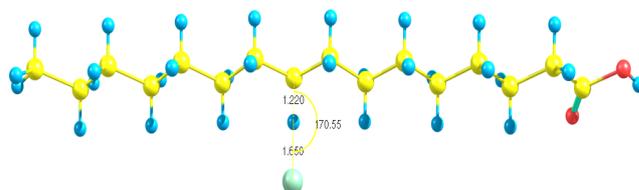
(a) Groupe CH₃ de l'acide valérique



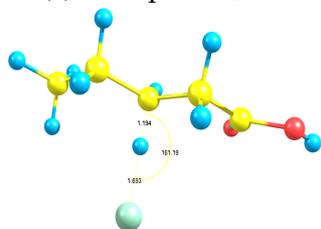
(b) Groupe CH₃ de l'acide palmitique



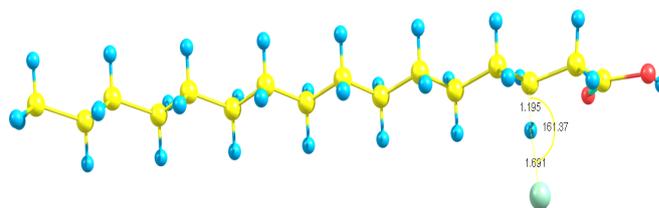
(c) Groupe CH₂ de l'acide valérique



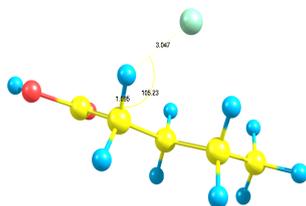
(d) Groupe CH₂ de l'acide palmitique



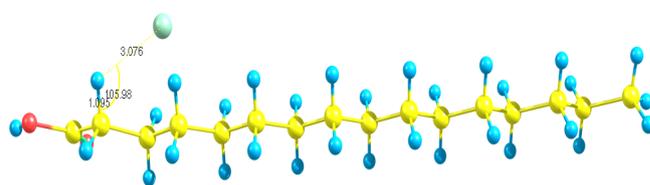
(e) Groupe CH_{2,β} de l'acide valérique



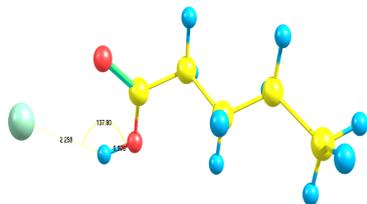
(f) Groupe CH_{2,β} de l'acide palmitique



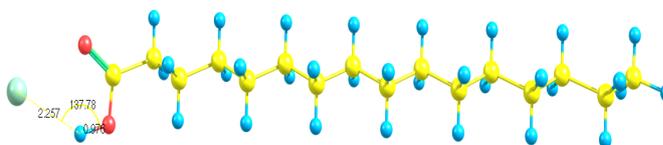
(g) Groupe CH_{2,α} de l'acide valérique



(h) Groupe CH_{2,α} de l'acide palmitique

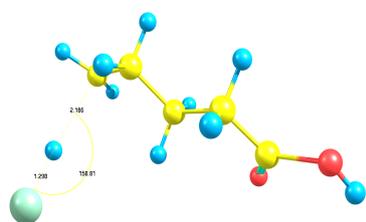


(i) Groupe COOH de l'acide valérique

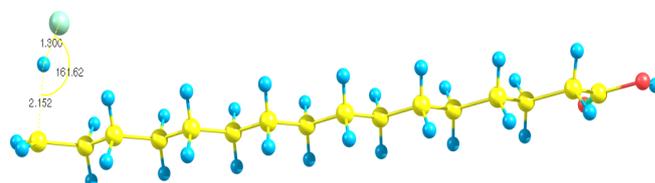


(j) Groupe COOH de l'acide palmitique

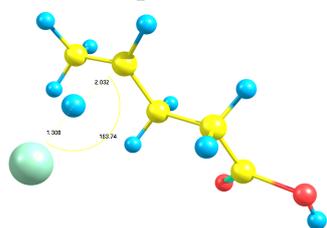
FIGURE 4.6 – Géométries optimisées des complexes réactifs pour les sites identiques des molécules d'acide valérique et d'acide palmitique avec la méthode M06-2X/6-311++G**. Les longueurs de liaison sont en Angströms (Å) et les angles en degrés (°).



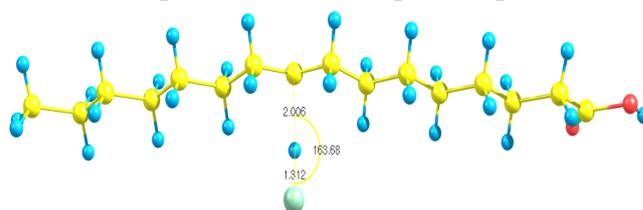
(a) Groupe CH₃ de l'acide valérique



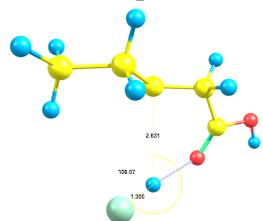
(b) Groupe CH₃ de l'acide palmitique



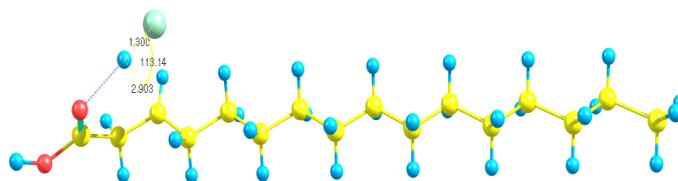
(c) Groupe CH₂ de l'acide valérique



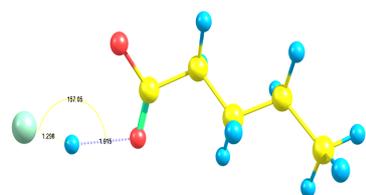
(d) Groupe CH₂ de l'acide palmitique



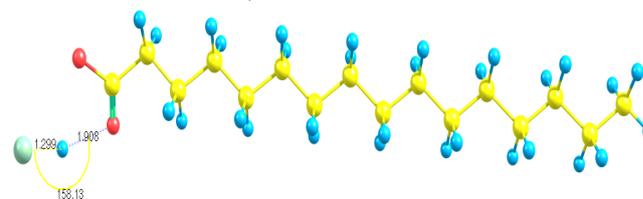
(e) Groupe CH_{2,β} de l'acide valérique



(f) Groupe CH_{2,β} de l'acide palmitique



(g) Groupe COOH de l'acide valérique



(h) Groupe COOH de l'acide palmitique

FIGURE 4.7 – Géométries optimisées des complexes produits pour les sites identiques des molécules d'acide valérique et d'acide palmitique avec la méthode M06-2X/6-311++G**. Les longueurs de liaison sont en Angströms (Å) et les angles en degrés (°).

Il est connu que la DFT permet de trouver les bonnes structures (géométries), mais ne donne pas toujours de bonnes valeurs d'énergie [188]. Pour cette raison d'une part, et du fait de la non-existence de valeurs expérimentales pour les systèmes étudiés ici, nous avons décidé d'une amélioration des énergies au niveau *ab initio*. Avant d'aborder les résultats sur la réactivité du chlore avec l'acide valérique et l'acide palmitique, nous allons tout d'abord commencer par présenter les techniques mises oeuvre pour améliorer ces énergies.

4.4.1 Technique d'amélioration des énergies

Dans le domaine de la chimie quantique (voir (4.8)), la valeur réelle de l'énergie d'un système est d'autant plus proche de la valeur «exacte» que la corrélation électronique est bien décrite (idéalement en *full CI*) et que la base d'orbitales atomiques est grande (idéalement infinie) (voir Fig 4.8).

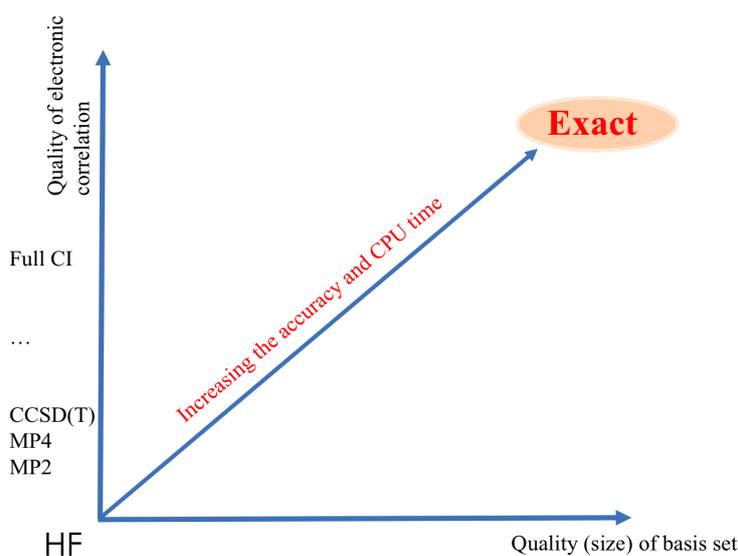


FIGURE 4.8 – Illustration du fonctionnement de la performance d'un calcul *ab initio*.

4.4.2 Problèmes liés aux calculs *ab initio*

Le problème ici est celui du coût numérique prohibitif lié aux calculs *ab initio*. Ce coût augmente en $O(N^7)$ pour la méthode UCCSD(T) par exemple, N étant la taille du

système (nombre d'électrons). L'impact de la taille de la base pour sa part fait croître le coût numérique en $O(N_{OA}^4)$ où N_{OA} est la taille de la base d'OA [189].

Pour résoudre le problème de coût lié à la taille de la base d'OA, il est d'usage d'utiliser des méthodes d'extrapolation de bases [190, 191]. L'énergie est calculée pour différentes tailles de base d'OA, puis une extrapolation est faite pour estimer la valeur de l'énergie en base infinie. Dans ce travail, l'énergie limite E_{HF} a été extrapolée en utilisant les bases de Dunning aug-cc-pVnZ ($n = D, T, Q$) bien adaptées pour cela [192, 193].

Une estimation du temps de calcul d'énergie d'un point stationnaire pour un chemin de réaction pour la réaction entre le Cl et l'acide palmitique est de 1 an. Ce qui conduirait à environ 85 ans pour l'ensemble des 17 hydrogènes de l'acide palmitique, ce qui paraît donc irréaliste. Avoir recours à des approximations semble donc être l'unique moyen pouvant conduire à la résolution de ce problème de coût numérique.

4.4.3 Approximation Coupled Cluster locale

L'approximation Coupled Cluster locale avec les opérateurs d'excitation simple et double et un traitement perturbatif des excitations triple DF-LCCSD(T) [194] a été utilisée pour restaurer un *scaling* acceptable du coût numérique pour le calcul des énergies *single points* de différents points stationnaires avec la méthode CCSD(T). Le préfix DF provient du fait que les intégrales bi-électroniques sont évaluées grâce à l'approximation *Density Fitting* [195, 196]. Cette approximation a le mérite non seulement de mener à un *scaling* linéaire du coût numérique avec la taille du système, mais aussi permet de trouver des énergies avec une précision très peu différente que celle de la méthode CCSD(T) (moins de 1 kcal/mol de différence). Elle a été appliquée avec succès à un très grand nombre de systèmes [197, 198, 199, 200].

Puisque les différents systèmes étudiés sont à couche ouverte, l'extension *unrestricted* de la méthode DF-LUCCSD(T) [201] a été utilisée. Ces calculs ont été réalisés avec le programme de chimie quantique MOLPRO 2015 [202].

4.4.4 Acide valérique

Energies M06-2X

Les énergies relatives de l'abstraction des atomes d'hydrogène de l'acide valérique (VA) par le chlore radicalaire au niveau M06-2X/6-311++G** sont représentées à la figure (4.9). Pour chaque chemin réactionnel ch_i (figure 4.4), l'énergie des réactifs est prise comme référence. Pour le calcul de l'énergie des réactifs, nous avons pris en compte la contribution de spin de l'état 2P de l'atome de chlore qui abaisse l'énergie des réactifs de $0.84 \text{ kcal.mol}^{-1}$ (valeur expérimentale) [203].

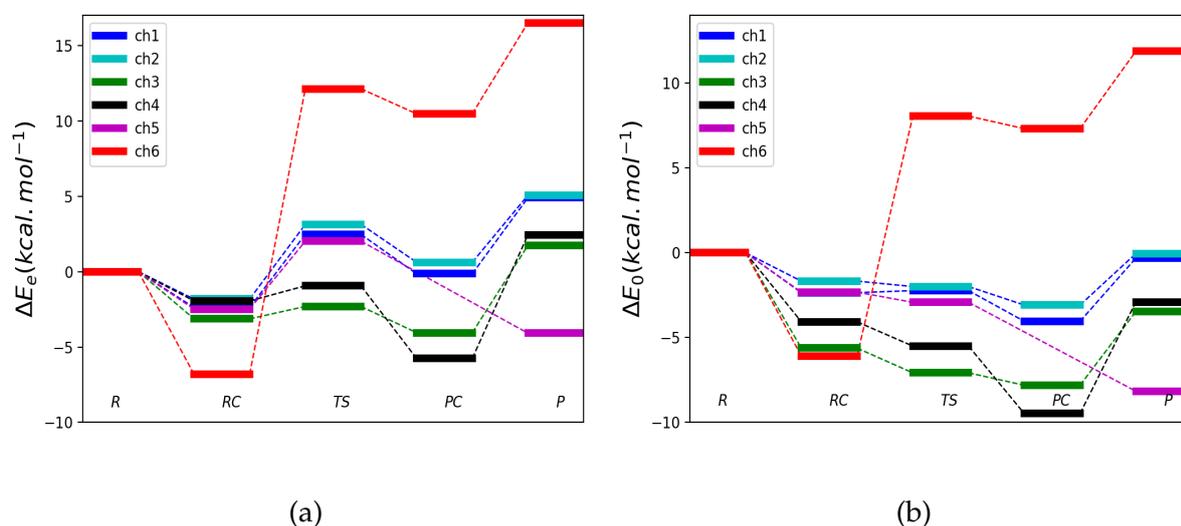


FIGURE 4.9 – Diagramme d'énergie potentielle de la réaction $\text{Cl} + \text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$ au niveau M06-2X/6-311++G**. ΔE_e et ΔE_0^\ddagger représentent respectivement les énergies relatives électroniques sans et avec la correction de ZPE. Les énergies sont en kcal.mol^{-1} .

La figure (4.9) montre que tous les chemins de réaction présentent 5 points stationnaires (R, RC, TS, PC et P) le long de la surface d'énergie potentielle à l'exception du chemin ch_5 correspondant au groupe $\text{CH}_{2,\alpha}$ dont la descente de la pente du produit de la surface d'énergie potentielle à partir de l'état de transition retombe directement sur le produit (P) sans passer par le complexe produit (PC).

Les énergies relatives électroniques (ΔE_e) sont représentées à la figure (4.9a). On peut voir sur cette figure que les chemins ch_3 et ch_4 présentent des états de transition

submergés par rapport aux réactifs (R) et légèrement au dessus des réactifs complexes (environ 1 kcal.mol^{-1} au dessus des RC). Les chemins ch_3 et ch_4 correspondent respectivement aux groupes CH_2 et $CH_{2,\beta}$. Les chemins ch_1, ch_2 du groupe CH_3 , et le chemin ch_5 (groupe $CH_{2,\alpha}$) présentent des TS à la fois au-dessus des réactifs et des RC. Le chemin ch_6 du groupe $COOH$ présente clairement un RC bien en dessous des réactifs et une forte barrière d'énergie que se soit à partir des réactifs ou des RC.

La correction de ZPE présentée à la figure (4.9b) apporte une panoplie de changement aux tendances de la surface d'énergie potentielle dues aux énergies électroniques. Tout d'abord, tous les chemins (à l'exception du chemin ch_5) qui présentaient des réactions toutes endothermiques, présentent des réactions exothermiques sauf la réaction du chemin ch_6 qui reste endothermique même après correction ZPE. D'autre part, les énergies relatives sont abaissées. Si on regarde les énergies des TS par rapport aux R et RC, on constate qu'après la correction de ZPE, tous les TS sont submergés ou presque. Il n'existe plus de barrière énergétique, ni entre les réactifs et les TS, ni entre les RC et les TS pour tous les chemins de réactions à l'exception du chemin ch_6 où la barrière énergétique, bien qu'elle abaisse, reste tout de même importante.

Les valeurs numériques correspondant aux variations énergétiques de la figure (4.9) sont listées dans le tableau (4.4).

Chemins de réaction	M06-2X/6-311++G**							
	RC		TS		PC		P	
	ΔE_e	ΔE_0^\ddagger	ΔE_e	ΔE_0^\ddagger	ΔE_e	ΔE_0^\ddagger	ΔE_e	ΔE_0^\ddagger
ch1	-2.38	-2.35	2.47	-2.23	-0.14	-4.04	4.90	-0.32
ch2	-1.82	-1.67	3.14	-1.90	0.62	-3.08	5.07	-0.05
ch3	-3.13	-5.62	-2.31	-7.08	-4.05	-7.81	1.74	-3.47
ch4	-1.94	-4.07	-0.94	-5.50	-5.76	-9.48	2.44	-2.91
ch5	-2.48	-2.32	2.02	-2.92	a	a	-4.08	-8.16
ch6	-6.80	-6.09	12.13	8.06	10.47	7.32	16.51	11.88

^a Pas de complexe produit trouvé

TABLE 4.4 – Energies relatives de la réaction $\text{Cl} + \text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$ au niveau M06-2X/6-311++G**. ΔE_e et ΔE_0^\ddagger représentent respectivement les énergies relatives électronique et les énergies relatives avec la correction ZPE. Les énergies sont en kcal.mol^{-1} .

Energies DF-LUCCSD(T)

Pour améliorer la précision, les énergies ont été recalculées en DF-LUCCSD(T)/CBS à partir des géométries M06-2X. Seules les énergies électroniques ont été calculées ici avec la méthode DF-LUCCSD(T). Les fréquences quant à elle et les corrections ZPE ont été récupérées des calculs M06-2X/6-311++G**. Pour le calcul de l'énergie des réactifs, nous avons gardé comme précédemment expliqué la contribution de spin de l'état 2P de l'atome de chlore qui abaisse l'énergie des réactifs de $0.84 \text{ kcal.mol}^{-1}$.

L'extrapolation d'énergie en base infinie a été décomposée en deux parties :

- L'énergie limite HF ($E_{HF}(\infty)$) a été estimée en base complète (CBS) en utilisant les bases corrélées et augmentées de Dunning aug-cc-pVDZ, aug-cc-pVTZ et aug-cc-pVQZ [192, 193] avec la formule d'extrapolation suivante [204] :

$$E_{HF}(\infty) = E_{HF}^{CBS} + A \exp(-Bn) \quad (4.1)$$

- L'énergie de corrélation E_{corr}^{CBS} quand à elle a été estimée en utilisant les deux bases de Dunning aug-cc-pVDZ, aug-cc-pVTZ et aug-cc-pVQZ avec la formule

d'extrapolation suivante [204] :

$$E_{corr}(\infty) = E_{corr}^{CBS} + An^{-3} \quad (4.2)$$

L'énergie totale $E_{tot}^{CBS}(\infty)$ est déduite en sommant les deux énergies $E_{HF}^{CBS}(\infty)$ et $E_{corr}^{CBS}(\infty)$:

$$E_{tot}^{CBS}(\infty) = E_{HF}^{CBS}(n) + E_{corr}^{CBS}(n) \quad (4.3)$$

La figure (4.10) présente le diagramme d'énergie potentielle pour les différents chemins de réaction et les valeurs numériques exactes des variations énergétiques de cette figure (4.10) sont listées dans le tableau (4.5).

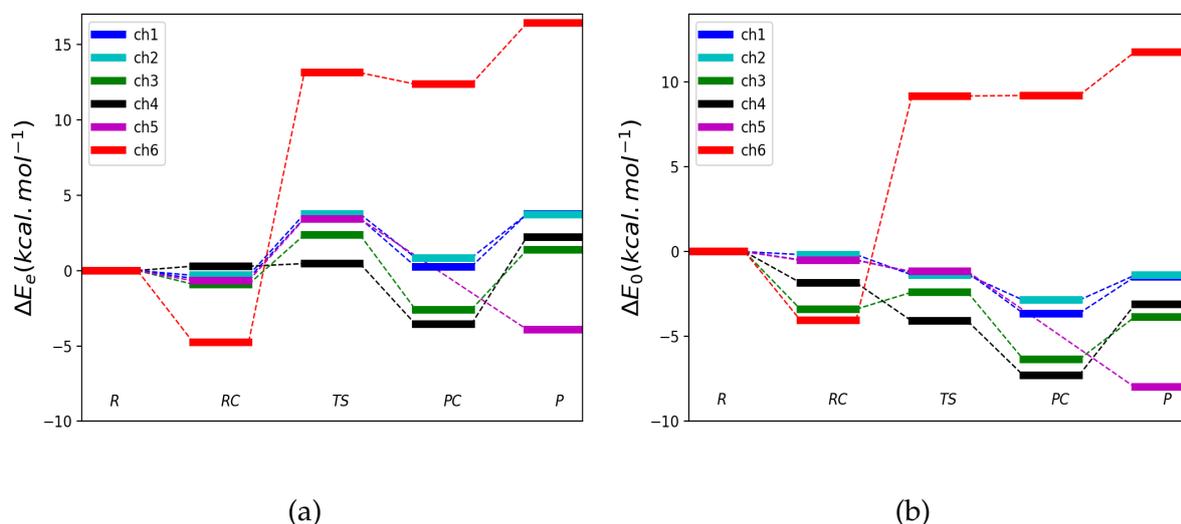


FIGURE 4.10 – Diagramme d'énergie potentielle de la réaction $\text{Cl} + \text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$ au niveau DF-LUCCSD(T)/CBS. ΔE_e et ΔE_0^\ddagger représentent respectivement les énergies relatives électroniques et les énergies relatives avec la correction de ZPE. Les énergies sont en kcal.mol^{-1} .

On note de façon générale, on note une légère augmentation des barrières de réaction entre les états de transition (TS) et les réactifs (R). Ainsi, toutes les variations des énergies électroniques sont positives contrairement aux énergies M06-2X qui présentent deux énergies électroniques négatives de valeur -2.21 et $-0.91 \text{ kcal.mol}^{-1}$ pour les chemins ch_3 et ch_4 .

Ces augmentations de barrières d'énergie restent tout de même faibles pour pou-

voir ramener les énergies des TS au dessus des réactifs et complexes réactifs. Ainsi, les énergies corrigées ZPE des TS demeurent toujours inférieures aux énergies corrigées ZPE des réactifs et des énergies corrigées ZPE des RC pour tous les chemins de la chaîne aliphatique à l'exception du chemin ch₃ où le TS est à 1 kcal.mol⁻¹ au dessus des RC (voir Fig. 4.10b).

Chemins de réaction	DF-LUCCSD(T)/CBS							
	RC		TS		PC		P	
	ΔE_e	ΔE_0^+	ΔE_e	ΔE_0^+	ΔE_e	ΔE_0^+	ΔE_e	ΔE_0^+
ch1	-0.52	-0.48	3.47	-1.23	0.26	-3.64	3.74	-1.48
ch2	-0.32	-0.17	3.75	-1.37	0.84	-2.86	3.73	-1.39
ch3	-0.91	-3.39	2.37	-2.39	-2.60	-6.35	1.36	-3.85
ch4	0.29	-1.83	0.46	-4.09	-3.57	-7.29	2.23	-3.12
ch5	-0.68	-0.51	3.43	-1.17	a	a	-3.91	-7.99
ch6	-4.75	-4.04	13.12	9.18	12.36	9.21	16.41	11.77

^a Pas de complexe produit trouvé

TABLE 4.5 – Energies relatives de la réaction Cl + C₅H₁₀O₂ au niveau DF-LUCCSD(T)/CBS ΔE_e et ΔE_0^+ représentent respectivement les énergies relatives électronique et les énergies relatives avec la correction de ZPE. Les énergies sont en kcal.mol⁻¹

Autres méthodes

Nous avons testé plusieurs méthodes permettant par exemple de tester la robustesse des valeurs des énergies des systèmes étudiés. Ainsi, en plus de la méthode DF-LUCCSD(T) choisie pour son avantage à réduire, considérablement, non seulement, le coût numérique des méthodes CCSD(T) (gain en temps d'un facteur environ égal à 120) (Voir Tab. 4.7), et sa capacité à conserver une précision de l'ordre de 1 kcal.mol⁻¹ par rapport à la méthode «full» CCSD(T), nous avons également eu recours aux méthodes composites G3, G4 et CBS-QB3 implémentées dans le code GAUSSIAN09 et décrites de façon précise et complète dans les références [191, 205, 206, 207]. De façon générale, ces méthodes optimisent les géométries à partir d'une méthode (MP2 pour

G3 et B3LYP pour G4 et CBS-QB3), puis recalculent les énergies «single point» avec des méthodes *ab initio* poussées en partant des géométries optimisées en y rajoutant quelques corrections empiriques.

Les barrières d'énergie d'abstraction des atomes d'hydrogène par le chlore calculées à partir de différentes méthodes sont présentées dans le tableau (4.6).

Méthodes	M06-2X/6-311++G**					
	TS1	TS2	TS3	TS4	TS5	TS6
UMP2/6-311++G**	5.45	6.16	0.87	1.64	4.79	22.99
UMP2/6-311++G** (SO)	6.29	7.00	1.71	2.48	5.63	23.83
UB3LYP/6-311++G**	0.43	0.57	-4.15	-2.39	-0.82	a
UB3LYP/6-311++G** (SO)	1.27	1.41	-3.31	-1.55	-0.02	a
UM06-2X/6-311++G**	1.63	2.30	-3.15	-1.78	1.18	11.29
UM06-2X/6-311++G** (SO)	2.47	3.14	-2.31	-0.94	2.02	12.13
G3	2.47	2.95	-2.14	-0.94	1.27	10.68
G4	0.34	0.74	-3.86	-2.50	0.48	a
CBS-QB3	0.28	0.71	-4.39	-3.06	-0.60	a
DF-LUCCSD(T)/CBS//M06-2X	2.63	2.91	1.53	-0.38	2.59	12.28
DF-LUCCSD(T)/CBS//M06-2X (SO)	3.47	3.75	2.37	0.46	3.43	13.12

^a Pas d'état de transition trouvé

TABLE 4.6 – Barrières d'énergies sans correction de ZPE (ΔE_e , kcal.mol⁻¹) de l'abstraction de l'hydrogène par le chlore de l'acide valérique obtenues à différents niveaux de théorie.

Méthodes	Temps de calcul
MP2	≈ 3 125 h
CCSD(T)	≈ 78 125 h
DF-LUCCSD(T)	≈ 64 h

TABLE 4.7 – Estimation du temps de calcul des énergies «single point» pour l’acide palmitique pour un processeur en fonction du niveau de théorie.

Les résultats du tableau (4.6) montrent clairement que les méthodes UMP2, CBS-QB3, G4, et B3LYP donnent des barrières très différentes les unes des autres. Les méthodes M06-2X et G3 quant à elles donnent des valeurs relativement proches. En fait pour comparer les résultats des deux méthodes précédentes (G3 et M06-2X), il faut considérer les résultats M06-2X(SO) qui prennent en compte la correction spin-orbit de l’état 2P de l’atome chlore, qui est automatiquement pris en compte dans la méthode G3. Ainsi, on voit clairement que pour certains chemins de réactions, les barrières d’énergie M06-2X(SO) et G3 sont identiques. C’est le cas par exemple des chemins ch_1 et ch_4 dont les états de transition sont TS1 et TS4 où les énergies d’activation sont respectivement 2.47 et 0.94 kcal.mol⁻¹. La méthode G4 ne marche pas bien car elle utilise la fonctionnelle B3LYP qui n’est pas adaptée au système étudié ici.

A ce niveau, nous pouvons faire confiance aux résultats M06-2X et ainsi l’utiliser pour la suite de nos calculs.

Approximation DF-LUCCSD(T) pour les «gros» systèmes

Dans le tableau (4.6), on peut remarquer la présence d’une méthode DF-LUCCSD(T)/CBS* non expliquée. En réalité, bien que la méthode DF-LUCCSD(T) permette raisonnablement de traiter l’abstraction des atomes d’hydrogène par le chlore de l’acide valérique, elle reste tout de même toujours coûteuse quand on passe à l’acide palmitique (C16 au lieu de C5). Pour cette raison, nous avons utilisé l’approximation proposée par Werner et al. [194], et qui a été également utilisée par Saab et al. [208] pour prédire les enthal-

pies standard de formation des espèces *n-butyl-phosphate* [208] grâce à cette méthode DF-LUCCSD(T)/CBS*. Cette méthode permet d'approcher l'énergie de corrélation du système de la façon suivante :

On calcule la correction $\Delta E_{RMP2(CBS)}$

$$\Delta E_{RMP2(CBS)} = E_{RMP2(CBS)} - E_{LRMP2} \quad (4.4)$$

où $E_{RMP2(CBS)}$ est l'énergie extrapolée à partir des équations (4.1) et (4.2) MP2 dans le formalisme *restricted*. E_{LRMP2} est l'énergie MP2 locale dans le formalisme *restricted* calculée avec la base aug-cc-pVTZ (triple- ζ). Cette correction est ensuite rajoutée dans l'énergie LUCCSD(T)/aug-cc-pVTZ. L'énergie finale $E_{LUCCSD(T)(CBS^*)}$ est donnée par :

$$E_{LUCCSD(T)(CBS^*)} = E_{LUCCSD(T)} + E_{RMP2(CBS)} - E_{LRMP2} \quad (4.5)$$

Cette approximation a été initialement testée sur la réaction entre le chlore avec l'acide valérique et ce n'est qu'après validation qu'elle a été appliquée à la réaction entre le chlore et l'acide palmitique. Ainsi, nous avons considéré comme niveau théorique cible, la méthode «full» DF-LUCCSD(T)/CBS dont les résultats sont présentés dans le tableau (4.5). Les résultats obtenus en appliquant la méthode DF-LUCCSD(T)/CBS* sur la réaction du chlore avec l'acide valérique sont présentés dans le tableau (4.8). Dans le même tableau, sont présentées les différences entre les résultats DF-LUCCSD(T)/CBS et DF-LUCCSD(T)/CBS* (à droite du tableau).

Chemins de réaction	DF-LUCCSD(T)/CBS*				E(CBS) - E(CBS*)			
	RC	TS	PC	P	RC	TS	PC	P
ch1	-0.72	2.89	-0.02	3.67	0.20	0.58	0.28	0.07
ch2	-0.44	3.35	0.64	3.89	0.12	0.41	0.20	0.16
ch3	-0.82	1.82	-3.02	1.50	0.08	0.56	0.42	0.13
ch4	0.31	0.43	-4.05	2.18	0.02	0.03	0.48	0.05
ch5	-0.81	2.84	^a	-3.92	0.14	0.60	^a	0.01
ch6	4.62	16.29	11.99	16.45	0.13	3.17	0.37	0.04

^a Pas de complexe produit trouvé

TABLE 4.8 – Energies électroniques relatives obtenues avec la méthode DF-LUCCSD(T)/CBS* (à gauche) et différences entre les résultats DF-LUCCSD(T)/CBS et DF-LUCCSD(T)/CBS* (à droite) pour différents chemins de la réaction entre le chlore et l'acide valérique (kcal.mol⁻¹).

Dans ce tableau (4.8), on peut remarquer que les énergies électroniques relatives obtenues avec les méthodes DF-LUCCSD(T)/CBS et DF-LUCCSD(T)/CBS* sont très peu différentes (moins de 1 kcal.mol⁻¹) à l'exception de la différence d'énergie électronique entre le TS et les réactifs du chemin ch₆ où la différence est de 3.17 kcal.mol⁻¹. On peut donc considérer comme fiable cette approximation DF-LUCCSD(T)/CBS* si on considère le niveau DF-LUCCSD(T)/CBS comme étant la référence pour décrire la réactivité du chlore avec l'acide palmitique.

4.4.5 Acide palmitique

Energies M06-2X

Les énergies relatives de la réaction Cl + C₁₆H₃₂O₂ au niveau M06-2X/6-311++G** sont représentées à la figure (4.11). Pour chacun des 17 chemins de réaction, l'énergie des réactifs est considérée comme le zéro énergétique. Pour le calcul de l'énergie des réactifs, nous avons pris en compte la contribution de spin de l'état ²P de l'atome de chlore qui abaisse l'énergie des réactifs de 0.84 kcal.mol⁻¹.

La figure (4.11) montre que, comme dans le cas précédent de l'acide valérique, les

barrières énergétiques restent assez faibles pour tous les chemins de réaction à l'exception du chemin ch₁₇ du groupe COOH qui présente une barrière assez grande. La prise en compte de la correction de ZPE fait passer l'énergie de tous les TS de la chaîne aliphatique en dessous des énergies des réactifs et des complexes réactifs. Les chemins de la chaîne aliphatique dans la réaction du chlore avec l'acide palmitique présentent des hauteurs de barrière faibles par rapport aux barrières de la réaction entre le chlore et l'acide valérique (environ 1 kcal.mol⁻¹ en moins). Ceci peut laisser penser que plus la chaîne est longue (plus on a de groupes CH₂), plus l'abstraction des atomes d'hydrogène devient favorable.

Les valeurs précises d'énergies M06-2X/6-311++G** relatives de la réaction Cl + C₁₆H₃₂O₂ sont présentées dans le tableau (4.9).

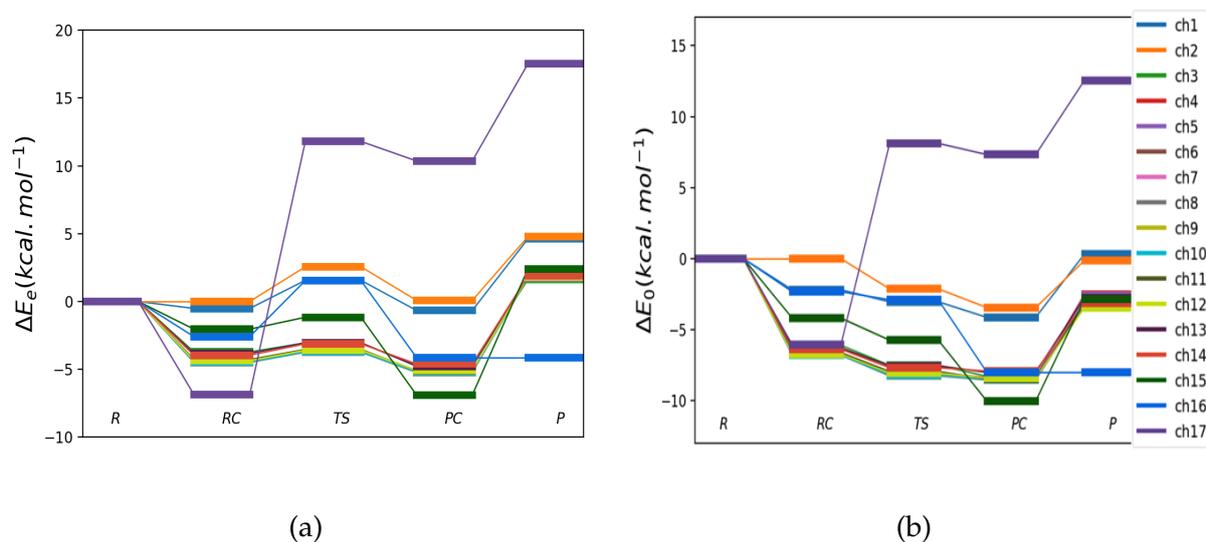


FIGURE 4.11 – Diagramme d'énergie potentielle de la réaction Cl + C₁₆H₃₂O₂ au niveau M06-2X/6-311++G**. ΔE_e et ΔE_0^\ddagger représentent respectivement les énergies relatives électronique et les énergies relatives avec la correction de ZPE. Les énergies sont en kcal.mol⁻¹.

Chemins de réaction	M06-2X/6-311++G**							
	RC		TS		PC		P	
	ΔE_e	ΔE_0^\ddagger	ΔE_e	ΔE_0^\ddagger	ΔE_e	ΔE_0^\ddagger	ΔE_e	ΔE_0^\ddagger
ch1	-0.51	-2.19	1.56	-3.03	-0.66	-4.13	4.62	0.32
ch2	a	a	2.26	-2.12	0.08	-3.44	4.78	-0.13
ch3	-3.71	-6.09	-3.05	-7.50	-4.70	-8.28	1.61	-2.65
ch4	-4.42	-6.72	-3.63	-8.05	-5.08	-8.37	1.80	-2.52
ch5	-4.42	-6.78	-3.67	-8.14	-5.18	-8.45	1.76	-2.60
ch6	-4.48	-6.79	-3.73	-8.18	-5.22	-8.52	1.82	-3.30
ch7	-4.46	-6.75	-3.71	-8.16	-5.22	-8.50	1.79	-2.78
ch8	-4.49	-6.79	-3.74	-8.25	-5.23	-8.53	1.82	-3.19
ch9	-4.42	-6.75	-3.67	-8.09	-5.20	-8.49	1.82	-3.17
ch10	-4.46	-6.77	-3.71	-8.20	-5.20	-8.50	1.83	-3.19
ch11	-4.28	-6.61	-3.53	-7.94	-5.10	-8.47	1.85	-3.11
ch12	-4.36	-6.72	-3.59	-8.05	-5.08	-8.41	1.83	-3.46
ch13	-3.82	-6.27	-3.04	-7.54	-4.77	-8.00	1.91	-2.76
ch14	-3.96	-6.37	-3.12	-7.67	-4.60	-7.91	1.89	-3.12
ch15	-2.04	-4.18	-1.16	-5.73	-6.90	-10.03	2.40	-2.84
ch16	-2.59	-2.32	1.54	-2.89	b	b	-4.14	-8.00
ch17	-6.87	-6.05	11.80	8.12	10.36	7.33	17.52	12.54

^a Pas de complexe réactif trouvé

^b Pas de complexe produit trouvé

TABLE 4.9 – Energies relatives de la réaction $\text{Cl} + \text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2$ au niveau M06-2X/6-311++G**. ΔE_e et ΔE_0^\ddagger représentent respectivement les énergies relatives électroniques et les énergies relatives avec la correction de ZPE. Les énergies sont en kcal.mol^{-1} .

Energies DF-LUCCSD(T)

L'amélioration du calcul des énergies de réaction a été réalisée pour la réaction $\text{Cl} + \text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2$ en utilisant le méthode DF-LUCCSD(T)/CBS*. Les énergies relatives

dérivant de cette méthode sont représentées sur les diagrammes de la figure (4.12) et les valeurs exactes sont présentées dans le tableau (4.10). On constate comme dans le cas de l'acide valérique que les barrières énergétiques sont légèrement supérieures aux barrières M06-2X/6-311++G** mais pas assez pour faire passer les énergies corrigées ZPE des TS au-dessus des RC et des réactifs.

Contrairement au cas de l'acide valérique où les calculs DF-LUCCSD(T)/CBS permettent de trouver des barrières électroniques toutes positives, toutes les barrières de réaction pour l'abstraction des hydrogènes appartenant aux groupes CH₂ sont négatives dans le cas de l'acide palmitique. Ceci peut s'expliquer d'une part par l'utilisation ici de l'approximation DF-LUCCSD(T)/CBS* et d'autre part, par le nombre important de groupes CH₂ dans la molécule d'acide palmitique.

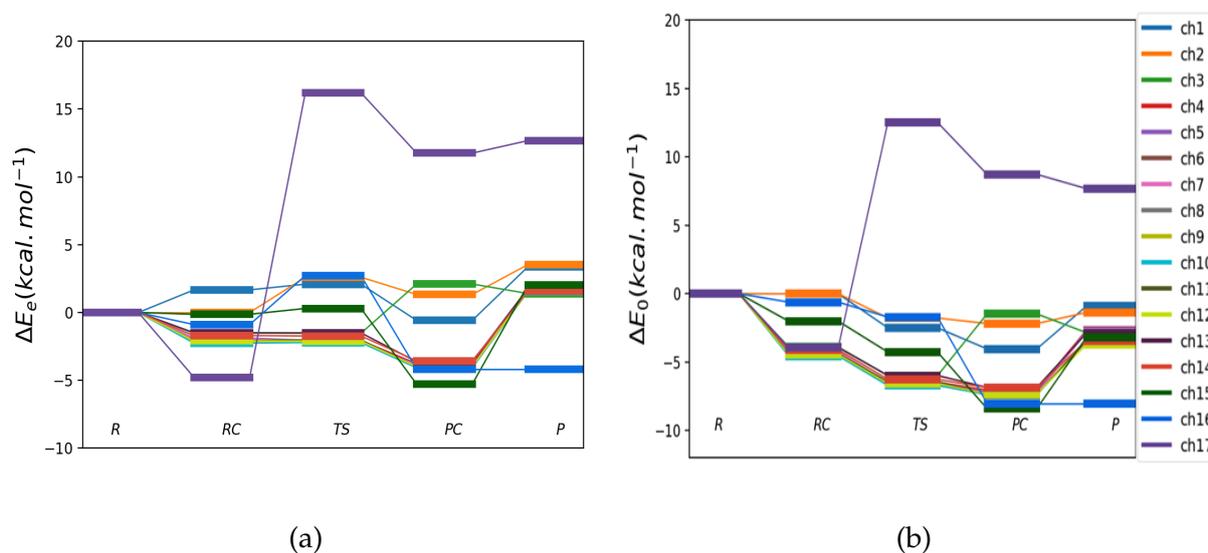


FIGURE 4.12 – Diagramme d'énergie potentielle de la réaction Cl + C₁₆H₃₂O₂ au niveau DF-LUCCSD(T)/CBS*. ΔE_e et ΔE₀[†] représentent respectivement les énergies relatives électroniques et les énergies relatives avec la correction ZPE. Les énergies sont en kcal.mol⁻¹.

Reaction channel	DF-LUCCSD(T)/CBS*							
	RC		TS		PC		P	
	ΔE_e	ΔE_0^\ddagger	ΔE_e	ΔE_0^\ddagger	ΔE_e	ΔE_0^\ddagger	ΔE_e	ΔE_0^\ddagger
ch1	1.67	-0.01	2.09	-2.50	-0.58	-4.04	3.37	-0.92
ch2	a	a	2.60	-1.78	1.33	-2.19	3.53	-1.38
ch3	-1.52	-3.90	-1.53	-5.99	2.10	-1.48	1.40	-2.85
ch4	-2.08	-4.38	-2.06	-6.48	-3.77	-7.06	1.65	-2.67
ch5	-1.88	-4.24	-2.05	-6.52	-3.94	-7.21	1.64	-2.73
ch6	-1.96	-4.27	-2.13	-6.58	-4.01	-7.31	1.64	-3.49
ch7	-1.94	-4.23	-2.13	-6.57	-4.04	-7.32	1.73	-2.84
ch8	-2.23	-4.53	-2.21	-6.71	-4.07	-7.37	1.60	-3.41
ch9	-2.18	-4.50	-2.14	-6.55	-4.04	-7.33	1.57	-3.42
ch10	-2.26	-4.56	-2.22	-6.71	-4.08	-7.38	1.54	-3.48
ch11	-2.06	-4.39	-2.02	-6.43	-4.01	-7.38	1.58	-3.38
ch12	-2.09	-4.45	-2.11	-6.57	-3.99	-7.33	1.57	-3.72
ch13	-1.46	-3.94	-1.50	-5.99	-3.63	-6.86	1.78	-2.90
ch14	-1.70	-4.11	-1.73	-6.27	-3.56	-6.87	1.57	-3.44
ch15	0.13	-2.01	0.30	-4.27	-5.28	-8.41	2.03	-3.20
ch16	-0.89	-0.62	2.72	-1.71	b	b	-4.17	-8.03
ch17	-4.78	-3.95	16.20	12.52	11.75	8.72	12.67	7.68

^a Pas de complexe réactif trouvé

^b Pas de complexe produit trouvé

TABLE 4.10 – Energies relatives de la réaction $\text{Cl} + \text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2$ au niveau DF-LUCCSD(T)/CBS*. ΔE_e et ΔE_0^\ddagger représentent respectivement les énergies relatives électroniques et les énergies relatives avec la correction ZPE. Les énergies sont en kcal.mol^{-1} .

4.5 Type de réaction

Les fréquences de vibration harmoniques des états de transition des réactions $\text{Cl} + \text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$ et $\text{Cl} + \text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2$ sont respectivement présentées dans les tableaux (4.11)

et (4.12). Le paramètre L [209] calculé dans chaque cas permet de qualifier le type de réaction (type réactif ou produit). Il est défini comme :

$$L = \Delta R(C - H) / \Delta R(Cl - H) \quad (4.6)$$

où $\Delta R(C - H)$ représente la variation de la longueur de la liaison C-H entre l'état de transition (TS) et le réactif (R). $\Delta R(Cl - H)$ est la variation de longueur Cl-H entre l'état de transition (TS) et le produit (P).

Les réactions dont $L < 1$ sont de type réactif et celles dont $L > 1$ sont de type produit.

On constate d'après les résultats du tableau (4.11), que toutes les réactions sont de type produits sauf dans le cas de l'abstraction de l'hydrogène du groupement $CH_{2,\alpha}$.

Niveau de théorie	Reaction channel											
	ch1		ch2		ch3		ch4		ch5		ch6	
	L	ω_i	L	ω_i	L	ω_i	L	ω_i	L	ω_i	L	ω_i
B3LYP/6-311++G**	3.56	353i	3.63	310i	2.90	332i	2.50	477i	1.07	914i	a	a
M06-2X/6-311++G**	2.62	550i	2.63	693i	2.21	466i	1.90	549i	0.84	785i	5.12	421i
UMP2/6-311++G**	1.36	1076i	1.43	1080i	0.98	831i	1.05	901i	0.88	1160i	2.59	1035i
G3	2.16	1722i	2.20	1725i	1.98	1568i	1.95	1650i	1.51	2001i	2.65	365i
G4	3.76	294i	3.51	252i	2.81	300i	2.51	415i	1.05	884i	a	a
CBS-QB3	3.36	365i	3.46	323i	2.72	345i	2.36	477i	1.09	930i	a	a

^a No transition state structure located

TABLE 4.11 – Paramètre L et fréquences de vibration imaginaires des états de transition (ω_i ; en cm^{-1}) à différents niveaux de théorie et pour différents chemins de réaction dans le cas de la réaction du chlore avec l'acide valérique.

Chemins de réaction	ch1	ch2	ch3	ch4	ch5	ch6	ch7	ch8	ch9	ch10	ch11	ch12	ch13	ch14	ch15	ch16	ch17
ω_i	533i	493i	396i	356i	359i	359i	357i	362i	357i	372i	362i	358i	450i	363i	550i	831i	430i
L	2.65	2.72	2.16	2.39	2.30	2.31	2.30	2.32	2.30	2.33	2.27	2.35	2.19	2.44	1.90	0.83	5.11

TABLE 4.12 – Paramètre L et fréquences de vibration imaginaire des états de transition (ω_i ; en cm^{-1}) calculés niveaux de théorie M06-2X/6-311++G** pour différents chemins de réaction dans le cas de la réaction du chlore avec l'acide palmitique.

4.6 Constante de vitesse de réaction et durée de vie atmosphérique

4.6.1 Constante de vitesse de réaction

Les constantes de vitesse de réaction $\text{Cl} + \text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$ et $\text{Cl} + \text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2$ ont été calculées à partir des surfaces d'énergie potentielle M06-2X/6-311++G** , DF-LUCCSD(T)/CBS (pour l'acide valérique) et DF-LUCCSD(T)/CBS* (pour l'acide palmitique) au moyen de la TST pour une gamme de température allant de 150 à 500 K. Pour le groupement COOH, cas unique où les barrières restent positives après correction des énergies de la ZPE, nous avons une correction du *tunneling* d'Eckart pour le calcul de la constante de vitesse de réaction. Tous les calculs de constantes de vitesse ont été effectués grâce au programme de calcul KiSThelP [172].

Les courbes $\log_{10}k = f(1/T)$ pour l'abstraction de l'atome d'hydrogène des groupements particuliers (CH_3 , CH_2 , et COOH) des molécules d'acide palmitique (PA) et d'acide valérique (VA) sont représentées sur la figure (4.13). De manière générale, l'évolution des k^{TST} est très proche lorsqu'on passe de l'acide palmitique à l'acide valérique en M06-2X pour différents groupements des molécules d'acide (PA et VA). Par contre, on note un décalage un peu plus prononcé pour les k^{TST} calculées en DF-LUCCSD(T) entre le PA et VA. Ce décalage est certainement dû au fait que méthodes utilisées pour améliorer les énergies du VA et du PA différentes (DF-LUCCSD(T)/CBS pour l'acide valérique et DF-LUCCSD(T)/CBS* pour l'acide palmitique)

L'effet du *tunneling* sur la constante de réaction de l'abstraction des hydrogène des groupements est très faible. Ceci est visible lorsque l'on compare les courbes de la figure (4.13c) à celles de la figure (4.13d).

Les constantes de réaction k^{TST} à 298 K pour tous les chemins de réaction ch_i pour l'abstraction des hydrogènes par le chlore de l'acide valérique et de l'acide palmitique sont respectivement présentées dans les tableaux (4.13) et (4.14).

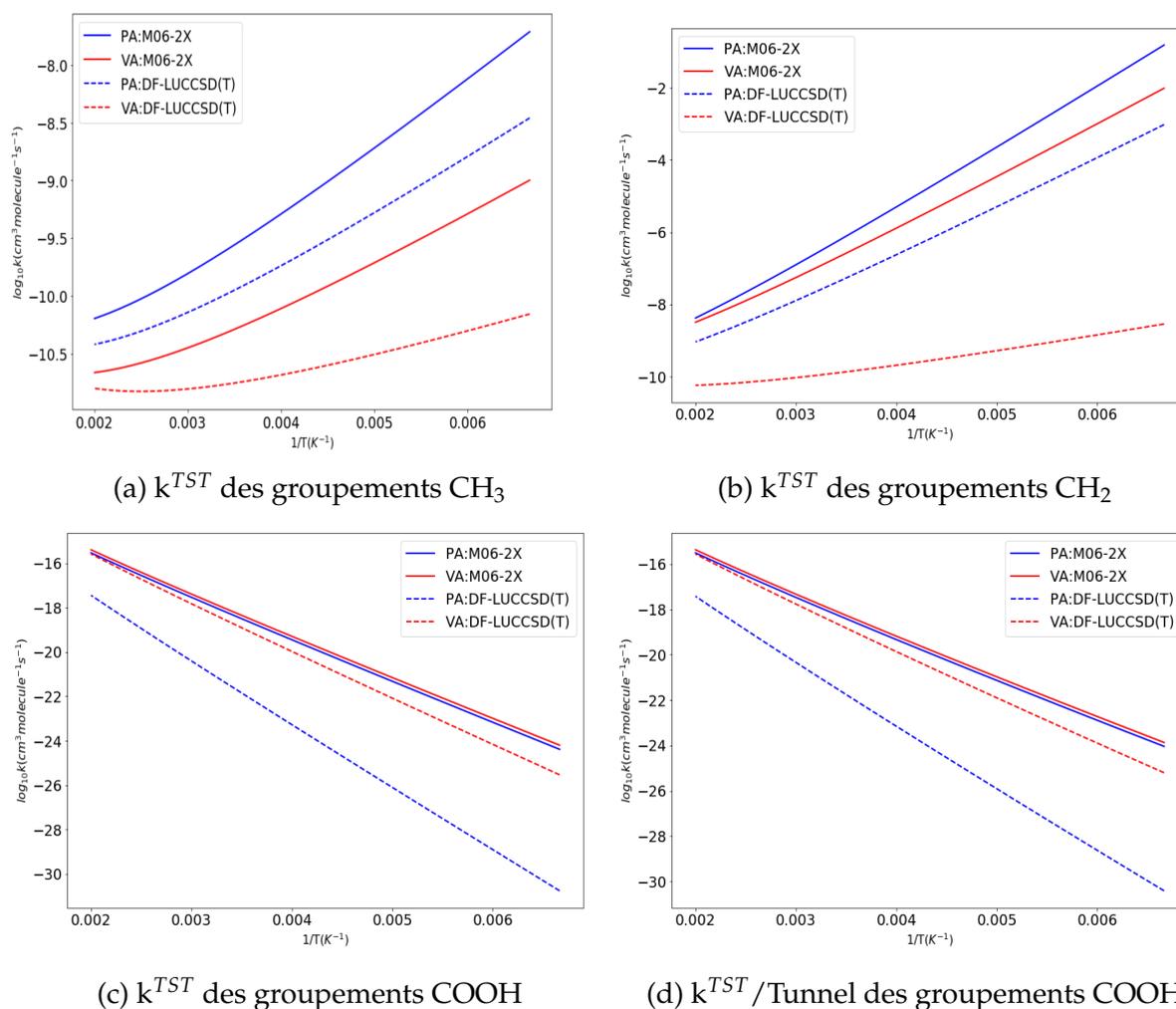


FIGURE 4.13 – Constantes de vitesse de réaction en fonction de la température pour quelques groupements particuliers.

Toutefois, il est important de noter que, du point de vu thermochimique, les courbes de la figure (4.13) à pente positive sont représentatives des réactions ayant une énergie d'activation négative (sans barrière) alors que les courbes à pente négative sont représentative des réactions ayant une barrière de réaction.

Chemins	$k^{TST} (cm^3 molecule^{-1} s^{-1})$	
	M06-2X	DF-LUCCSD(T)
ch1	$5.0 \cdot 10^{-11}$	$1.7 \cdot 10^{-11}$
ch2	$1.27 \cdot 10^{-10}$	$8.3 \cdot 10^{-11}$
ch3	$1.7 \cdot 10^{-07}$	$1.2 \cdot 10^{-10}$
ch4	$7.0 \cdot 10^{-09}$	$1.3 \cdot 10^{-09}$
ch5	$1.4 \cdot 10^{-10}$	$1.5 \cdot 10^{-11}$
ch6	$1.0 \cdot 10^{-18}$	$3.1 \cdot 10^{-19}$

TABLE 4.13 – Constantes de vitesse de la réaction d’abstraction de l’hydrogène par le chlore de l’acide valérique pour chaque chemin de réaction ch_i à 298 K.

Chemins	$k^{TST} (cm^3 molecule^{-1} s^{-1})$		Chemins	$k^{TST} (cm^3 molecule^{-1} s^{-1})$	
	M06-2X	DF-LUCCSD(T)		M06-2X	DF-LUCCSD(T)
ch1	$5.0 \cdot 10^{-11}$	$2.9 \cdot 10^{-11}$	ch10	$8.5 \cdot 10^{-07}$	$1.0 \cdot 10^{-07}$
ch2	$2.3 \cdot 10^{-10}$	$9.8 \cdot 10^{-11}$	ch11	$3.4 \cdot 10^{-07}$	$2.8 \cdot 10^{-08}$
ch3	$1.6 \cdot 10^{-07}$	$1.2 \cdot 10^{-08}$	ch12	$4.2 \cdot 10^{-07}$	$3.7 \cdot 10^{-08}$
ch4	$5.0 \cdot 10^{-07}$	$3.6 \cdot 10^{-08}$	ch13	$2.2 \cdot 10^{-07}$	$1.8 \cdot 10^{-08}$
ch5	$1.0 \cdot 10^{-06}$	$6.7 \cdot 10^{-08}$	ch14	$3.8 \cdot 10^{-07}$	$3.8 \cdot 10^{-08}$
ch6	$6.6 \cdot 10^{-07}$	$4.6 \cdot 10^{-08}$	ch15	$7.3 \cdot 10^{-09}$	$6.4 \cdot 10^{-10}$
ch7	$6.3 \cdot 10^{-07}$	$4.5 \cdot 10^{-08}$	ch16	$7.2 \cdot 10^{-11}$	$1.0 \cdot 10^{-11}$
ch8	$1.1 \cdot 10^{-07}$	$8.6 \cdot 10^{-08}$	ch17	$7.3 \cdot 10^{-19}$	$2.9 \cdot 10^{-22}$
ch9	$4.5 \cdot 10^{-07}$	$4.9 \cdot 10^{-08}$			

TABLE 4.14 – Constantes de vitesse de la réaction d’abstraction de l’hydrogène par le chlore de l’acide palmitique pour chaque chemin de réaction ch_i à 298 K.

4.6.2 Durée de vie atmosphérique

On peut définir, en considérant uniquement le chlore comme oxydant, la durée de vie du chlore radicalaire transformé en HCl dans la réaction d'abstraction de l'hydrogène des acides à partir de la formule suivante :

$$\tau = \frac{1}{k_{tot}[Cl]} \quad (4.7)$$

où $[Cl]$ (en atome.cm^{-3}) est la concentration du chlore dans l'atmosphère et k_{tot} la constante de vitesse de la réaction d'abstraction totale donnée par :

$$k_{tot} = \sum_i^{N_H} k_i \quad (4.8)$$

avec k_i la constante de vitesse de la réaction d'abstraction de l'atome d'hydrogène du chemin ch_i et N_H le nombre d'atomes d'hydrogène à abstraire de la molécule d'acide.

Les constantes de vitesse totales de réactions et les durées de vie de chlore pour une concentration atmosphérique de chlore en zone cotière $[Cl] = 1.3 \cdot 10^5 \text{ atome.cm}^{-3}$ [210] sont présentées dans le tableau (4.15). L'abstraction de l'hydrogène par le chlore est très rapide aussi bien dans le cas de l'acide valérique que de l'acide palmitique. La durée de vie atmosphérique du chlore est plus faible dans la réaction entre le chlore et l'acide palmitique.

Puisque nous ne disposons pas de données expérimentales à des fins de comparaison, nous préconisons les valeurs de la constante de vitesse de réaction et de la durée de vie atmosphérique du chlore issues des calculs DF-LUCCSD(T) aussi bien pour l'acide valérique que pour l'acide palmitique puisqu'il existe plusieurs chemins d'abstraction possibles (particulièrement les groupements CH_2).

Réaction	k_{tot} ($cm^3 molecule^{-1} s^{-1}$)		τ (s)	
	M06-2X	DF-LUCCSD(T)	M06-2X	DF-LUCCSD(T)
Acide valérique	$1.8 \cdot 10^{-07}$	$1.54 \cdot 10^{-09}$	43	5128
Acide palmitique	$7.4 \cdot 10^{-06}$	$5.63 \cdot 10^{-07}$	1	13

TABLE 4.15 – Constantes de vitesse totale de réaction et durées de vie atmosphérique du chlore entre les molécules d’acide et le chlore radicalaire à 298 K.

Les écarts observés dans les résultats du tableau (4.15) lorsqu’on passe de la fonctionnelle M06-2X à la méthode DF-LUCCSD(T) peuvent s’expliquer par le fait bien connu que les constantes de vitesse de réaction sont très sensibles aux variations des énergies d’activation.

4.7 Conclusion

Ce chapitre nous a permis d’étudier l’abstraction des atomes d’hydrogène par le chlore radicalaire des molécules d’acide valérique et d’acide palmitique. A partir de la DFT (fonctionnelle M06-2X et B3LYP), les géométries des états d’équilibre de la surface d’énergie ont été déterminées. Les énergies ont ensuite été améliorées grâce aux méthodes DF-LUCCSD(T) en faisant un calcul «single point» à partir des géométries M06-2X/6-311++G**. Les énergies relatives (entre les réactifs et l’état de transition) M06-2X se sont montrées très proches de celle corrigées DF-LUCCSD(T)/CBS. A l’exception du groupement COOH où il existe une forte barrière de réaction pour l’abstraction de l’atome d’hydrogène, tous les autres chemins de réaction présentent des barrières assez faibles (moins de 4 kcal/mol) qui deviennent presque toutes négatives lorsque l’on procède à la correction d’énergie de la ZPE. L’abstraction d’hydrogène par le chlore est donc très rapide comme le montre les constantes de vitesse calculées et la durée de vie du chlore en milieu marin en contact avec un acide gras ou carboxylique est très faible. On peut se poser la question de l’intérêt de pousser cette étude à la phase particulière vu que la réaction est très rapide en phase gazeuse, mais il faut voir ce système comme

un système test «*proof of concept*» qui nous permet de mettre place une méthodologie.

Chapitre 5

Modélisation d'un aérosol organique d'acide palmitique et étude de l'abstraction de l'hydrogène par le chlore radicalaire à sa surface

5.1 Introduction

Dans le chapitre précédent, nous avons étudié l'abstraction d'un atome d'hydrogène d'une molécule d'acide gras par le chlore radicalaire en phase gazeuse. Mais dans l'atmosphère, l'acide palmitique peut être trouvé sous la forme de particule d'aérosol ou recouvrant la surface d'une autre particule atmosphérique tel qu'un aérosol marin [48].

Ce chapitre est consacré à la modélisation d'un aérosol d'acide palmitique et à l'étude de l'abstraction d'un atome d'hydrogène par un atome de chlore radicalaire à la surface de celui-ci. Dans un premier temps, nous allons modéliser et analyser (structuration et interactions) l'aérosol grâce à la dynamique moléculaire classique. Puis, la réactivité en phase hétérogène avec un atome de chlore sera étudiée avec la méthode hybride ONIOM. L'objectif est de déterminer théoriquement une estimation du coefficient d'«uptake» réactif (γ) jamais calculé de façon théorique jusqu'à présent.

5.2 Modélisation de l'aérosol d'acide palmitique

5.2.1 Processus de génération d'agrégats

Toutes les simulations de dynamique moléculaire ont été réalisées à l'aide du code de dynamique moléculaire GROMACS [211, 212, 101] dans sa version 5.0.2 qui offrent de bonnes performances au niveau de la parallélisation, dans l'ensemble canonique (N, V, T) avec une boîte de simulation cubique de paramètre 16 nm dotée de conditions aux bords périodiques. Ces conditions de simulation permettent de conserver, un nombre constant de molécules dans le système, un volume constant et une température constante le long de la simulation. La température de simulation a été choisie égale à 300 K. Cette température est contrôlée par la méthode du couplage faible de Berendsen [99] permettant de relaxer rapidement vers une valeur d'équilibre avec un temps de relaxation de 0.1 ps. Bien que la pression soit une grandeur thermodynamique importante, nous avons choisi pour cette étude de ne fixer aucune valeur de la pression pour les raisons suivantes. D' une part, des études réalisées dans l'ensemble (N, P, T) n'ont pas mis en évidence l'influence de la pression sur le comportement des aérosols organiques [213, 214] . D'autre part, la présence d'un barostat dans une simulation de dynamique moléculaire tend toujours à combler le vide existant entre les images périodiques des agrégats, conduisant ainsi le système vers un état solide ou liquide infini, selon la température, dans les trois dimensions de l'espace. Ce comportement non souhaité du barostat dans la simulation d'aérosols atmosphériques a été également observé par B. Radola pendant des tests préliminaires lors de ses travaux de thèse [215].

Le pas de temps pour toutes les simulations a été fixé à $\Delta t = 2fs$ (à cause de l'importance de la taille du système) et les modes de vibration internes contraints à rester fixes le long de la simulation grâce à l'algorithme LINCS [106]. Un rayon de coupure de 1.4 nm est appliqué pour les interactions du type Lennard-Jones et coulombiennes à courte portée, ainsi que la méthode dite PME [216] (*Particle Mesh Ewald* en Anglais) pour prendre en compte les interactions électrostatiques à longue portée.

La géométrie initiale de l'acide palmitique utilisée dans les simulations de dynamique moléculaire est celle optimisée au chapitre précédent au niveau théorique M06-2X/6-311++G**. Lorsqu'il a fallu ajouter à notre système des molécules d'eau, toutes les géométries (angles, liaisons) des molécules d'eau ont été contraintes à rester rigides le long de la simulation avec les valeurs de paramètre du modèle SPC/E [94] en utilisant l'algorithme SETTLE [108].

Les charges partielles et les coefficients de Lennard-Jones ont été extraits du champ de force AMBER [90, 91, 92] qui signifie en Anglais *Assisted Model Building with Energy Refinement* et sont donnés dans le tableau de l'annexe A.

Afin d'éviter toute anomalie provenant de l'interaction entre agrégats et leurs images dues aux conditions périodiques, une grande taille de boîte telle qu'expliquée dans le chapitre sur les méthodes est choisie. Pour nos simulations, nous avons choisi une boîte cubique de dimension 16 nm, suffisamment grande pour supporter les simulations de dynamique moléculaire effectuées dans ce travail. Cette taille a été choisie à l'issue d'une série de tests sur des boîtes de tailles différentes (entre 8 et 16 nm).

Un noyau de condensation est initialement obtenu en équilibrant sur 20 ns, 20 molécules d'acide palmitique envoyées aléatoirement dans la boîte de simulation. Avant de procéder à l'équilibration, il est primordial de s'assurer que le système envisagé correspond à une structure d'énergie minimum. Un algorithme de minimisation («steepest descent») d'énergie est donc appliqué, ceci permettant de relaxer au maximum le système afin d'éviter son instabilité, pouvant conduire à la divergence des équations du mouvement en raison de forces de répulsion trop fortes. A partir du noyau de condensation obtenu, plusieurs systèmes sont ensuite simulés en rajoutant au système initial et de façon itérative 20 molécules d'acide palmitique. Le plus gros système simulé contient 200 molécules d'acide palmitique. Les figures (5.1) et (5.2) illustrent respectivement le processus de génération d'agrégats (aérosols) secs d'acide palmitique à partir de molécules de PA prises en phase gazeuse et d'agrégats humidifiés à partir d'un aérosol sec de 200 PA et de molécules d'eau. Les agrégats à différentes teneurs en eau sont obtenus en dispersant de façon aléatoire et itérative des molécules d'eau autour de l'agrégat sec.

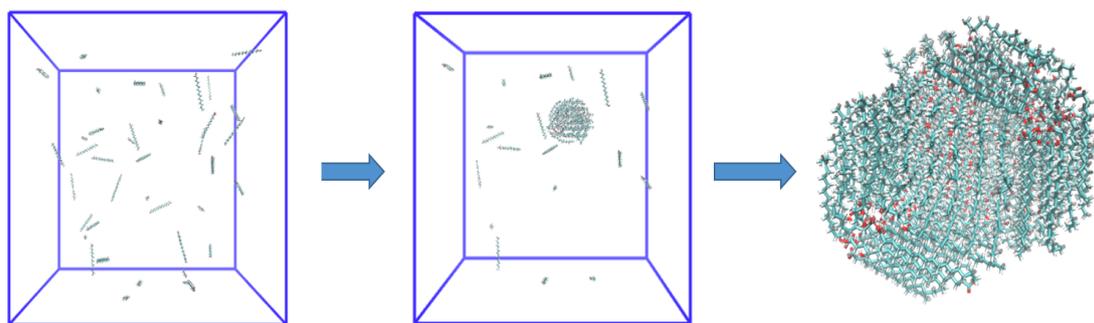


FIGURE 5.1 – Processus de génération d’aérosols sec d’acide organique à partir de molécules d’acide palmitique (PA) prises en phase gazeuse.

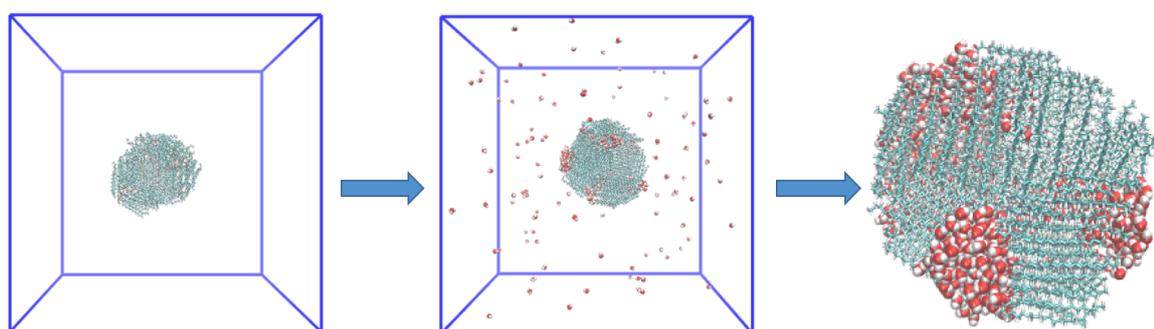


FIGURE 5.2 – Processus de génération d’aérosols humides à partir d’un aerosol sec de 200 PA et de molécules d’eau.

5.2.2 Méthodes d’analyse

Une fois les aérosols stabilisés, ils sont analysés. Les données utilisées pour l’analyse ont été extraites uniquement sur les deux dernières nanosecondes de la simulation après vérification que l’énergie totale du système est constante. Parmi les nombreuses propriétés qu’il est possible d’extraire de la simulation, nous nous sommes intéressés dans cette étude, principalement à l’organisation structurale de l’agrégat et aux

interactions énergétiques entre les molécules et le reste du système. Nous allons particulièrement, dans cette partie, présenter la fonction de distribution de paires $N(r)$ qui dépend directement de la distribution des distances inter-centres de masse autour du centre de masse d'un agrégat. L'idée est de montrer comment cette fonction permet de discuter l'organisation des molécules dans un agrégat donné.

On considère, sur la figure (5.3), les boules bleues qui représentent les centres de masse de chaque molécule (notée j) constituant un agrégat et la boule jaune le centre de masse de l'agrégat (noté i). La fonction $N(r)$ représente en quelque sorte la probabilité moyenne de trouver une particule j dans une couronne d'épaisseur Δr et située à une distance $r + \Delta r$ de la particule i (centre de masse de l'agrégat).

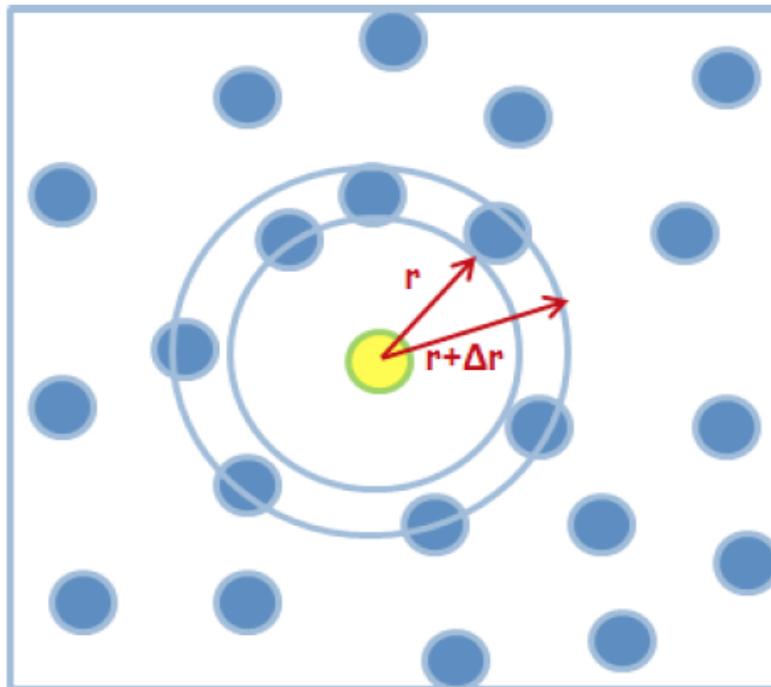


FIGURE 5.3 – Distribution $N(r)$ des centres de masse dans une couronne sphérique d'épaisseur Δr centrée sur le centre de masse de l'agrégat.

Pour cela, j'ai écrit plusieurs programmes en FORTRAN 90 et PYTHON afin d'automatiser d'une part les calculs liés à ces analyses et d'autre part leur représentation graphique. Ces programmes utilisent en entrées les résultats bruts (trajectoires) issus des simulations de dynamique moléculaire.

5.2.3 Structure des agrégats

Aérosol sec d'acide palmitique

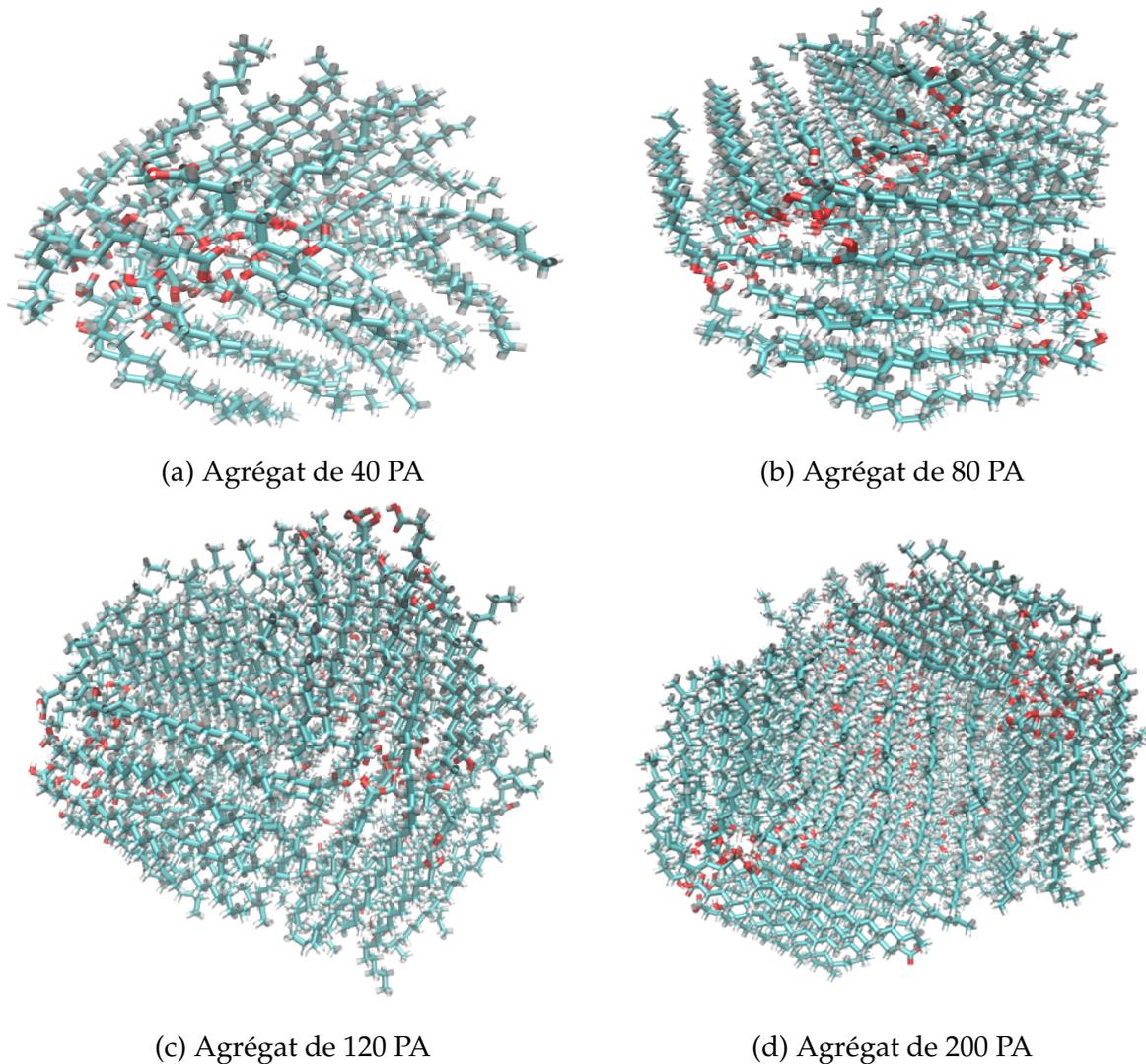


FIGURE 5.4 – Snapshots d'agrégats d'acide palmitique obtenus après une équilibration de 20 ns chacune.

Dans une des sections précédentes, nous avons vu le processus de génération étape par étape de l'aérosol d'acide palmitique. Nous présentons ici les résultats de l'analyse structurale de l'aérosol en fonction du nombre de molécule de PA le constituant. Nous avons pour cela choisi de regarder les structures des aérosols formés respectivement de 40 (40 PA), 80 (80 PA), 120 (120 PA), et 200 (200 PA) molécules d'acide palmitique dont les «snaphsots» de structures équilibrés sont représentés sur la figure (5.4). Ces

«snapshots» montrent une agrégation de molécules pour former un aérosol. Ce comportement (agrégation) a déjà été mis en évidence dans des études précédentes de dynamique moléculaire pour des acides courts tels l'acide acétique, l'acide propanoïque et l'acide formique [217, 218]. Localement, on peut observer également un alignement des chaînes.

Les distributions des molécules (centres de masse) par rapport au centre de masse de l'agrégat sont représentés sur la figure (5.5). Cette figure montre bien le fait que l'aérosol s'étale vers l'extérieur au fur et à mesure que le nombre de molécules augmente. Cette distribution permet d'estimer la taille moyenne de la particule, même si celle-ci n'est pas sphérique. Par exemple, pour 200 acides palmitiques, l'agrégat fait environ 6.5 nm de diamètre.

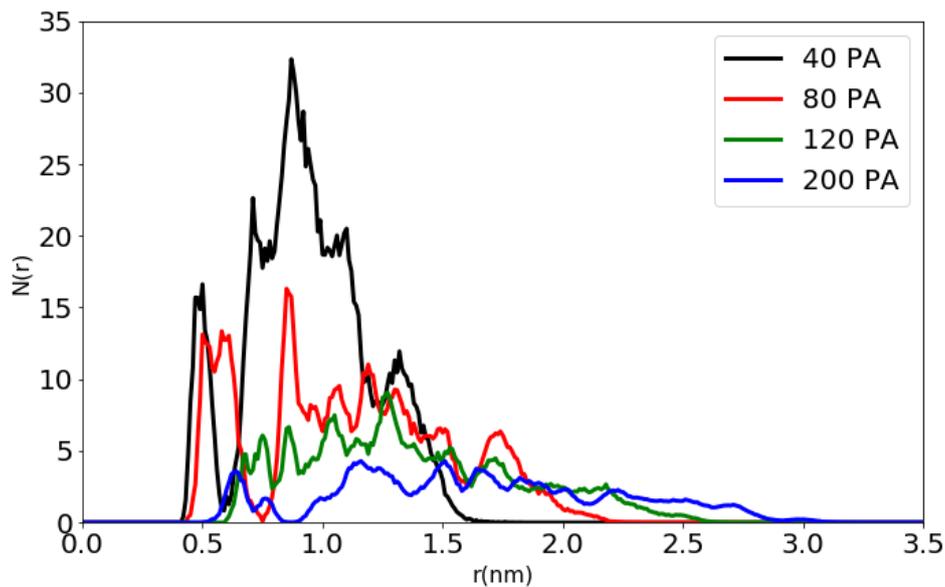


FIGURE 5.5 – Distribution des centres de masse des molécules de PA par rapport au centre de masse de l'agrégat pour 40, 80, 120 et 200 molécules.

Une analyse précise de l'évolution de la taille de l'aérosol en fonction du nombre de molécules d'acide palmitique (N_{PA}) nous a permis de représenter l'évolution du rayon de l'agrégat en fonction de ce nombre (voir Fig. 5.6). Cette évolution du rayon a été ajustée par la fonction :

$$f(x) = ax^n \quad (5.1)$$

où $a = 0.4885$ nm et $n = 0.3617$ et x représente le nombre de particules. Cette fonction est du type racine cubique et nous permet de considérer l'aérosol d'acide palmitique comme une particule quasi sphérique (valeur théorique 1/3 attendue) et homogène puisque les centres de masse des acides sont distribués dans tout le volume de l'agrégat.

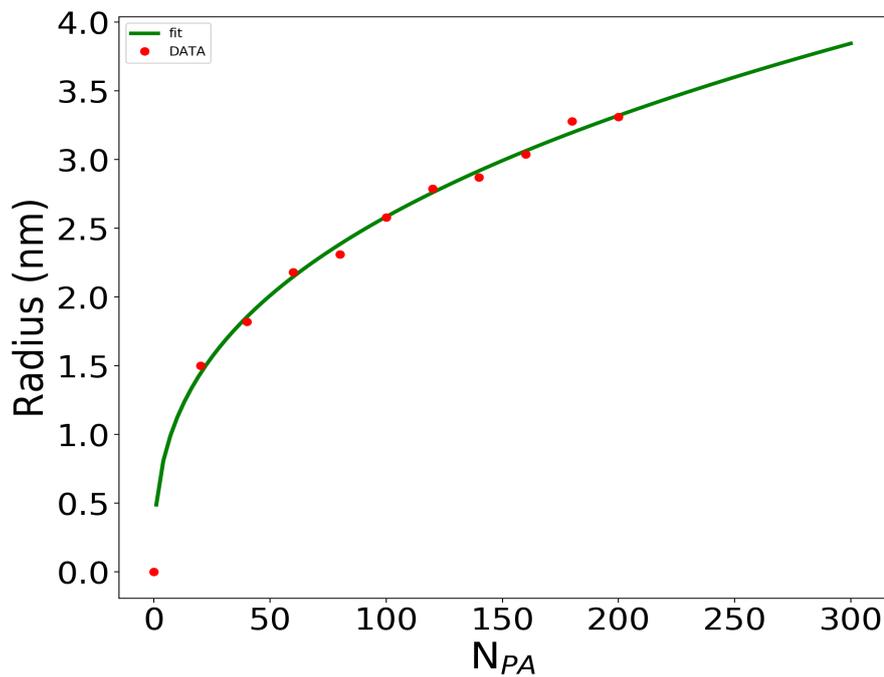
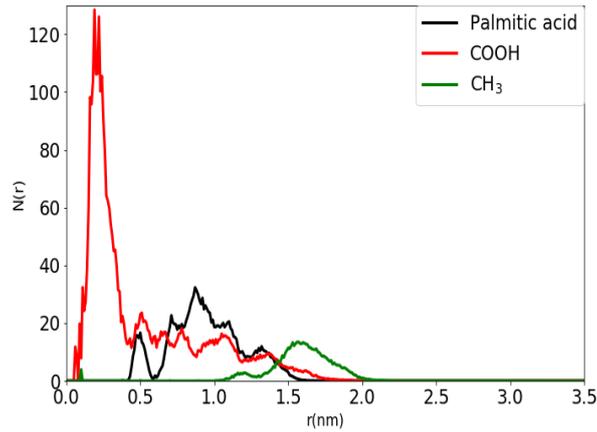


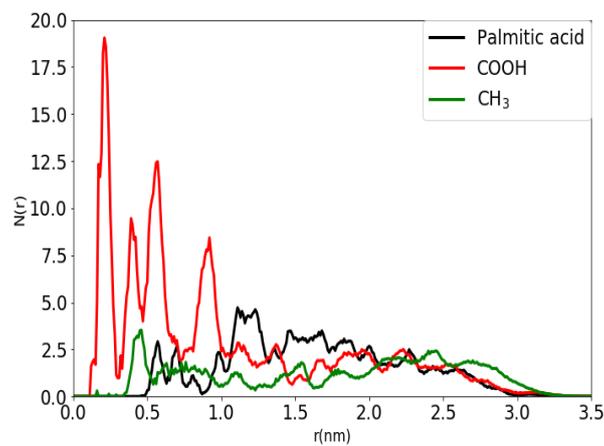
FIGURE 5.6 – Evolution du rayon de l'agrégat en fonction du nombre de molécules d'acide palmitique. Les points en rouge représentent les valeurs (rayon : N_{PA}) et la courbe verte l'ajustement de ces points.

Effet de la taille sur l'organisation structurale de l'agrégat

Deux agrégats constitués respectivement de 40 molécules d'acide palmitique (Fig. 5.4a) et de 200 molécules d'acide palmitique (Fig. 5.4d) ont été utilisés pour étudier l'effet de la taille sur l'organisation structurale de l'agrégat.



(a) 40 PA



(b) 200 PA

FIGURE 5.7 – Distribution des centres de masse des molécules d’acide palmitique (noir), des groupes COOH et CH₃ en rouge et vert respectivement. Toutes les distributions sont déterminées par rapport au centre de masse de l’agrégat.

Une analyse poussée de cette organisation est réalisée en calculant la densité $N(r)$ de présence dans un rayon donné (inférieur à 3.5 nm) des groupes COOH (tête hydrophile) et CH₃ (queue hydrophobe) autour du centre de masse de l’agrégat pour chaque système (40 PA ou 200 PA). Ces distributions sont ensuite comparées en prenant comme référence la densité de présence des centres de masse des molécules d’acide palmitique dans ce même rayon autour du centre de masse de l’agrégat.

Les distributions en noir sur les figures (5.7a) et (5.7b) montrent que les premiers centres de masse des molécules d’acide palmitique sont à 0.5 nm du centre de masse de l’agrégat dans les deux systèmes. Ces distributions s’étalent ensuite sur un rayon

dont la valeur est située entre $0.5 \leq r(\text{nm}) \leq 1.6$ pour le système 40 PA et $0.5 \leq r(\text{nm}) \leq 3.2$ pour le système 200 PA. Sur ces distributions, on note une forte présence de têtes COOH (centre de masse du groupe COOH) autour du centre de masse de l'agrégat (environ à 0.1 ou 0.2 nm) pour les deux systèmes, et s'étalant jusqu'à 2 nm pour le système 40 PA et 3.2 nm pour le système 200 PA. Les courbes vertes, quant à elles, représentatives des queues CH₃ montrent la présence des premières queues CH₃ à partir de 1.0 nm du centre de masse de l'agrégat pour le système 40 PA et à partir de 0.4 nm pour le système 200 PA. Elles s'étalent ensuite jusqu'à 2 nm pour le système 40 PA et 3.3 nm pour le système 200 PA. Ces observations nous permettent de conclure que, pour des petits agrégats, les têtes COOH sont orientées vers l'intérieur, ce qui favorise également la création des liaisons hydrogène intermoléculaires favorisant la formation du noyau de condensation. A l'inverse, les groupements CH₃ sont plutôt orientés vers l'extérieur. Le petit agrégat a donc tendance à s'organiser sous la forme d'une micelle. Lorsque le nombre de molécules augmente (cas du système 200 PA), toute cette organisation est rompue, on trouve aussi bien au centre de l'agrégat qu'à l'extérieur des groupements CH₃ ou COOH (détection par exemple des premiers CH₃ à 0.4 nm du centre de masse de 200 PA au lieu de 1.0 nm pour 40 PA). La figure (5.7a) montre également que les dernières présences des groupes COOH, CH₃ et centre de masse de molécules d'acide palmitique sont enregistrées à 3.3 nm du centre de masse de l'agrégat, ce qui correspond à la surface de l'agrégat. Ainsi, à la surface du système 200 PA, il existe non seulement des groupes COOH, CH₂ et CH₃, ce qui est intéressant pour la réaction d'abstraction avec le chlore.

Effet de la température et de la durée d'équilibration sur l'organisation structurale de l'agrégat

Un recuit a été appliqué sur l'agrégat sec de 200 PA à la température 300 K avec une montée à 350 K pendant 1 ns. L'agrégat chauffé à 350 K est ensuite rééquilibré pendant 10 ns à la température de 300 K. Les résultats présentés à la figure (5.8) montrent une quasi-superposition des profils de densité des centres de masse des molécules de PA de l'agrégats chauffé (350 K) avec celui de l'agrégat à 300 K. La courbe en rouge (350

K) de la figure (5.8) présente donc le profil de densité après avoir rééquilibré à 300 K et sur 10 ns l'agrégat chauffé. On note une faible influence du recuit à ce niveau sur l'organisation structurale de l'agrégat puisque les distributions avec ou sans recuit sont quasiment superposées.

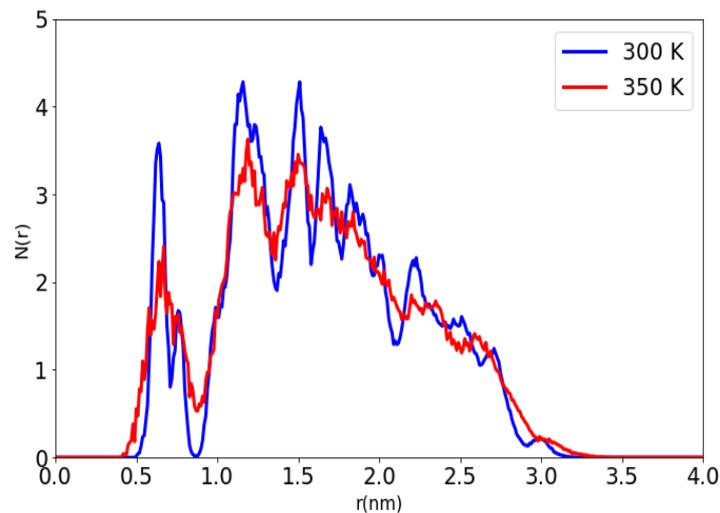


FIGURE 5.8 – Profils de centres de masse des molécules de PA en fonction du centre de masse de l'agrégat avant et après recuit thermique.

L'effet de la durée de simulation a été étudié à la fois sur l'organisation de structure de l'aérosol de 200 PA (profil des centres de masse des molécules de PA) et l'organisation des molécules d'eau adsorbées à la surface l'agrégat. La figure (5.9) montre le peu d'influence de la durée de simulation sur l'organisation des molécules de PA de l'agrégat sec.

Les observations faites à partir des figures (5.8) et (5.9) permettent de valider une bonne stabilité de notre aérosol. Elles traduisent aussi bien le fait que notre équilibration a conduit le système (200 PA) dans un état d'énergie minimale.

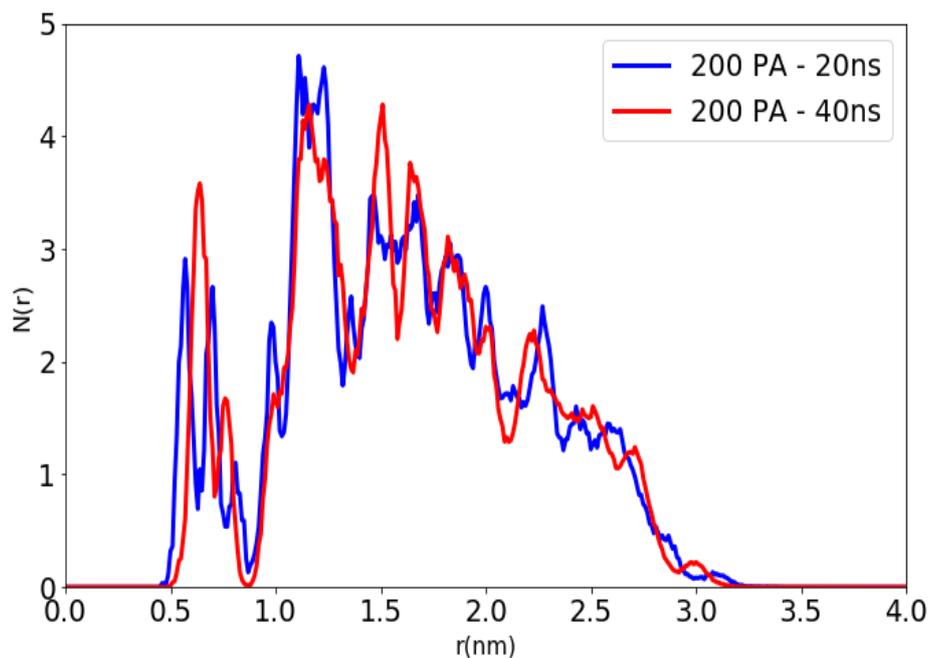


FIGURE 5.9 – Profils de densité des molécules de PA en fonction de la durée de la simulation à 300 K.

5.2.4 Effet de l’humidité sur l’agrégat d’acide palmitique

Dans le but d’approcher la réalité atmosphérique où les molécules d’eau sont omniprésentes, l’effet de l’humidité sur la particule modèle de 200 PA a été étudié. En ajoutant de façon itérative 100 molécules d’eau (H_2O) sur l’agrégat de 200 PA, 8 systèmes différents ont été créés. Les molécules ajoutées ont été envoyées de façon aléatoire à la surface de l’agrégat de 200 PA déjà équilibré pendant 20 ns. Pour chaque système (PA + molécules d’eau), une nouvelle équilibration d’une durée de 20 ns a été effectuée à la température de 300 K. Ainsi, les rapports (eau : acide palmitique) 1 : 1, 2 : 1 et 4 : 1 ont été considérés. La taille de la boîte de simulation (16 nm) déjà assez grande, a été maintenue constante pendant l’ajout des molécules d’eau.

Les images des différents systèmes considérés sont données dans la figure (5.10). Pour ne pas confondre les atomes d’oxygène et d’hydrogène qui appartiennent soit aux molécules d’acide palmitique ou soit aux molécules d’eau, nous avons choisi de représenter en vert les molécules d’acide palmitique et en rouge les molécules d’eau.

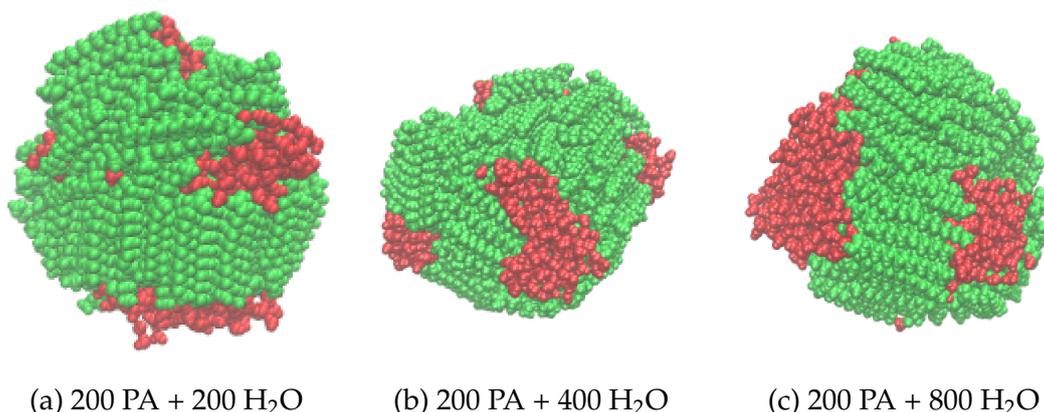


FIGURE 5.10 – Capture d’image des structures équilibrées d’aérosols constitués de 200 PA + 200 H₂O, 200 PA + 400 H₂O et de 200 PA + 800 H₂O correspondant respectivement aux rapports (eau : acide palmitique) 1 : 1, 2 : 1 et 4 : 1.

Les images de la figure (5.10) montrent que les molécules d’eau qui arrivent à la surface de l’aérosol sont attirées par les têtes hydrophiles COOH des molécules d’acide palmitique disponibles à la surface et forment des îlots d’eau. Quand le nombre de molécules d’eau augmente, les molécules d’eau supplémentaires sont préférentiellement adsorbées sur les sites déjà couverts en molécules d’eau conduisant ainsi à la formation d’îlots d’eau à la surface de l’aérosol. Ainsi toute la partie hydrophile reste non totalement couverte par les molécules d’eau. Cette observation est contraire à celles des études effectuées par Radola et al. [217] dans laquelle les molécules d’eau ont tendance à couvrir l’ensemble de la surface de l’agrégat d’acide propanoïque ou d’acide acétique. Cette différence peut se justifier par le fait que les molécules d’acide propanoïque ou d’acide acétique sont de petite taille, ce qui favorise une présence régulière de têtes hydrophiles COOH à la surface des agrégats formés par ces molécules tandis que les molécules d’acide palmitique, de taille assez conséquente, conduisent à la formation d’agrégats compacts avec une longue chaîne. Ainsi, les têtes hydrophiles COOH de l’acide palmitique engagé dans la formation de liaisons intermoléculaires à l’intérieur de l’agrégat pour la plupart sont moins disponibles en surface.

Pour pousser plus loin notre analyse, nous avons calculé, dans un premier temps, la distribution $N(r)$ des centres de masse d’acide palmitique par rapport au centre de masse de l’aérosol (200 PA) pour chaque teneur en eau (voir Fig. 5.11). Puis, nous avons

également calculé la distribution équivalente pour les molécules d'eau par rapport au centre de masse de l'agrégat (200 PA) pour chaque système ci-dessus (voir Fig. 5.12)). Cette analyse est faite en prenant comme référence la distribution des centres des molécules d'acide palmitique de l'agrégat sec correspondant.

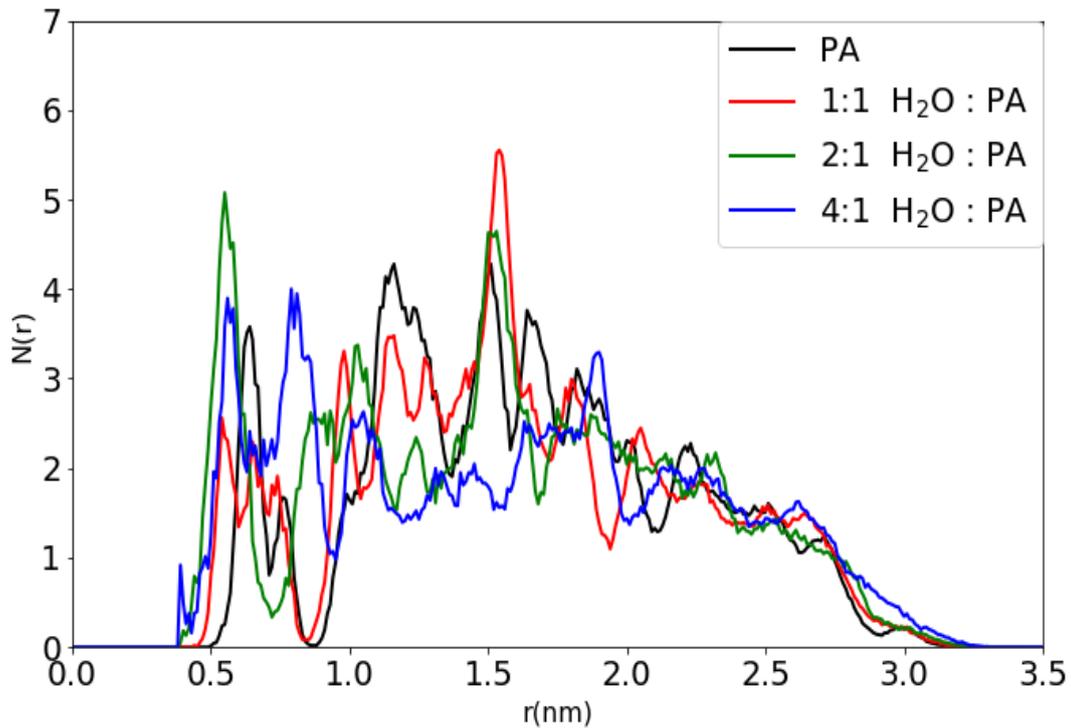


FIGURE 5.11 – Profil de densité des centres de masse de PA par rapport au centre de masse de l'agrégat pour les systèmes (eau : PA) 1 : 1, 2 : 1 et 4 : 1 .

La figure (5.11) montre l'influence presque inexistante de l'ajout des molécules d'eau à la surface de l'aérosol. Malgré le fait que les molécules d'eau sont itérativement ajoutées, la distribution des acides palmitiques ne s'étale pas davantage vers l'extérieur, l'agrégat étant compact. On note cependant un faible resserrement vers le centre de masse de l'agrégat des molécules d'acide palmitique avec le nombre de molécules d'eau. Ce resserrement est de l'ordre de 0.1 nm. On peut donc conclure que la structure de l'agrégat reste quasi identique en fonction de l'humidité bien que l'on note une faible déstructuration de la distribution à haute teneur en eau du côté de la surface.

L'analyse des distributions des molécules d'eau (Fig. 5.12) confirme la tendance observée sur les clichés, à savoir que les molécules d'eau restent majoritairement en

surface. Quelques molécules d'eau ont tendance à s'insérer à l'intérieur de l'agrégat comblant quelques trous laissés lors de la formation de celui-ci. On peut voir leur signature à partir de 1.2 nm pour le système 1 : 1 et à partir de 1.0 nm pour les systèmes 2 : 1 et 4 : 1.

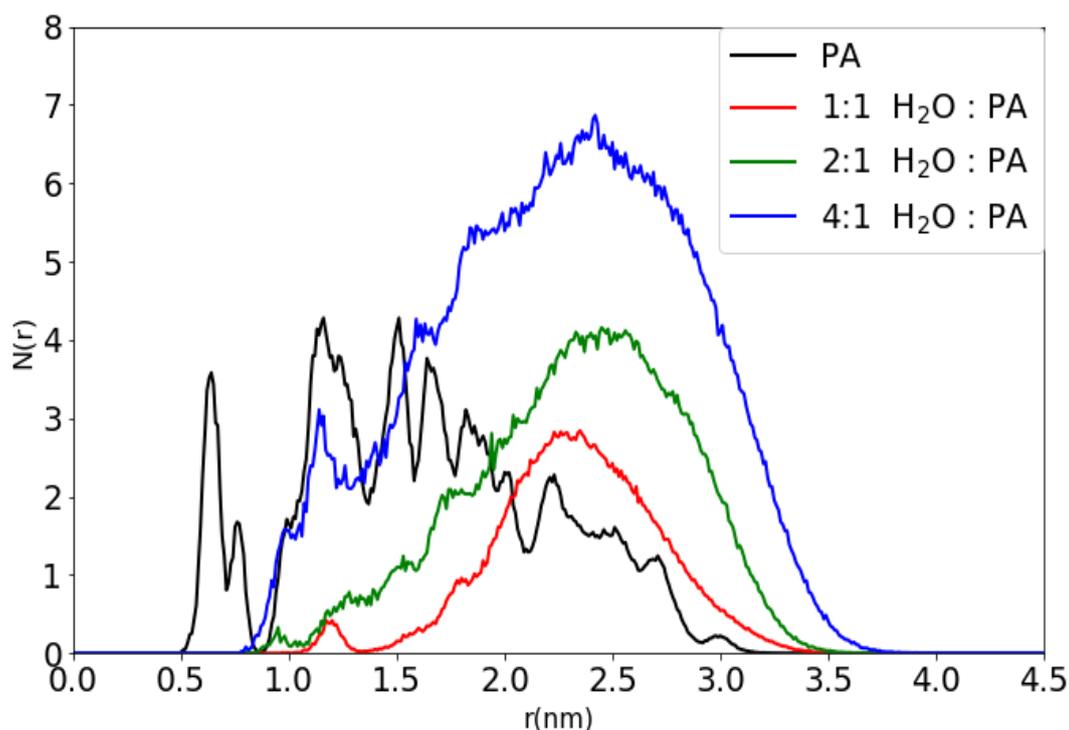


FIGURE 5.12 – Distribution des molécules d'eau par rapport aux centres de masse de l'agrégat de 200 PA. Les différentes courbes représentent les distributions des centres de masse des molécules d'eau par rapport au centre de masse de l'agrégat pour les systèmes (eau : acide palmitique) 1 : 1, 2 : 1 et 4 : 1. La courbe en noir représente la distribution des centres de masse de l'agrégat 200 PA sec.

5.2.5 Energies d'interaction

Les énergies d'interaction plus connues sous le nom de *Binding Energy* en anglais ont été calculées pour différents systèmes étudiés. Si on considère n molécules d'un composé A et m molécules d'un composé B dans un système, cette énergie représente en réalité l'énergie à fournir pour arracher une molécule de A du système et l'emmener à l'infini. Elle est calculée à partir de la somme des interactions intermoléculaires de Coulomb et de Van der Waals entre cette molécule et les autres. Nous représentons

dans la suite par :

- E^{A-B} : l'énergie d'interaction d'une molécule de A avec toutes les m molécules de B du système.
- E^{A-A} : l'énergie d'interaction d'une molécule de A avec les n-1 molécules de A restantes.

Les distributions d'énergie calculées pour les agrégats secs (40 PA, 80 PA, 120 PA et 200 PA) et l'agrégat 200 PA couvert à différentes teneurs en eau (à savoir 0 : 1, 1 : 1, 2 : 1 et 4 : 1 en ratio H₂O : PA) sont représentées sur les figures (5.13), (5.14) et (5.15), respectivement.

La distribution assez large des énergies E^{PA-PA} allant de -400 kJ/mol à -100 kJ/mol, pour différentes tailles d'agrégats secs fait ressortir deux pics significatifs (voir Fig. 5.13). Le premier situé à environ -300 kJ/mol est caractéristique de la formation de liaisons hydrogènes via une interaction du type tête-tête. Le second situé à environ -200 kJ/mol est lui caractéristique des liaisons de Van der Waals entre les chaînes (parallèles) des molécules acides. Ce comportement a également été observé dans les études de Lovrić et al. [219] lors de l'étude du recouvrement de la surface de NaCl par des molécules d'acide palmitique. A noter, qu'à partir d'une certaine taille (80 PA), les distributions deviennent très proches les unes des autres.

L'ajout de molécules d'eau à l'agrégat sec de 200 PA décale légèrement vers la droite la distribution d'énergie E^{PA-PA} d'une valeur d'environ 50 kJ/mol. On passe d'une distribution variant de -400 kJ/mol à -100 kJ/mol pour l'aérosol sec, à une distribution variant de -350 kJ/mol à -50 kJ/mol pour l'aérosol humidifié, les liaisons inter-acides se trouvant défavorisées en surface du fait de l'insertion d'eau. Si on considère que la valeur moyenne de l'énergie d'une liaison hydrogène est entre -20 et -25 kJ/mol [220], on peut dire que l'ajout de molécules diminue de 2, le nombre de liaisons hydrogènes établi entre les molécules acides de l'aérosol sec. Par contre, l'ajout de molécules d'eau supplémentaires (ratio 2 : 1 et 4 : 1) est sans effet significatif sur la distribution de l'énergie d'interaction E^{PA-PA} (effet de saturation).

La formation des liaisons hydrogène entre molécules d'eau pour différents ratios eau : acide palmitique a été également analysée. La figure (5.14b) montre une distribu-

tion de l'énergie d'interaction $E^{H_2O-H_2O}$ pour plusieurs ratios eau : acide palmitique. La présence d'un pic allant de -50 kJ/mol à -100 kJ/mol en passant par -75 kJ/mol est identifiée lorsqu'on passe du ratio eau : acide palmitique 1 : 1 à 4 : 1 en passant par le ratio 2 : 1. Cette observation met en évidence l'augmentation du nombre de liaisons hydrogène impliquées dans les interaction $H_2O - H_2O$ lorsqu'on augmente le nombre de molécules d'eau à la surface. Cette augmentation du nombre de liaisons d'hydrogène est liée à la formation d'îlots comme observée sur les clichés.

Il existe aussi une formation de liaisons hydrogènes entre les molécules d'acide palmitique et les molécules d'eau et vice versa. Ceci est mis en évidence par la distribution des énergies d'interaction E^{PA-H_2O} et E^{H_2O-PA} de la figure (5.15), présentant un pic significatif entre -25 et -50 kJ/mol, indiquant la formation d'une ou deux liaisons hydrogènes entre molécules d'acide et molécules d'eau. L'augmentation du nombre de molécules d'eau ne semble pas avoir d'impact sur le nombre de liaisons hydrogène formées dans ce cas. Ceci peut s'expliquer par le fait que les premières molécules d'eau qui parviennent à la surface de l'agrégat forment des liaisons hydrogène avec les têtes COOH disponibles et les saturent. Ainsi, toutes les molécules d'eau suivantes n'ont plus que la possibilité de se fixer à d'autres molécules d'eau, l'interaction eau-eau étant forte. Ceci est une autre justification de la présence d'îlots d'eau à la surface de l'agrégat.

Les figures (5.14b) et (5.15) révèlent l'existence d'un pic à 0 kJ/mol. Dans le premier cas (Fig. 5.14b), il s'agit de la mise en évidence des molécules d'eau isolées dans l'agrégat situé à une distance supérieure à 1.4 nm (rayon de coupure) d'autres molécules d'eau. Toutes les molécules d'eau du système ne forment donc pas que des îlots à la surface. Dans le deuxième cas (Fig. 5.15), il s'agit d'une part, de la mise évidence des molécules de PA qui n'interagissent avec aucune molécule d'eau (a) et d'autre part des molécules d'eau qui n'interagissent avec aucune molécule de PA (b). Les molécules d'eau concernées dans ce deuxième cas pourraient être celles placées à la surface des îlots formés sur les agrégats. La figure (5.14b) montre également l'augmentation du nombre de molécules d'eau isolées vis à vis des autres molécules d'eau, tandis que les figures (5.15a) et (5.15b) montrent respectivement la diminution du nombre de mo-

lécules de PA isolées vis à vis des molécules d'eau et l'augmentation du nombre de molécules d'eau isolées vis à vis des molécules de PA lorsque l'on augmente le nombre de molécules dans le système.

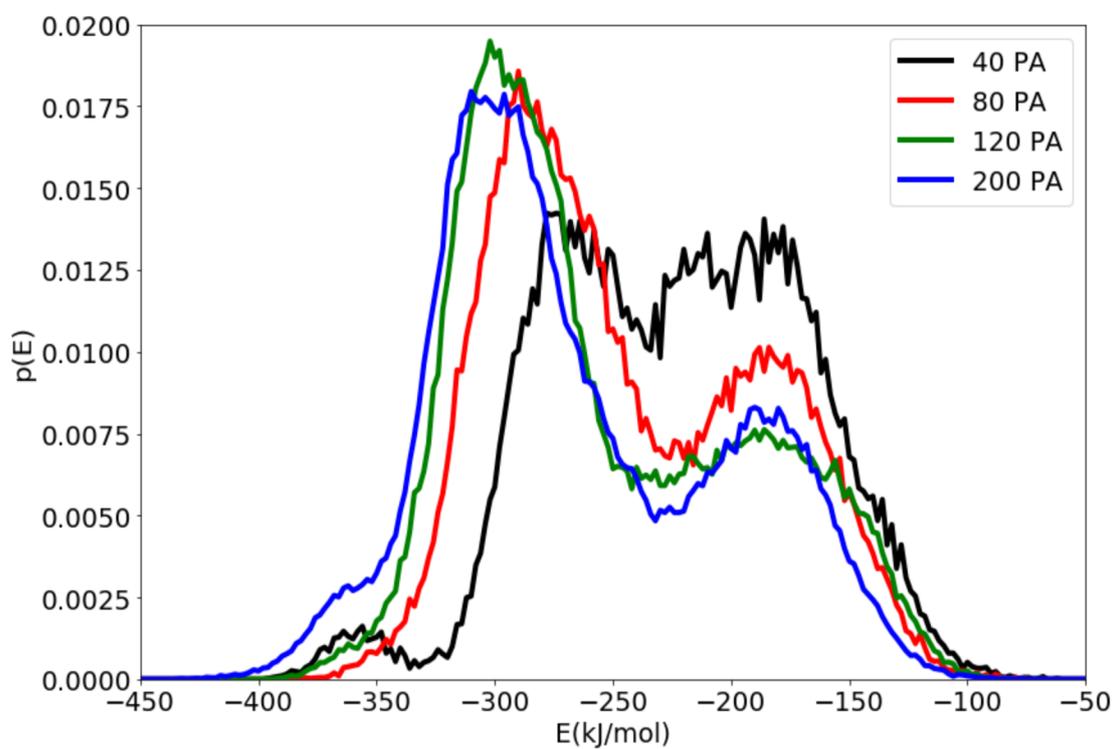
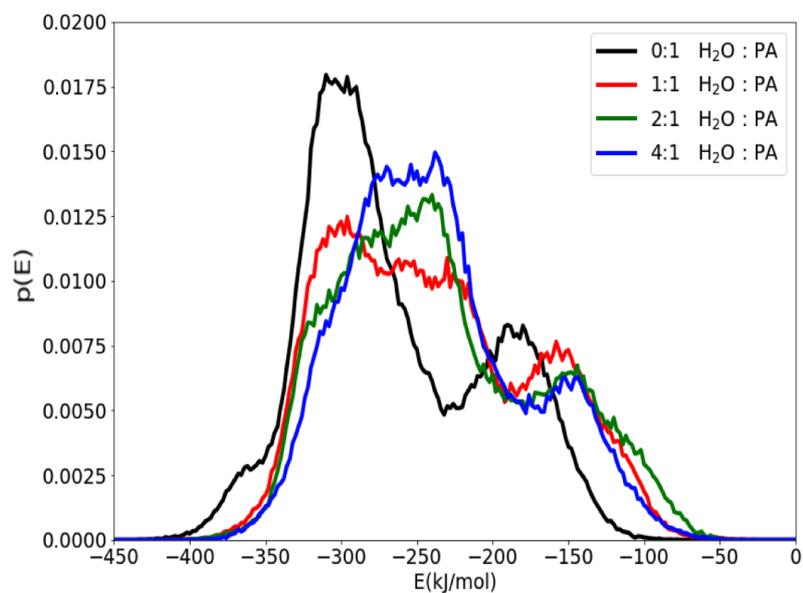
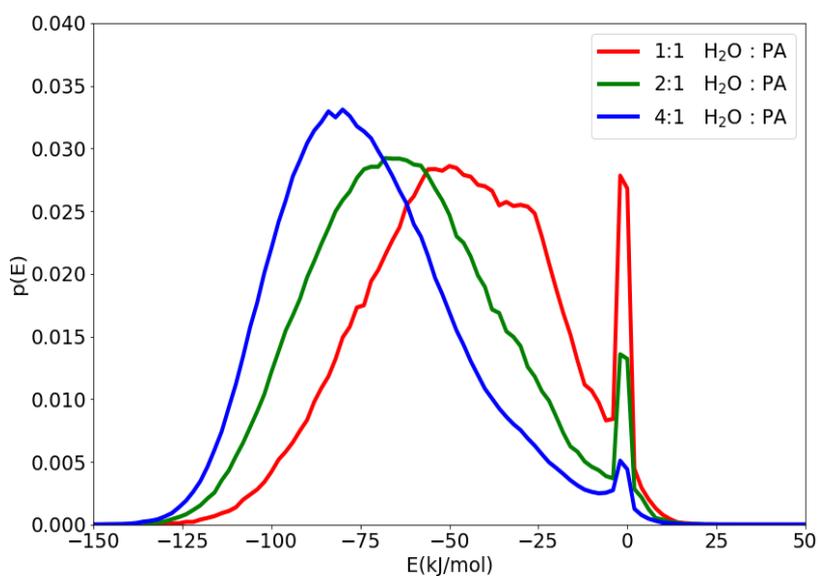


FIGURE 5.13 – Distribution des énergies E^{PA-PA} pour les agrégats de différentes tailles.

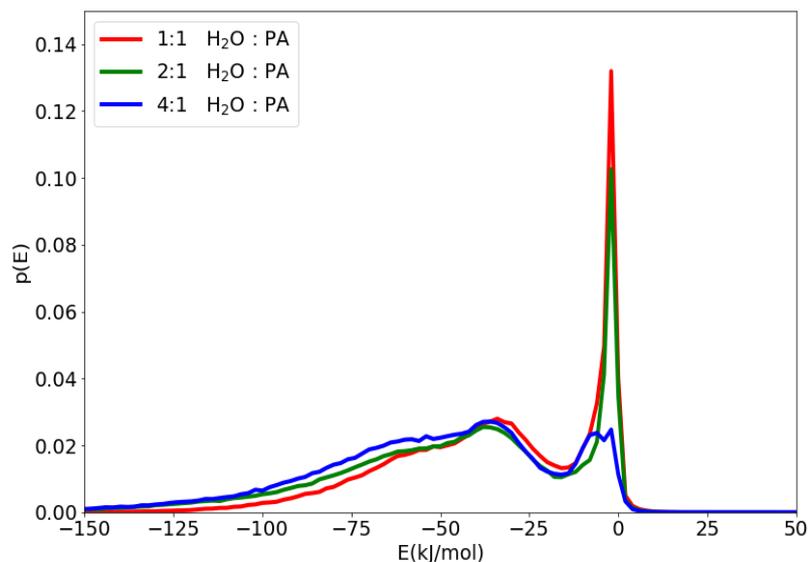


(a)

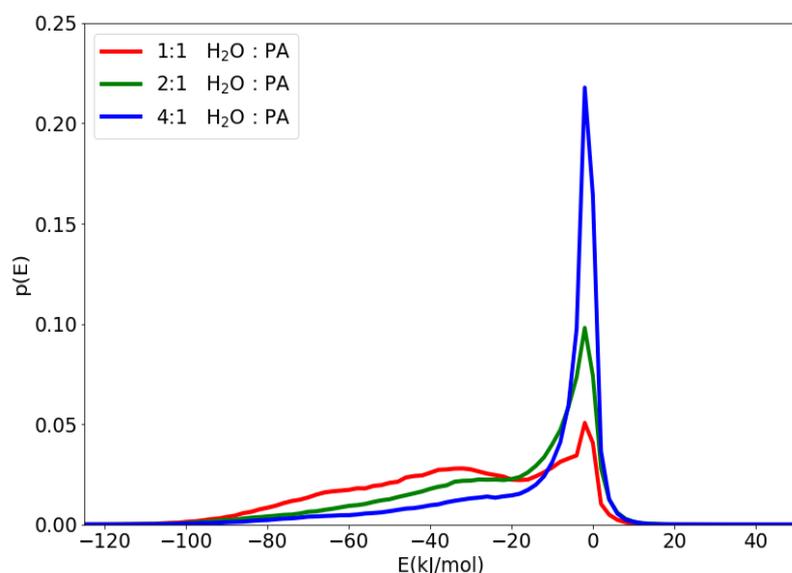


(b)

FIGURE 5.14 – Distribution des énergies E^{PA-PA} (a) et $E^{H_2O-H_2O}$ (b) à 300 K pour l'aérosol de 200 PA à différentes teneurs en eau.



(a)



(b)

FIGURE 5.15 – Distribution des énergies E^{PA-H_2O} (a) et E^{H_2O-PA} (b) à 300 K pour l'aérosol de 200 PA à différentes teneurs en eau.

Durant cette thèse, nous n'avons pas eu le temps de modéliser des aérosols de plus grande taille, ni de tester d'autres ratios eau : acide palmitique que ceux présentés plus haut. Les analyses structurales et énergétiques révèlent des tendances cohérentes. Nous utiliserons l'agrégat sec généré par dynamique moléculaire pour aborder la réaction d'abstraction étudiée précédemment en phase gazeuse cette fois ci en phase

hétérogène, à la surface de cette particule modèle.

5.3 Etude de la réactivité hétérogène

5.3.1 Approche générale

L'abstraction des atomes d'hydrogène par le chlore radicalaire à la surface d'aérosols organiques d'acide palmitique a été étudiée pour différents systèmes, à savoir 40 PA, 80 PA et 200 PA représentant respectivement, les agrégats formés de 40, 80 et 200 molécules d'acide palmitique. Pour y parvenir, nous avons utilisée une approche hybride du type QM/MM [156] combinant à la fois la mécanique quantique (QM) et la mécanique moléculaire classique (MM). La méthode QM/MM est la méthode ONIOM(QM : MM) disponible dans le code de chimie quantique GAUSSIAN 09 [221] et présentée dans la partie Méthodes. J'ai écrit un programme en FORTRAN 90 permettant d'identifier les atomes d'hydrogène à la surface et dont les détails sont donnés dans la section suivante. Pour chaque système, 50 atomes d'hydrogène sont aléatoirement sélectionnés tout en minimisant le nombre de molécules d'acide palmitique impliquées. Cette astuce de minimisation permet de gagner en nombre de calculs à réaliser lors de l'exploration de la surface d'énergie potentielle de la réaction. Pour chaque système, 50 chemins de réaction sont donc explorés.

La division des régions QM et MM pour chaque chemin de réaction est telle que, la partie QM est constituée de la molécule d'acide palmitique contenant l'atome d'hydrogène à attaquer et l'atome de chlore tandis que la partie MM quant à elle, est constituée de toutes les molécules d'acide palmitique restantes du système (voir Fig. 5.16). Ainsi, on a une partie QM qui reste de taille identique pour les différents systèmes et une partie MM qui contiendra 39, 79 ou 199 molécules suivant la taille d'agrégat considérée. Le champ de force AMBER est utilisé pour la partie MM comme en dynamique moléculaire, alors que la partie QM est traitée au niveau M06-2X/6-311++G** qui a été validée lors de l'étude en phase gaz. Afin de réduire le coût numérique, nous avons choisi de geler les atomes de la partie MM pendant les optimisations de géométries.

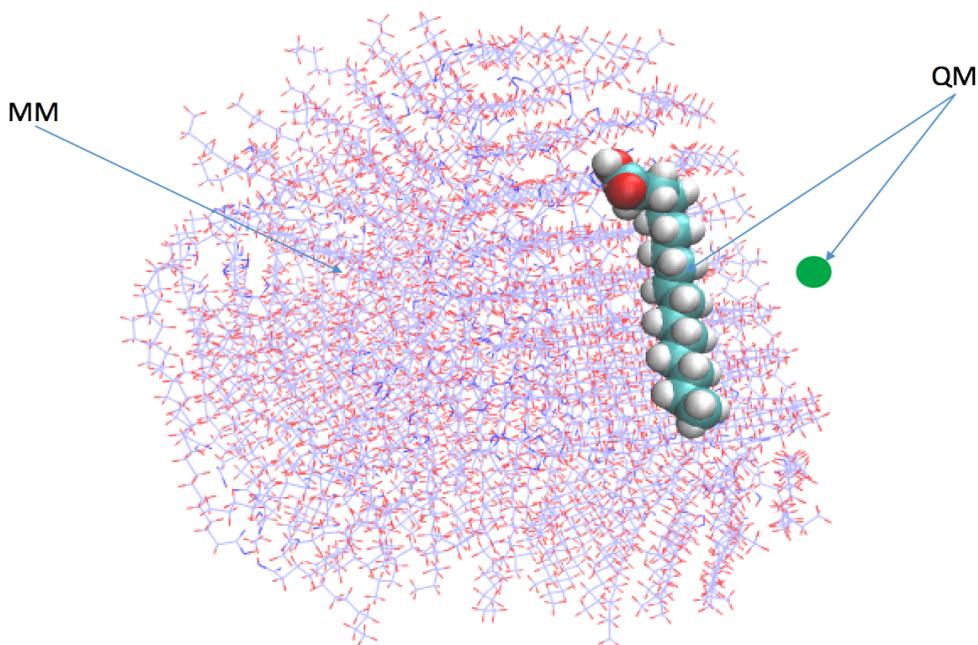


FIGURE 5.16 – Répartition des régions QM et MM pour les calculs ONIOM(QM : MM) à la surface d'un aérosol constitué de 200 molécules d'acide palmitique attaqué par le chlore radicalaire. La région QM est représentée par une molécule d'acide palmitique et l'atome de chlore, tandis que la région MM est constituée de 199 molécules d'acide palmitique restantes.

Pour chaque système, nous avons utilisé une configuration équilibrée de l'agrégat sec obtenue par simulation MD à 300 K comme géométrie de départ pour les optimisations de géométries. Les distances et angles initiaux entre les atomes de carbone, hydrogène et de chlore impliqués dans la réaction ont été pris sur la base des résultats de la réactivité en phase gazeuse présentés au chapitre précédent.

Au vu du nombre de chemins de réaction (150 pour les 3 systèmes), j'ai écrit un programme permettant de générer automatiquement des inputs (fichiers d'entrée) GAUSSIAN pour les calculs ONIOM en partant des géométries issues des résultats de dynamique moléculaire. Un avantage de ce programme est qu'il positionne par exemple, pour le cas d'un état de transition, l'atome de chlore telle que la structure de la partie QM soit proche de la structure d'un état de transition en phase gazeuse. Cette astuce permet de réduire le coût numérique à consacrer à l'optimisation ou à la recherche de

l'état de transition.

Les énergies électroniques et les fréquences (pour la partie QM) de vibration des réactifs, produits et états de transition ont été calculées pour les géométries optimisées. Les interactions électrostatiques sont traités dans un premier temps de façon classique en utilisant le schéma ONIOM(QM : MM)-ME. Puis, l'effet de la polarisation du nuage électronique de la partie QM par les charges de la partie MM est pris en compte en faisant un calcul «single point» ONIOM(QM : MM)-EE à partir de toutes les géométries optimisées en ONIOM(QM : MM)-ME. Les charges partielles atomiques Q_{Eq} pour les calculs MM ont été automatiquement attribuées aux atomes du système grâce à l'utilisation du mot clé *Uncharged* dans GAUSSIAN 09. Cette procédure attribue une charge à tout atome défini dans l'input mais sans charge spécifiée. Afin de produire de pas d'itération plus précis que l'algorithme de micro-itération utilisé par défaut [222], nous avons utilisé le mot-clé *QuadMac* pour l'optimisation des réactifs et produits. Finalement, le mot clé *Opt = (QuadMac, TS, CalcFC)* a été utilisé pour les états de transition afin d'aider le système à aller «proprement» dans la direction du «vrai» état de transition.

5.3.2 Caractérisation de la surface de l'aérosol et identification d'atomes d'hydrogène

Surface de Connolly

L'analyse de la surface de l'aérosol a également été réalisée au moyen d'une surface de Connolly encore appelé **Solvent Accessible Surface (SAS)** en anglais. Cette méthode consiste à sonder la surface de la particule. On laisse rouler à la surface de celle-ci un atome quelconque dont le rayon est égal à son rayon de Van der Waals. En analysant la surface totale accessible par cet atome (voir Fig. 5.17a), on détermine la surface totale de l'agrégat. La figure (5.17b) donne l'évolution de la surface de l'aérosol 200 PA en fonction du temps. Les mesures effectuées sur 2 ns révèlent une surface moyenne de $S = 156 \pm 4 \text{ nm}^2$ pour l'agrégat de 200 PA. Cette valeur vient confirmer une fois encore la forme sphérique de notre aérosol en ce sens que cette valeur de S la surface ($S = 4\pi r^2$)

d'une sphère de rayon $r=3.5$ nm.

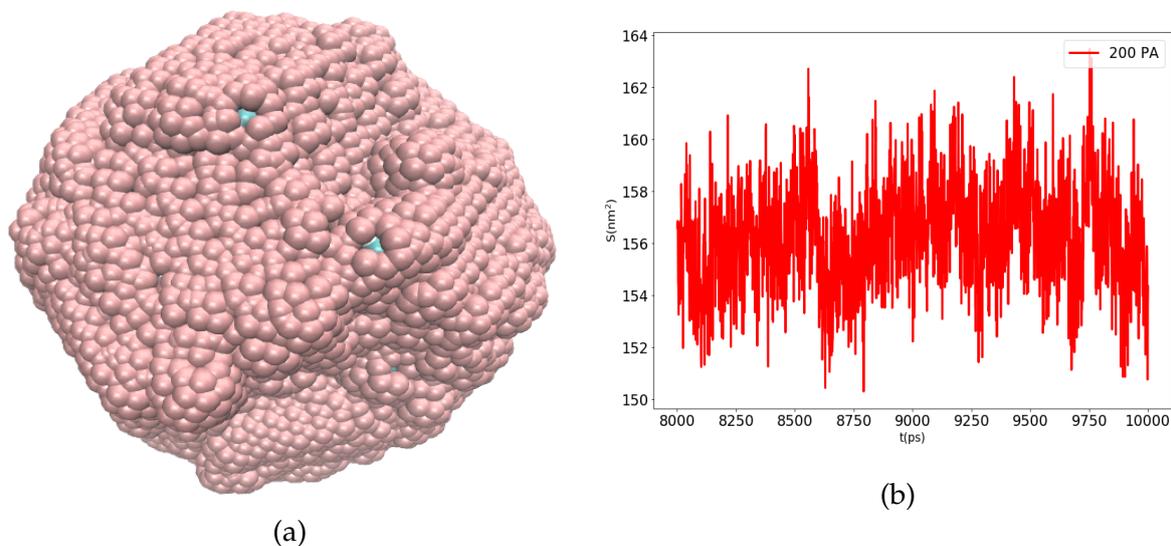


FIGURE 5.17 – Sondage de la surface d'un aérosol au moyen de la méthode SAS.

Identification des atomes d'hydrogène à la surface

L'identification des atomes d'hydrogène à la surface de l'aérosol modèle a été réalisée grâce à un programme que j'ai écrit en FORTRAN 90. L'idée de base a été de supposer que les atomes d'hydrogène de la surface peuvent être attaqués par des atomes de chlore qui arrivent de façon perpendiculaire à celle-ci. Ceci nous permet de simplifier les aspects de modélisation. Ainsi nous avons introduit un paramètre r_0 (voir Fig. 5.18) dans notre programme permettant de mieux filtrer les atomes d'hydrogène susceptibles d'être attaqués par les atomes de chlore.

Dans les parties précédentes, nous avons montré à travers l'ajustement de l'évolution du rayon de l'agrégat en fonction du nombre de molécules et la détermination de la surface de Connolly que notre aérosol pouvait être considéré comme étant sphérique. Cette supposition permettrait tout simplement de trouver les atomes d'hydrogène à une distance égale au rayon de la sphère comme étant les atomes de la surface. Mais, si on regarde de plus près notre agrégat, on constate qu'il présente des irrégularités de structure à la surface ne permettant donc pas l'accès direct à tous les atomes d'hydrogène par le radical de chlore qui arrive perpendiculairement à la surface. C'est

donc pour tenir compte de cela que nous avons introduit dans notre programme le paramètre r_o (rayon des sphères en vert/rouge) tel que présenté sur la figure (5.18).

L'idée est de délimiter chaque atome d'hydrogène identifié à la surface par une sphère de rayon r_o . Puis de vérifier à l'intérieur de ce rayon (par rapport au centre de l'agrégat) qu'il n'existe aucun autre atome au-dessus de l'hydrogène choisi. Si aucun atome n'est trouvé dans ce cas, on considère que l'atome d'hydrogène choisi est à la surface (donc adéquat pour être attaqué par le chlore). Ainsi, sur la figure (5.18), on peut voir que selon la valeur de r_o , l'atome d'hydrogène H1 est à la surface (si on considère la sphère verte) et pas à la surface (si on considère la sphère rouge). Par contre l'atome d'hydrogène H2 reste à la surface quelle que soit la valeur de r_o .

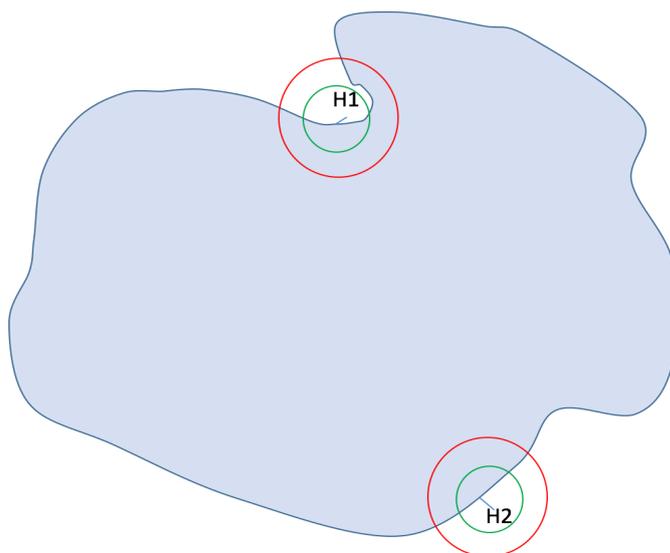
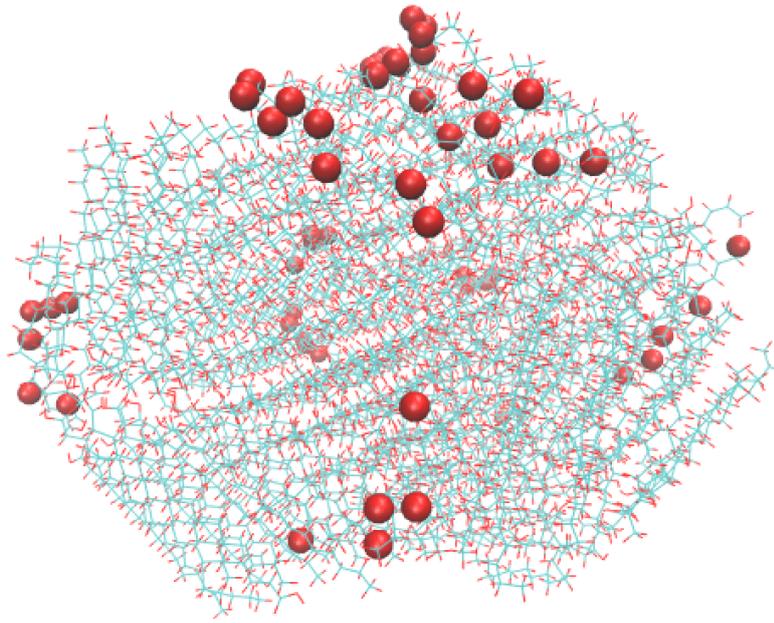
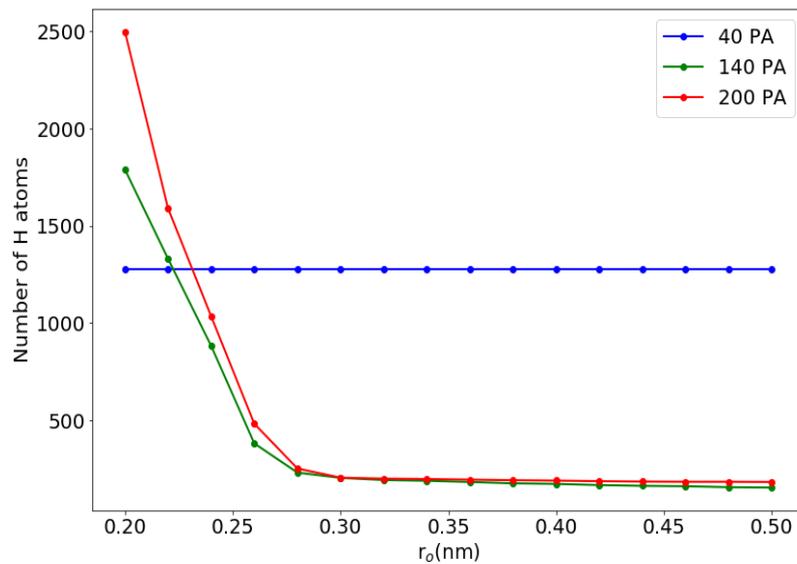


FIGURE 5.18 – Sélection précise des atomes d'hydrogène pouvant facilement être attaqués par le chlore radicalaire à la surface de l'agrégat.



(a)



(b)

FIGURE 5.19 – Exemples de quelques atomes d’hydrogène identifiés à la surface de l’aérosol de 200 PA (a) et courbes d’évolution du nombre d’atomes d’hydrogène identifiés à la surface en fonction du rayon r_0 (b).

La figure (5.19) présente quelques atomes d’hydrogène identifiés à la surface de l’aérosol de 200 PA et l’évolution du nombre d’atomes d’hydrogène identifiés à la surface en fonction du rayon r_0 . La figure (5.19b) révèle deux informations importantes

à savoir :

- une constance du nombre d'atomes d'hydrogène (pour une valeur égale au nombre total d'atomes d'hydrogène du système) à la surface quelle que soit la valeur de r_o pour l'agrégat 40 PA. Ceci traduit le fait que, bien que le système 40 PA est de forme quasi-sphérique, il ne forme pas encore un vrai agrégat. Il n'y a pas encore de cavité ou renforcement au niveau de la surface car tous les atomes sont encore exposés.
- une décroissance très rapide du nombre d'hydrogènes à la surface avant d'atteindre la convergence autour de 200 hydrogènes à partir de $r_o = 0.3$ nm pour les systèmes 140 PA et 200 PA. Ce qui respecte parfaitement nos suppositions lors de l'introduction de notre paramètre r_o . On peut dire ici que le système 200 PA est représentatif d'un agrégat.

5.3.3 Energies d'activation

Les énergies d'activation pour les 50 chemins de réaction ont été calculées, pour différents systèmes à savoir, le système 40 PA, 80 et 200 PA en réaction avec l'atome de chlore radicalaire. Nous avons choisi d'étudier 50 chemins de réaction puisqu'il a été montré que pour atteindre une précision de 1 kcal/mol sur les énergies avec une confiance de 95 %, il est suffisant d'avoir une statistique sur 50 configurations environ [223]. Si nous avions disposé de davantage de temps et si l'analyse des résultats pouvait se faire de manière automatique, nous aurions pu augmenter la taille de cet échantillonnage. Il s'agit pour chaque réaction, d'une abstraction d'atome d'hydrogène par le chlore à la surface de l'aérosol, qui est, nous le rappelons, l'étape initiale du processus d'oxydation. Dans un premier temps, nous avons calculé les énergies d'activation (barrières énergétiques de réaction d'abstraction de l'atome d'hydrogène par le chlore) électronique au niveau de théorie ONIOM(AMBER : M06-2X)-ME. La distribution des barrières de réaction est représentée sur la figure (5.20).

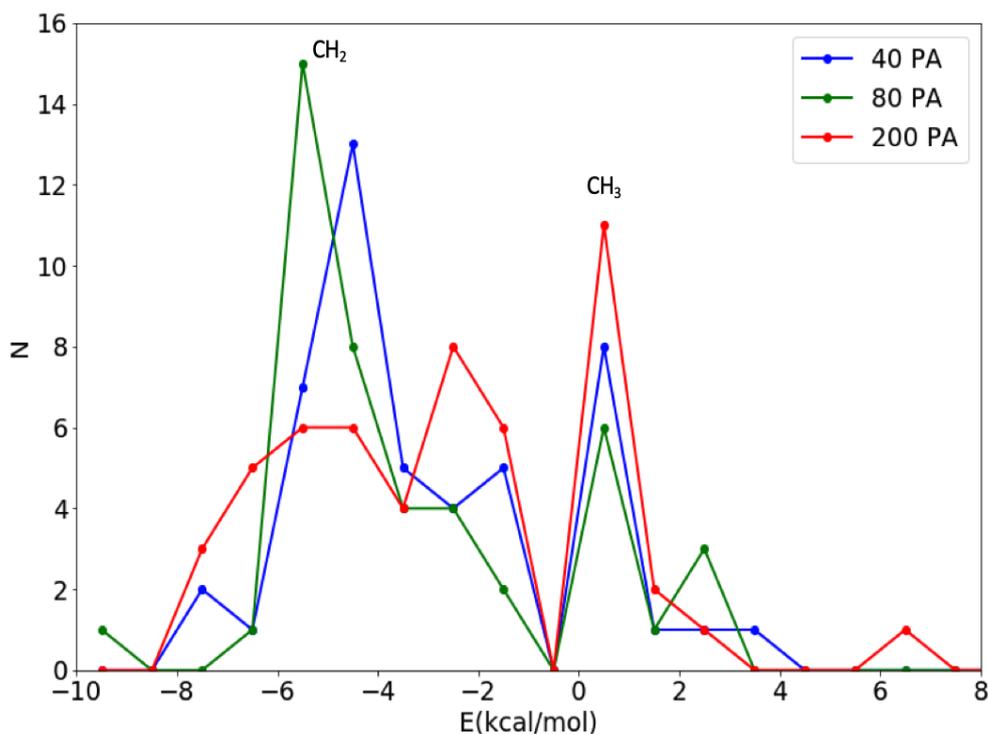


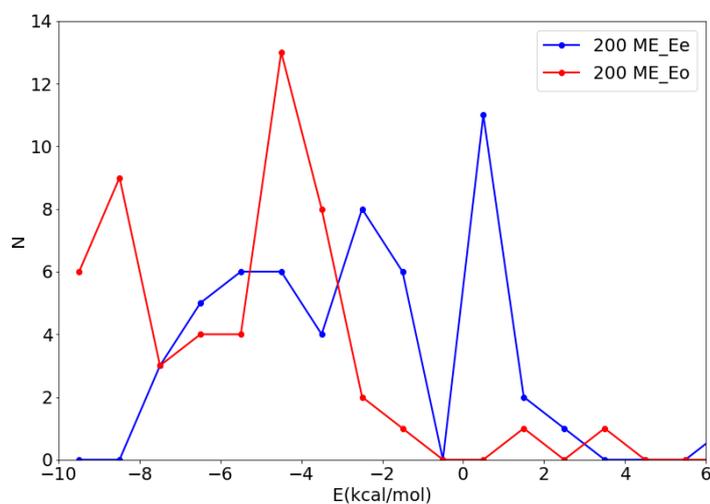
FIGURE 5.20 – Distributions des barrières énergétiques (énergies électroniques) pour la réaction d'abstraction d'hydrogène par l'atome de chlore à la surface d'aérosols formés par 40, 80 et 200 molécules de d'acide palmitique.

Les distributions des barrières énergétiques de la figure (5.20) révèlent l'existence de deux pics remarquables pour tous les systèmes. Pour mieux comprendre ces pics, il faut remonter à la structure de la molécule d'acide palmitique qui présente trois groupes principaux à savoir les COOH, les CH₃ et les CH₂ (parmi lesquels on retrouve les CH_{2, α} et les CH_{2, β} selon que l'on s'éloigne du groupe COOH et tels que définis dans le chapitre précédent). En faisant une analyse beaucoup plus approfondie, nous avons constaté que le pic se trouvant autour de -4 kcal/mol est représentatif des barrières d'abstraction des hydrogènes appartenant aux groupes CH₂ tandis que le pic se situant autour de 1 kcal/mol est représentatif des barrières d'abstraction des hydrogènes appartenants aux groupes CH₃. L'absence d'un pic représentatif des barrières d'abstraction des atomes d'hydrogène du groupe COOH peut être justifiée par le fait que tous les atomes d'hydrogène du groupe COOH de la surface sont impliqués dans la formation de liaisons hydrogène et donc non accessibles à l'atome de chlore arrivant perpendiculairement à la surface.

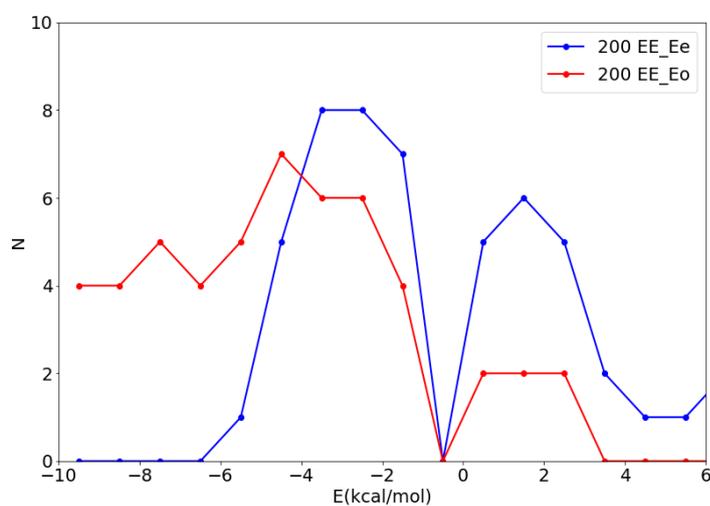
Si nous nous focalisons sur les deux pics (qui sont quasiment identiques pour les trois tailles), nous constatons que celui qui correspond aux barrières des groupes CH_3 est à la même valeur pour tous les trois systèmes alors que celui correspondant aux barrières des groupes CH_2 est large et un tout petit peu décalé lorsque la taille change. Cela peut être justifié par le fait que, contrairement aux groupes CH_3 dont l'abstraction d'atomes d'hydrogène par le chlore est presque identique pour tous les atomes d'hydrogène le constituant (d'après les résultats des études en phase gazeuse et qui se confirment une fois de plus en phase aérosol), l'abstraction d'atomes d'hydrogène des groupes CH_2 est variable selon qu'on soit sur les sous-groupes $\text{CH}_{2,\alpha}$, $\text{CH}_{2,\beta}$ ou même CH_2 «classique» (d'après la délimitation faite au chapitre précédent). Ainsi, cette variation des barrières en fonction de la position exacte du groupe CH_2 sur la chaîne de molécules peut être la justification de ce décalage et de l'élargissement des pics représentatifs des CH_2 .

Etant donnée la très faible différence entre les distributions de barrières énergétiques pour les trois tailles, nous avons choisi de faire une correction d'énergie de la ZPE uniquement sur les énergies du système 200 PA ainsi que la prise en compte des effets de l'environnement sur celles-ci en utilisant la méthode ONIOM(AMBER : M06-2X)-EE.

Les distributions d'énergies corrigées de la ZPE sont moins régulières aussi bien en ONIOM(AMBER : M06-2X)-ME qu'en ONIOM(AMBER : M06-2X)-EE. On note tout même malgré cela, un décalage de pics vers la gauche (diminution de la valeur des barrières d'énergie d'environ 4 kcal/mol) quand on prend en compte la correction d'énergie ZPE. Ceci a été également observé dans les études en phase gazeuse du chapitre précédent. Si on fait une comparaison des distributions des barrières énergétiques (électroniques uniquement par exemple) obtenus en ONIOM(AMBER : M06-2X)-ME et ONIOM(AMBER : M06-2X)-EE, on trouve qu'il n'existe pas de grosses différences. Ce qui peut être une mise en évidence d'un faible effet de polarisation du nuage électronique de la partie QM par l'environnement MM de notre système.



(a) ONIOM(AMBER : M06-2X)-ME



(b) ONIOM(AMBER : M06-2X)-EE

FIGURE 5.21 – Distribution des barrières énergétiques de l’abstraction de l’hydrogène par le chlore à la surface de l’aérosol 200 PA avec les méthodes ONIOM(AMBER : M06-2X)-ME et ONIOM(AMBER : M06-2X)-EE. Les courbes en bleu représentent les énergies électroniques alors que celles en rouge sont des énergies corrigées de la ZPE.

5.3.4 Constantes de vitesse de réaction et coefficient d’«uptake» réactif

Constante de vitesse de réaction

Les constantes de vitesse de réaction (k) ont été déterminées grâce à la théorie de l’état de transition (TST) pour tous les chemins de réaction du système 200 PA. Les

énergies calculées en ONIOM(AMBER : M06-2X)-ME et ONIOM(AMBER : M06-2X)-EE avec une correction de la ZPE ont été utilisées. Les fonctions de partitions vibrationnelles et translationnelles ont été supposées égales 1 (considérant qu'il n'y a aucune translation et aucune rotation du résidu dans la région QM) pour l'agrégat. Les profils de distributions de $\log_{10}k$ sont présentés en figure (5.22).

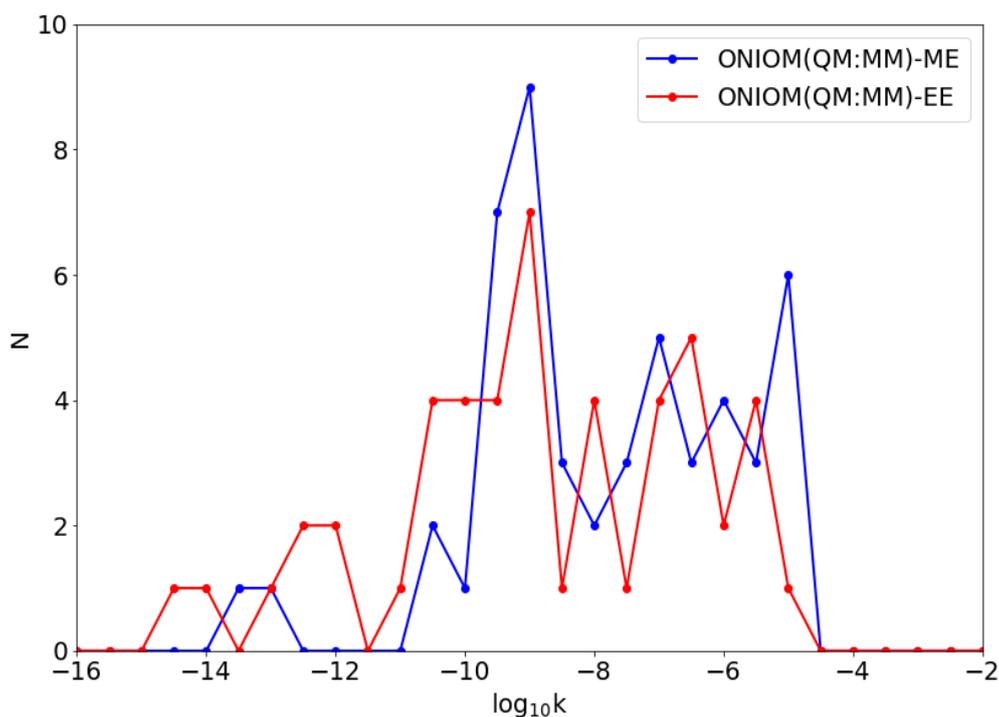


FIGURE 5.22 – Distributions de $\log_{10}k$ pour la réaction d'abstraction de l'atome d'hydrogène par l'atome de chlore à la surface de l'aérosol formé de 200 molécules de d'acide palmitique (200 PA).

Les distributions une fois de plus sont presque superposables, preuve de l'effet très faible de la polarisation sur les énergies d'activation. On note un pic remarquable autour de -9 représentant la valeur la plus probable de la valeur de $\log_{10}k$ pour notre système. Nous avons donc décidé de choisir cette valeur comme constante de vitesse de réaction TST pour la réaction hétérogène entre le chlore radicalaire et l'aérosol d'acide palmitique $k_{het} = 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Coefficient d'«uptake» réactif (γ)

Cette partie est consacrée à la détermination d'un coefficient d'«uptake» réactif pour la réaction hétérogène d'abstraction d'atomes d'hydrogène par le chlore à la surface d'un aérosol modèle organique. Nous avons introduit, en ne considérant que la réaction de surface, que l'«uptake» réactif était défini par :

$$\gamma = \left(\frac{4}{v_M} \right) k_{het} \left(\frac{V}{S} \right) \quad (5.2)$$

où k_{het} est la constante de vitesse hétérogène de réaction donnée en s^{-1} .

L'équation (5.2) peut encore se mettre sous forme

$$\gamma = \frac{k_{het}}{w} \quad (5.3)$$

où $w = (v_M/4V)S$ est la fréquence de collision gaz-surface d'une espèce gazeuse (molécule ou atome) se déplaçant à la vitesse v_M [224].

D'un point de vue microscopique (celui considéré dans nos études théoriques), où nous ne disposons pas de réacteur d'écoulement de volume V (vision macroscopique), la fréquence de collision peut être calculée en se référant à la théorie des collisions. Ainsi, pour un atome de chlore qui entre en collision avec une surface sphérique d'aérosol supposé fixe pendant la collision (car très lourd devant l'atome de chlore), la fréquence de collision peut s'écrire :

$$w = n_p \pi r^2 v_M \quad (5.4)$$

où $n_p = N/V$ est la densité particulaire, r le rayon de l'aérosol, $v_M = (8RT/\pi M)^{1/2}$ la vitesse moyenne de l'atome de chlore isolé et en équilibre thermodynamique avec R, T et M la constante de gaz parfaits, la température et la masse molaire de l'atome respectivement.

L'application numérique de l'équation (5.4) donne comme valeur d'«uptake» réactif, $\gamma = 0.014$. Cette valeur est plus faible que les valeurs expérimentales prévoyant une valeur de l'«uptake» comprise entre $0.1 \leq \gamma \leq 1$. Cette différence entre expérience et

théorie peut avoir plusieurs origines :

- le calcul des énergies d'activation : les énergies calculées M06-2X n'ont aucune garantie d'exactitude tant qu'on ne dispose pas de point de comparaison. L'idéal aurait été de procéder à un calcul de l'énergie de la partie QM grâce aux méthodes ab initio plus précises. Mais compte tenu de la taille du système, il reste très difficile d'aller au-delà.
- le calcul de constante de vitesse : les énergies d'activation très faibles (négatives même) posent la limite de l'application de la TST pour le calcul de la constante de vitesse. Il faut en principe faire appel aux méthodes plus raffinées telles que présentées dans la partie méthodes qui tout de même s'avèrent impossibles vue la taille du système.
- la taille du système : l'aérosol modèle utilisé dans nos études théorique à un diamètre moyen d'environ 7 nm pour le système 200 PA alors que des diamètres de 500 nm sont atteints expérimentalement.

Toutefois il est important de noter que, non seulement ces calculs sont très coûteux, mais aussi le traitement des données post-calculs pour le calculs des constantes de vitesses par exemple est loin d'être trivial.

5.4 Conclusion

Cette étude a permis de proposer une approche théorique d'étude de la réactivité hétérogène à la surface d'aérosol avec un oxydant atmosphérique. Grâce à la dynamique moléculaire classique, nous avons pu modéliser un aérosol modèle d'acide palmitique, que nous avons par la suite analysé grâce à de nombreux outils développés pendant cette thèse. A partir de l'évolution de la taille de la particule en fonction du nombre de molécules, nous avons montré que l'agrégat formé est plutôt de forme sphérique. L'ajout de molécules d'eau à la surface de l'aérosol a conduit à une légère diminution de l'énergie d'interaction entre les acides alors que les molécules d'eau restent en surface. La méthode ONIOM(AMBER : M06-2X) nous a permis de mettre en place un outil méthodologique et ainsi étudier l'abstraction d'un atome d'hydrogène par un

atome de chlore à la surface de l'aérosol. Une constante de vitesse et une valeur de l'«uptake» (γ) réactif ont été déterminées. Même si cette valeur n'est pas exactement comparable avec la valeur expérimentale compte tenu d'un certain nombre de facteurs et en particulier le fait que la réaction se produise quasiment sans barrière, ces résultats sont encourageants et la méthodologie mise au point doit être testée sur une autre réaction présentant une barrière significative en phase gazeuse.

Chapitre 6

Conclusion et perspectives

Dans ce dernier chapitre, nous allons faire le bilan de ce travail de thèse et en établir les différentes conclusions et perspectives. Nous nous sommes intéressés à la modélisation à l'échelle moléculaire de la réactivité des aérosols atmosphériques. La démarche adoptée s'est orientée selon trois principaux axes visant dans un premier temps, la caractérisation de la réaction d'abstraction d'hydrogène d'un acide gras (acide valérique et acide palmitique) par le chlore en phase gazeuse, puis la modélisation d'un aérosol modèle d'acide palmitique et enfin, l'étude de la réaction hétérogène d'abstraction d'hydrogène par le chlore à la surface de celui-ci.

6.1 Bilan général des résultats obtenus

La première étude en phase gazeuse visait à valider l'approche théorique pour la réaction d'abstraction entre le chlore radicalaire et la molécule d'acide palmitique (molécule de taille conséquente). Les géométries des états d'équilibre ont dans un premier temps été déterminées grâce à la DFT. Puis, les énergies ont été corrigées grâce aux calculs *single point* grâce aux approximations DF-LUCCSD(T)/CBS et DF-LUCCSD(T)/CBS* à partir des géométries M06-2X/6-311++G**. Nous avons pu vérifier que l'acide valérique peut être utilisé comme proxy pour l'étude de l'acide palmitique. Il nous a donc possible d'établir une certaine corrélation entre différents groupements des deux acides (CH_3 , CH_2 , $\text{CH}_{2,\alpha}$, $\text{CH}_{2,\beta}$ et COOH). L'exploration de la sur-

face d'énergie potentielle a révélé pour chaque chemin de réaction cinq points stationnaires (R, RC, TS, PC, P) à l'exception du chemin de réaction correspondant au groupement $\text{CH}_{2,\beta}$ qui ne possède pas de PC. Les énergies relatives M06-2X se sont montrées proches de celles corrigées DF-LUCCSD(T). A l'exception du groupement COOH présentant une forte barrière de réaction (autour de 12 kcal.mol^{-1} selon la méthode utilisée), tous les autres chemins de réactions présentent des barrières assez faibles (moins de 4 kcal.mol^{-1}) qui deviennent presque toutes négatives lorsque l'on considère la correction d'énergie de la ZPE. Nos calculs ont aussi permis de mettre en évidence une augmentation de la constante de vitesse totale de réaction lorsque l'on passe de l'acide valérique à l'acide palmitique (de $1.54 \cdot 10^{-9}$ à $5.63 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ pour la méthode DF-LUCCSD(T)). Ce comportement (augmentation de la constante de vitesse) n'est pas surprenant car la constante de vitesse augmente avec le nombre de groupement CH_2 [225]. Cette dernière explication peut aussi justifier la forte valeur de notre constante de vitesse comparée aux études similaires [226, 227, 228, 229] où les molécules attaquées par le chlore ne comportent presque pas de groupement CH_2 .

Dans la deuxième étude dédiée à la modélisation d'une particule d'aérosol modèle d'acide palmitique, nous avons pu construire un agrégat d'acide palmitique, l'analyser et aussi étudier l'influence des molécules d'eau sur ce dernier, afin d'approcher la réalité atmosphérique où les particules sont entourées de molécules d'eau. Pour cela, la dynamique moléculaire classique a été employée avec le champ de force AMBER pour le traitement des interactions entre molécules d'acides. Nous avons également pu justifier la forme sphérique de l'aérosol modèle d'acide palmitique à partir d'une loi d'évolution de la taille de l'agrégat en fonction du nombre de molécules d'acide. Nos calculs nous ont également permis d'analyser les énergies d'interaction. La présence des liaisons hydrogènes fortes entre molécules d'acide et molécules d'eau a été analysée. L'ajout de molécules d'eau autour de l'agrégat ne modifie presque pas sa structure, l'interaction entre les acides étant affaiblie pour les acides de la périphérie de l'agrégat. Cette analyse énergétique a aussi permis d'expliquer la formation d'îlots d'eau à la surface de l'aérosol.

La troisième étude de ce travail de thèse portait sur l'étude de la réactivité hétéro-

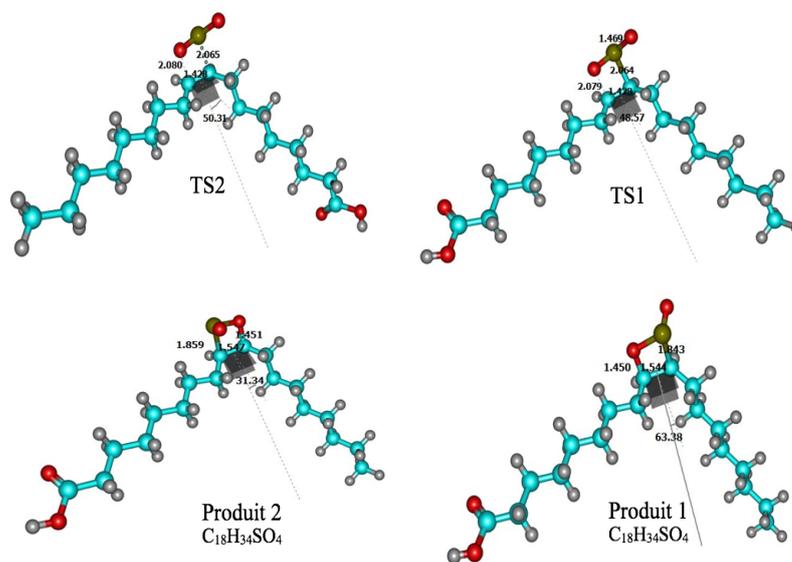
gène à la surface de l'aérosol modèle. Nous avons pu sonder la surface de l'aérosol afin d'identifier les atomes d'hydrogène disponibles à l'attaque du chlore. Afin de pouvoir étudier la réactivité à la surface de notre agrégat dont le nombre d'atomes va jusqu'à dix mille, nous avons adopté une méthode hybride du type QM/MM, ONIOM(M06-2X : AMBER) en l'occurrence. La partie quantique était constituée de la molécule d'acide palmitique attaquée et l'atome de chlore tandis que le reste du système constituait la région classique. Nous avons montré que l'énergie d'activation (distribution des énergies) de la réaction varie peu avec la taille de l'aérosol. Nous avons constaté que la présence de l'environnement (région MM) abaisse les énergies d'activation en comparant les résultats de la phase hétérogène à ceux de la phase gazeuse. Ce constat n'est pas un cas isolé car une étude récente publiée par Korcsok et al. [230] sur la modélisation du mécanisme d'oxydation à l'interface d'un composé organique le mentionnait aussi. Les calculs ONIOM(M062X : AMBER)-EE n'ont pas révélé de différence particulière par rapport aux calculs ONIOM(M062X : AMBER)-ME ce qui pourrait traduire une faible polarisation du nuage électronique de la région QM par les charges atomiques de la région MM. Enfin, nous avons pu déduire un coefficient d'«uptake» réactif $\gamma = 0.014$, valeur très faible par rapport à la valeur expérimentale et dont nous avons essayé d'expliquer l'écart.

L'ensemble de ces résultats donnera lieu à deux publications en cours de préparation.

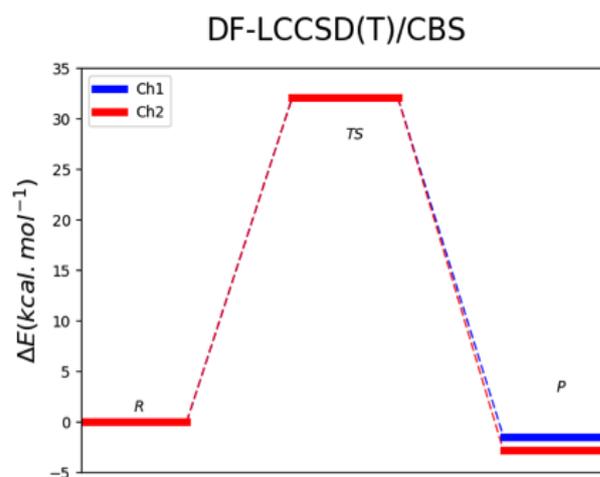
6.2 Perspectives

Concernant les perspectives à ce travail, nous présenterons dans un premier temps ce que nous comptons réaliser très prochainement, puis nous donnerons des axes de réflexion dans l'utilisation d'une telle méthodologie pour l'étude des processus physico-chimiques dans l'atmosphère et/ou aux interfaces comme en astrochimie.

6.2.1 Attaque de la surface d'un aérosol oléique par les oxydants O_3 et SO_2



(a)



(b)

FIGURE 6.1 – Géométries des états de transition et des produits de la réaction entre l'acide oléique et le SO_2 (a) et la surface d'énergie potentielle pour les deux chemins de réactions possibles(b). Repris du rapport de stage de master 2 de A. Failali 2017.

L'acide oléique est un acide gras non saturé que l'on retrouve dans l'atmosphère. En 2014, Mendez et al. ont mené une étude expérimentale de son ozonolyse [54]. En 2016, Shang et al. ont à leur tour étudié expérimentalement la réaction entre l'acide

oléique et le SO_2 [231]. Ces deux études ont conduit à la détermination d'un coefficient d'«uptake» réactif et constituent une très bonne base de données pour nous permettre de confirmer ou améliorer notre méthodologie. Un stage de master 2 effectué par A. Failali au sein du PhLAM en 2017 a permis d'étudier la réactivité en phase gazeuse entre l'acide oléique et l'oxydant SO_2 et de mettre en évidence de grandes barrières (environ 30 kcal/mol) de réaction (Fig 6.1).

Nous comptons appliquer la méthodologie ONIOM(M06-2X : AMBER) pour l'étude de la réactivité d'un agrégat d'acides oléiques avec les oxydants O_3 et SO_2 afin d'en déduire un coefficient d'«uptake» réactif théorique. Cette étude nous permettra d'aller plus loin dans l'interprétation de la différence entre les résultats théorique et expérimental pour la réaction entre le chlore et l'aérosol d'acide palmitique. Pour cette dernière réaction, les barrières de réaction seront très probablement grandes en phase hétérogène pour que la TST suffise pour une bonne description de la constante de vitesse de réaction.

6.2.2 Autres pistes de réflexion

Ces premiers résultats de la réactivité hétérogène à l'échelle moléculaire sont prometteurs et laissent envisager les perspectives suivantes :

- Augmenter l'échantillonnage statistique et évaluer les effets de taille d'agrégat sur la réactivité.
- Améliorer la description de l'environnement de la partie QM en rajoutant une sous-couche intermédiaire entre les régions QM et MM. L'idée étant pouvoir réévaluer l'effet de la polarisation en fonction du niveau de théorie appliqué sur l'environnement. Cette sous couche supplémentaire pourra par exemple être traitée par des méthodes semi-empiriques.
- Etudier l'«uptake» des mécanismes combinant à la fois plusieurs processus élémentaires (réaction à la surface, désorption, diffusion, ...) afin d'exploiter théoriquement le modèle de résistance pour la détermination du coefficient d'«uptake» total.

- Etudier l'effet des molécules d'eau qui recouvrent la surface de l'agrégat sur l'abstraction de l'hydrogène.
- Aller plus loin dans la modélisation en utilisant un champ de force réactif [232, 233] dont les développements sont en plein essor et comparer les résultats à ceux obtenus en QM/MM.

Toutefois, il est aussi important de noter que l'approche mise en oeuvre au cours de cette thèse et appliquée à des problèmes atmosphériques pourra être transposée à d'autres interfaces telles que la surface des grains interstellaires (glace, surfaces carbonées...) qui est également le siège d'un certain nombre de réactions contribuant à la complexité moléculaire du milieu.

Bibliographie

- [1] F. Gemenne, "Tuvalu, un laboratoire du changement climatique?," *Revue Tiers Monde*, no. 4, pp. 89–107, 2010.
- [2] A. D. Dalmedico and H. Guillemot, "Changement climatique : dynamiques scientifiques, expertise, enjeux géopolitiques," *Sociologie du travail*, vol. 48, no. 3, pp. 412–432, 2006.
- [3] A. S. Ackerman, M. P. Kirkpatrick, D. E. Stevens, and O. B. Toon, "The impact of humidity above stratiform clouds on indirect aerosol climate forcing," *Nature*, vol. 432, no. 7020, p. 1014, 2004.
- [4] Z. Hausfather, K. Cowtan, D. C. Clarke, P. Jacobs, M. Richardson, and R. Rohde, "Assessing recent warming using instrumentally homogeneous sea surface temperature records," *Science advances*, vol. 3, no. 1, p. e1601207, 2017.
- [5] J. E. Penner, M. Andreae, H. Annegarn, L. Barrie, J. Feichter, D. Hegg, A. Jayaraman, R. Leaitch, D. Murphy, J. Nganga, *et al.*, "Aerosols, their direct and indirect effects," in *Climate Change 2001 : The Scientific Basis. Contribution of Working Group I to the Third Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, pp. 289–348, Cambridge University Press, 2001.
- [6] J. Crowley, M. Ammann, R. Cox, R. Hynes, M. E. Jenkin, A. Mellouki, M. Rossi, J. Troe, and T. Wallington, "Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry : Volume v–heterogeneous reactions on solid substrates," *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 10, no. 18, pp. 9059–9223, 2010.
- [7] C. B. Field, V. R. Barros, D. Dokken, K. Mach, M. Mastrandrea, T. Bilir, M. Chatterjee, K. Ebi, Y. Estrada, R. Genova, *et al.*, "Ipcc, 2014 : Climate change 2014 : Im-

- pacts, adaptation, and vulnerability. part a : Global and sectoral aspects. contribution of working group ii to the fifth assessment report of the intergovernmental panel on climate change," 2014.
- [8] L. Vereecken and J. S. Francisco, "Theoretical studies of atmospheric reaction mechanisms in the troposphere," *Chemical Society Reviews*, vol. 41, no. 19, pp. 6259–6293, 2012.
- [9] L. Vereecken, D. R. Glowacki, and M. J. Pilling, "Theoretical chemical kinetics in tropospheric chemistry : methodologies and applications," *Chemical reviews*, vol. 115, no. 10, pp. 4063–4114, 2015.
- [10] J. H. Seinfeld and S. N. Pandis, *Atmospheric chemistry and physics : from air pollution to climate change*. John Wiley & Sons, 2012.
- [11] O. Dubovik, B. Holben, T. F. Eck, A. Smirnov, Y. J. Kaufman, M. D. King, D. Tanré, and I. Slutsker, "Variability of absorption and optical properties of key aerosol types observed in worldwide locations," *Journal of the atmospheric sciences*, vol. 59, no. 3, pp. 590–608, 2002.
- [12] M. O. Andreae and P. J. Crutzen, "Atmospheric aerosols : Biogeochemical sources and role in atmospheric chemistry," *Science*, vol. 276, no. 5315, pp. 1052–1058, 1997.
- [13] W. F. Rogge, L. M. Hildemann, M. A. Mazurek, G. R. Cass, and B. R. Simoneit, "Sources of fine organic aerosol. 2. noncatalyst and catalyst-equipped automobiles and heavy-duty diesel trucks," *Environmental science & technology*, vol. 27, no. 4, pp. 636–651, 1993.
- [14] R. E. Cochran, O. S. Ryder, V. H. Grassian, and K. A. Prather, "Sea spray aerosol : The chemical link between the oceans, atmosphere, and climate," *Accounts of chemical research*, vol. 50, no. 3, pp. 599–604, 2017.
- [15] S. Solomon, D. Qin, M. Manning, K. Averyt, and M. Marquis, *Climate change 2007- the physical science basis : Working group I contribution to the fourth assessment report of the IPCC*, vol. 4. Cambridge university press, 2007.

- [16] O. Favez, I. E. Haddad, C. Piot, A. Boréave, E. Abidi, N. Marchand, J.-L. Jaffrezo, J.-L. Besombes, M.-B. Personnaz, J. Sciare, *et al.*, “Inter-comparison of source apportionment models for the estimation of wood burning aerosols during wintertime in an alpine city (grenoble, france),” *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 10, no. 12, pp. 5295–5314, 2010.
- [17] M. Perrone, B. Larsen, L. Ferrero, G. Sangiorgi, G. De Gennaro, R. Udisti, R. Zangrando, A. Gambaro, and E. Bolzacchini, “Sources of high pm_{2.5} concentrations in milan, northern italy : molecular marker data and cmb modelling,” *Science of the Total Environment*, vol. 414, pp. 343–355, 2012.
- [18] S. Puhan, N. Vedaraman, B. V. Ram, G. Sankarnarayanan, and K. Jeychandran, “Mahua oil (madhuca indica seed oil) methyl ester as biodiesel-preparation and emission characteristics,” *Biomass and bioenergy*, vol. 28, no. 1, pp. 87–93, 2005.
- [19] J. G. Calvert, R. Atkinson, K. H. Becker, R. M. Kamens, J. H. Seinfeld, T. H. Wallington, and G. Yarwood, *The mechanisms of atmospheric oxidation of the aromatic hydrocarbons*. Oxford University Press, 2002.
- [20] P. Monks, C. Granier, S. Fuzzi, A. Stohl, M. Williams, H. Akimoto, M. Amann, A. Baklanov, U. Baltensperger, I. Bey, *et al.*, “Atmospheric composition change—global and regional air quality,” *Atmospheric Environment*, vol. 43, no. 33, pp. 5268–5350, 2009.
- [21] M. Sipilä, T. Berndt, T. Petäjä, D. Brus, J. Vanhanen, F. Stratmann, J. Patokoski, R. L. Mauldin, A.-P. Hyvärinen, H. Lihavainen, *et al.*, “The role of sulfuric acid in atmospheric nucleation,” *Science*, vol. 327, no. 5970, pp. 1243–1246, 2010.
- [22] M. Riva, *Characterization of a new source of atmospheric secondary organic aerosols (SOA) : importance of polyaromatic compounds*. Theses, Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, Dec. 2013.
- [23] D. V. Spracklen, B. Bonn, and K. S. Carslaw, “Boreal forests, aerosols and the impacts on clouds and climate,” *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, vol. 366, no. 1885, pp. 4613–4626, 2008.

- [24] Y. Huang, R. E. Dickinson, and W. L. Chameides, "Impact of aerosol indirect effect on surface temperature over east asia," *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, vol. 103, no. 12, pp. 4371–4376, 2006.
- [25] T. Stocker, *Climate change 2013 : the physical science basis : Working Group I contribution to the Fifth assessment report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge University Press, 2014.
- [26] R. J. Charlson, S. Schwartz, J. Hales, R. D. Cess, J. J. Coakley, J. Hansen, and D. Hofmann, "Climate forcing by anthropogenic aerosols," *Science*, vol. 255, no. 5043, pp. 423–430, 1992.
- [27] J. Haywood and O. Boucher, "Estimates of the direct and indirect radiative forcing due to tropospheric aerosols : A review," *Reviews of geophysics*, vol. 38, no. 4, pp. 513–543, 2000.
- [28] S. Fuzzi, M. Andreae, B. Huebert, M. Kulmala, T. Bond, M. Boy, S. Doherty, A. Guenther, M. Kanakidou, K. Kawamura, *et al.*, "Critical assessment of the current state of scientific knowledge, terminology, and research needs concerning the role of organic aerosols in the atmosphere, climate, and global change," *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 6, no. 7, pp. 2017–2038, 2006.
- [29] R. Dickinson, D. Hauglustaine, C. Heinze, E. Holland, D. Jacob, U. Lohmann, S. Ramachandran, P. da Silva Dias, S. Wofsy, and X. Zhang, "Couplings between changes in the climate system and biogeochemistry," *Climate change*, p. 499587Desjardins, 2007.
- [30] S. Twomey, "Pollution and the planetary albedo," *Atmospheric Environment (1967)*, vol. 8, no. 12, pp. 1251–1256, 1974.
- [31] B. A. Albrecht, "Aerosols, cloud microphysics, and fractional cloudiness," *Science*, vol. 245, no. 4923, pp. 1227–1230, 1989.
- [32] A. S. Ackerman, O. Toon, D. Stevens, A. Heymsfield, V. Ramanathan, and E. Welton, "Reduction of tropical cloudiness by soot," *Science*, vol. 288, no. 5468, pp. 1042–1047, 2000.

- [33] O. Boucher, "Les aérosols atmosphériques," *Aérosols atmosphériques*, pp. 7–16, 2012.
- [34] C. A. Pope III, R. T. Burnett, M. J. Thun, E. E. Calle, D. Krewski, K. Ito, and G. D. Thurston, "Lung cancer, cardiopulmonary mortality, and long-term exposure to fine particulate air pollution," *Jama*, vol. 287, no. 9, pp. 1132–1141, 2002.
- [35] S. Salvi, A. Blomberg, B. Rudell, F. Kelly, T. Sandstrom, S. T. Holgate, and A. Frew, "Acute inflammatory responses in the airways and peripheral blood after short-term exposure to diesel exhaust in healthy human volunteers," *American journal of respiratory and critical care medicine*, vol. 159, no. 3, pp. 702–709, 1999.
- [36] M. L. Bell, J. M. Samet, and F. Dominici, "Time-series studies of particulate matter," *Annu. Rev. Public Health*, vol. 25, pp. 247–280, 2004.
- [37] M. L. Bell, F. Dominici, K. Ebisu, S. L. Zeger, and J. M. Samet, "Spatial and temporal variation in pm_{2.5} chemical composition in the united states for health effects studies," *Environmental health perspectives*, vol. 115, no. 7, p. 989, 2007.
- [38] J. Liu, D. L. Mauzerall, and L. W. Horowitz, "Evaluating inter-continental transport of fine aerosols : (2) global health impact," *Atmospheric Environment*, vol. 43, no. 28, pp. 4339–4347, 2009.
- [39] E. Samoli, R. Peng, T. Ramsay, M. Pipikou, G. Touloumi, F. Dominici, R. Burnett, A. Cohen, D. Krewski, J. Samet, *et al.*, "Acute effects of ambient particulate matter on mortality in europe and north america : results from the aphenas study," *Environmental health perspectives*, vol. 116, no. 11, p. 1480, 2008.
- [40] C. A. Pope III, "Respiratory hospital admissions associated with pm₁₀ pollution in utah, salt lake, and cache valleys," *Archives of Environmental Health : An International Journal*, vol. 46, no. 2, pp. 90–97, 1991.
- [41] M. Kanakidou, J. Seinfeld, S. Pandis, I. Barnes, F. Dentener, M. Facchini, R. V. Dingenen, B. Ervens, A. Nenes, C. Nielsen, *et al.*, "Organic aerosol and global climate modelling : a review," *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 5, no. 4, pp. 1053–1123, 2005.

- [42] J. Jimenez, M. Canagaratna, N. Donahue, A. Prevot, Q. Zhang, J. H. Kroll, P. F. DeCarlo, J. D. Allan, H. Coe, N. Ng, *et al.*, "Evolution of organic aerosols in the atmosphere," *Science*, vol. 326, no. 5959, pp. 1525–1529, 2009.
- [43] U. Pöschl, "Atmospheric aerosols : composition, transformation, climate and health effects," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 44, no. 46, pp. 7520–7540, 2005.
- [44] Q. Zhang, J. L. Jimenez, M. Canagaratna, J. Allan, H. Coe, I. Ulbrich, M. Alfarra, A. Takami, A. Middlebrook, Y. Sun, *et al.*, "Ubiquity and dominance of oxygenated species in organic aerosols in anthropogenically-influenced northern hemisphere midlatitudes," *Geophysical Research Letters*, vol. 34, no. 13, 2007.
- [45] D. R. Oros and B. R. Simoneit, "Identification and emission factors of molecular tracers in organic aerosols from biomass burning part 2. deciduous trees," *Applied Geochemistry*, vol. 16, no. 13, pp. 1545–1565, 2001.
- [46] H. Tervahattu, J. Juhanaja, V. Vaida, A. Tuck, J. Niemi, K. Kupiainen, M. Kulmala, and H. Vehkamäki, "Fatty acids on continental sulfate aerosol particles," *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, vol. 110, no. D6, 2005.
- [47] L.-Y. He, M. Hu, X.-F. Huang, B.-D. Yu, Y.-H. Zhang, and D.-Q. Liu, "Measurement of emissions of fine particulate organic matter from chinese cooking," *Atmospheric Environment*, vol. 38, no. 38, pp. 6557–6564, 2004.
- [48] M. Mochida, Y. Kitamori, K. Kawamura, Y. Nojiri, and K. Suzuki, "Fatty acids in the marine atmosphere : Factors governing their concentrations and evaluation of organic films on sea-salt particles," *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, vol. 107, no. D17, pp. AAC–1, 2002.
- [49] M. Beekmann, A. S. Prévôt, F. Drewnick, J. Sciare, S. N. Pandis, H. Denier van der Gon, M. Crippa, F. Freutel, L. Poulain, V. Ghersi, *et al.*, "In situ, satellite measurement and model evidence on the dominant regional contribution to fine particulate matter levels in the paris megacity," *Atmospheric chemistry and physics*, vol. 15, no. 16, pp. 9577–9591, 2015.

- [50] A. Chauvigné, F. Waquet, F. Auriol, L. Blarel, C. Delegove, O. Dubovik, C. Flamant, P. Formenti, P. Goloub, R. Loisil, *et al.*, "Retrieval of aerosol properties using airborne polarimetric and sun-photometer observations during the aeroclo-sa field campaign in namibia.," *ALM*, vol. 1000, p. 2, 2018.
- [51] Z. Wang, Q. Li, and H. Chen, "Terrestrial aerosol retrieval from parasol multi-angle measurements," in *Remote Sensing of the Atmosphere, Clouds, and Precipitation V*, vol. 9259, p. 92590S, International Society for Optics and Photonics, 2014.
- [52] V. Grassian, "Chemical reactions of nitrogen oxides on the surface of oxide, carbonate, soot, and mineral dust particles : Implications for the chemical balance of the troposphere," *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 106, no. 6, pp. 860–877, 2002.
- [53] I. George and J. Abbatt, "Heterogeneous oxidation of atmospheric aerosol particles by gas-phase radicals," *Nature Chemistry*, vol. 2, no. 9, p. 713, 2010.
- [54] M. Mendez, N. Visez, S. Gosselin, V. Crenn, V. Riffault, and D. Petitprez, "Reactive and nonreactive ozone uptake during aging of oleic acid particles," *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 118, no. 40, pp. 9471–9481, 2014.
- [55] P. Davidovits, C. E. Kolb, L. R. Williams, J. T. Jayne, and D. R. Worsnop, "Mass accommodation and chemical reactions at gas- liquid interfaces," *Chemical reviews*, vol. 106, no. 4, pp. 1323–1354, 2006.
- [56] D. R. Hanson and A. Ravishankara, "Reactive uptake of clono2 onto sulfuric-acid due to reaction with hcl and h2o," *Journal of Physical Chemistry*, vol. 98, no. 22, pp. 5728–5735, 1994.
- [57] T. Thornberry and J. Abbatt, "Heterogeneous reaction of ozone with liquid unsaturated fatty acids : detailed kinetics and gas-phase product studies," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 6, no. 1, pp. 84–93, 2004.
- [58] E. R. Lovejoy, L. G. Huey, and D. R. Hanson, "Atmospheric fate of cf3oh 2 : Heterogeneous reaction," *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, vol. 100, no. D9, pp. 18775–18780, 1995.

- [59] E. R. Lovejoy and D. R. Hanson, "Measurement of the kinetics of reactive uptake by submicron sulfuric acid particles," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 99, no. 7, pp. 2080–2087, 1995.
- [60] R. Rudolf, A. Vrtala, M. Kulmala, T. Vesala, Y. Viisanen, and P. Wagner, "Experimental study of sticking probabilities for condensation of nitric acid—water vapor mixtures," *Journal of aerosol science*, vol. 32, no. 7, pp. 913–932, 2001.
- [61] P. Winkler, A. Vrtala, R. Rudolf, P. Wagner, I. Riipinen, T. Vesala, K. Lehtinen, Y. Viisanen, and M. Kulmala, "Condensation of water vapor : Experimental determination of mass and thermal accommodation coefficients," *Journal of Geophysical Research : Atmospheres*, vol. 111, no. D19, 2006.
- [62] T. H. Bertram, R. E. Cochran, V. H. Grassian, and E. A. Stone, "Sea spray aerosol chemical composition : elemental and molecular mimics for laboratory studies of heterogeneous and multiphase reactions," *Chemical Society Reviews*, vol. 47, no. 7, pp. 2374–2400, 2018.
- [63] F. Bernard, G. Eyglunent, V. Daele, and A. Mellouki, "Kinetics and products of gas-phase reactions of ozone with methyl methacrylate, methyl acrylate, and ethyl acrylate," *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 114, no. 32, pp. 8376–8383, 2010.
- [64] A. Muñoz, A. Le Person, S. Le Calvé, A. Mellouki, E. Borrás, V. Daële, and T. Vera, "Studies on atmospheric degradation of diazinon in the euphore simulation chamber," *Chemosphere*, vol. 85, no. 5, pp. 724–730, 2011.
- [65] R. Ciuraru, S. Gosselin, N. Visez, and D. Petitprez, "Heterogeneous reactivity of chlorine atoms with sodium chloride and synthetic sea salt particles," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 13, no. 43, pp. 19460–19470, 2011.
- [66] R. Ciuraru, S. Gosselin, N. Visez, and D. Petitprez, "Heterogeneous reactivity of chlorine atoms with ammonium sulfate and ammonium nitrate particles," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 14, no. 13, pp. 4527–4537, 2012.

- [67] A. F. Khalizov, M. E. Earle, W. J. Johnson, G. D. Stubbley, and J. J. Sloan, "Development and characterization of a laminar aerosol flow tube," *Review of scientific instruments*, vol. 77, no. 3, p. 033102, 2006.
- [68] D. Clifford, D. Donaldson, M. Brigante, B. D'Anna, and C. George, "Reactive uptake of ozone by chlorophyll at aqueous surfaces," *Environmental science & technology*, vol. 42, no. 4, pp. 1138–1143, 2008.
- [69] M. Mendez, R. Ciuraru, S. Gosselin, S. Batut, N. Visez, and D. Petitprez, "Reactivity of chlorine radical with submicron palmitic acid particles : kinetic measurements and product identification," *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 13, no. 23, pp. 11661–11673, 2013.
- [70] R. Atkinson, D. Baulch, R. Cox, J. Crowley, R. Hampson, R. Hynes, M. Jenkin, M. Rossi, J. Troe, and I. Subcommittee, "Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry : Volume ii—gas phase reactions of organic species," *Atmospheric chemistry and physics*, vol. 6, no. 11, pp. 3625–4055, 2006.
- [71] J. Burkholder, S. Sander, J. Abbatt, J. Barker, R. Huie, C. Kolb, M. Kurylo, V. Orkin, D. Wilmouth, and P. Wine, "Chemical kinetics and photochemical data for use in atmospheric studies—evaluation number 18," *Nasa panel for data evaluation technical report*, 2015.
- [72] R. Atkinson, "Gas-phase tropospheric chemistry of volatile organic compounds : 1. alkanes and alkenes," *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, vol. 26, no. 2, pp. 215–290, 1997.
- [73] R. Atkinson, "Product studies of gas-phase reactions of organic compounds," *Pure and applied chemistry*, vol. 70, no. 7, pp. 1335–1343, 1998.
- [74] R. Atkinson, "Atmospheric chemistry of vocs and nox," *Atmospheric environment*, vol. 34, no. 12-14, pp. 2063–2101, 2000.
- [75] R. C. Chapleski, Y. Zhang, D. Troya, and J. R. Morris, "Heterogeneous chemistry and reaction dynamics of the atmospheric oxidants, o₃, no₃, and oh, on organic surfaces," *Chemical Society Reviews*, vol. 45, no. 13, pp. 3731–3746, 2016.

- [76] S. G. Moussa and B. J. Finlayson-Pitts, "Reaction of gas phase OH with unsaturated self-assembled monolayers and relevance to atmospheric organic oxidations," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 12, no. 32, pp. 9419–9428, 2010.
- [77] C. Kolb, R. Cox, J. Abbatt, M. Ammann, E. Davis, D. Donaldson, B. C. Garrett, C. George, P. Griffiths, D. Hanson, *et al.*, "An overview of current issues in the uptake of atmospheric trace gases by aerosols and clouds," *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 10, no. 21, pp. 10561–10605, 2010.
- [78] Y. Dubowski, J. Vieceli, D. J. Tobias, A. Gomez, A. Lin, S. A. Nizkorodov, T. M. McIntire, and B. J. Finlayson-Pitts, "Interaction of gas-phase ozone at 296 K with unsaturated self-assembled monolayers: A new look at an old system," *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 108, no. 47, pp. 10473–10485, 2004.
- [79] U. Pöschl, T. Letzel, C. Schauer, and R. Niessner, "Interaction of ozone and water vapor with spark discharge soot aerosol particles coated with benzo [a] pyrene: O₃ and H₂O adsorption, benzo [a] pyrene degradation, and atmospheric implications," *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 105, no. 16, pp. 4029–4041, 2001.
- [80] R. B. Gerber, M. E. Varner, A. D. Hammerich, S. Riikonen, G. Murdachaew, D. Shemesh, and B. J. Finlayson-Pitts, "Computational studies of atmospherically-relevant chemical reactions in water clusters and on liquid water and ice surfaces," *Accounts of chemical research*, vol. 48, no. 2, pp. 399–406, 2015.
- [81] S. Chalmet and M. Ruiz-López, "Molecular dynamics simulation of formamide in water using density functional theory and classical potentials," *The Journal of chemical physics*, vol. 111, no. 3, pp. 1117–1125, 1999.
- [82] J. M. Anglada, M. Martins-Costa, J. S. Francisco, and M. F. Ruiz-López, "Interconnection of reactive oxygen species chemistry across the interfaces of atmospheric, environmental, and biological processes," *Accounts of chemical research*, vol. 48, no. 3, pp. 575–583, 2015.
- [83] J. M. Anglada, M. Martins-Costa, M. F. Ruiz-López, and J. S. Francisco, "Spectroscopic signatures of ozone at the air–water interface and photochemistry impli-

- cations," *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 111, no. 32, pp. 11618–11623, 2014.
- [84] T. Hansson, C. Oostenbrink, and W. van Gunsteren, "Molecular dynamics simulations," *Current opinion in structural biology*, vol. 12, no. 2, pp. 190–196, 2002.
- [85] Y. G. Sinai, "On the foundations of the ergodic hypothesis for a dynamical system of statistical mechanics," in *Doklady Akademii Nauk*, vol. 153, pp. 1261–1264, Russian Academy of Sciences, 1963.
- [86] P. V. Coveney and S. Wan, "On the calculation of equilibrium thermodynamic properties from molecular dynamics," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 18, no. 44, pp. 30236–30240, 2016.
- [87] K. Vanommeslaeghe, E. Hatcher, C. Acharya, S. Kundu, S. Zhong, J. Shim, E. Darian, O. Guvench, P. Lopes, I. Vorobyov, *et al.*, "Charmm general force field : A force field for drug-like molecules compatible with the charmm all-atom additive biological force fields," *Journal of computational chemistry*, vol. 31, no. 4, pp. 671–690, 2010.
- [88] K. Hart, N. Foloppe, C. M. Baker, E. J. Denning, L. Nilsson, and A. D. MacKerell Jr, "Optimization of the charmm additive force field for dna : Improved treatment of the bi/bii conformational equilibrium," *Journal of chemical theory and computation*, vol. 8, no. 1, pp. 348–362, 2011.
- [89] W. L. Jorgensen, D. S. Maxwell, and J. Tirado-Rives, "Development and testing of the opl all-atom force field on conformational energetics and properties of organic liquids," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 118, no. 45, pp. 11225–11236, 1996.
- [90] J. Wang, R. M. Wolf, J. W. Caldwell, P. A. Kollman, and D. A. Case, "Development and testing of a general amber force field," *Journal of computational chemistry*, vol. 25, no. 9, pp. 1157–1174, 2004.
- [91] C. J. Dickson, L. Rosso, R. M. Betz, R. C. Walker, and I. R. Gould, "Gafflipid : a general amber force field for the accurate molecular dynamics simulation of phospholipid," *Soft Matter*, vol. 8, no. 37, pp. 9617–9627, 2012.

- [92] A. Pérez, I. Marchán, D. Svozil, J. Sponer, T. E. Cheatham III, C. A. Laughton, and M. Orozco, "Refinement of the amber force field for nucleic acids : improving the description of α/γ conformers," *Biophysical journal*, vol. 92, no. 11, pp. 3817–3829, 2007.
- [93] H. J. Berendsen, J. P. Postma, W. F. van Gunsteren, and J. Hermans, "Interaction models for water in relation to protein hydration," in *Intermolecular forces*, pp. 331–342, Springer, 1981.
- [94] H. Berendsen, J. Grigera, and T. Straatsma, "The missing term in effective pair potentials," *Journal of Physical Chemistry*, vol. 91, no. 24, pp. 6269–6271, 1987.
- [95] D. J. Wales and J. P. Doye, "Global optimization by basin-hopping and the lowest energy structures of lennard-jones clusters containing up to 110 atoms," *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 101, no. 28, pp. 5111–5116, 1997.
- [96] W. L. Jorgensen, J. Chandrasekhar, J. D. Madura, R. W. Impey, and M. L. Klein, "Comparison of simple potential functions for simulating liquid water," *The Journal of chemical physics*, vol. 79, no. 2, pp. 926–935, 1983.
- [97] L. Verlet, "Computer" experiments" on classical fluids. i. thermodynamical properties of lennard-jones molecules," *Physical review*, vol. 159, no. 1, p. 98, 1967.
- [98] W. F. Van Gunsteren and H. Berendsen, "A leap-frog algorithm for stochastic dynamics," *Molecular Simulation*, vol. 1, no. 3, pp. 173–185, 1988.
- [99] H. J. Berendsen, J. v. Postma, W. F. van Gunsteren, A. DiNola, and J. Haak, "Molecular dynamics with coupling to an external bath," *The Journal of chemical physics*, vol. 81, no. 8, pp. 3684–3690, 1984.
- [100] H. J. Berendsen, D. van der Spoel, and R. van Drunen, "Gromacs : a message-passing parallel molecular dynamics implementation," *Computer physics communications*, vol. 91, no. 1-3, pp. 43–56, 1995.
- [101] E. L. B. H. M.J. Abraham, D. van der Spoel and the GROMACS development team, *GROMACS User Manual version 2016*. 2016.
- [102] S. Nosé, "A molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble," *Molecular physics*, vol. 52, no. 2, pp. 255–268, 1984.

- [103] W. G. Hoover, "Wg hoover, phys. rev. a 31, 1695 (1985).," *Phys. Rev. A*, vol. 31, p. 1695, 1985.
- [104] W. C. Swope, H. C. Andersen, P. H. Berens, and K. R. Wilson, "A computer simulation method for the calculation of equilibrium constants for the formation of physical clusters of molecules : Application to small water clusters," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 76, no. 1, pp. 637–649, 1982.
- [105] B. Hess, H. Bekker, H. J. Berendsen, and J. G. Fraaije, "Lincs : a linear constraint solver for molecular simulations," *Journal of computational chemistry*, vol. 18, no. 12, pp. 1463–1472, 1997.
- [106] B. Hess, "P-lincs : A parallel linear constraint solver for molecular simulation," *Journal of Chemical Theory and Computation*, vol. 4, no. 1, pp. 116–122, 2008.
- [107] H. C. Andersen, "Rattle : A "velocity" version of the shake algorithm for molecular dynamics calculations," *Journal of Computational Physics*, vol. 52, no. 1, pp. 24–34, 1983.
- [108] S. Miyamoto and P. A. Kollman, "Settle : An analytical version of the shake and rattle algorithm for rigid water models," *Journal of computational chemistry*, vol. 13, no. 8, pp. 952–962, 1992.
- [109] D. J. Adams, "Computer simulation of ionic systems : the distorting effects of the boundary conditions," *Chemical Physics Letters*, vol. 62, no. 2, pp. 329–332, 1979.
- [110] B. A. Wells and A. L. Chaffee, "Ewald summation for molecular simulations," *Journal of chemical theory and computation*, vol. 11, no. 8, pp. 3684–3695, 2015.
- [111] N. S. O. Attila Szabo, *Modern Quantum Chemistry : Intro to Advanced Electronic Structure Theory*. Dover Publications, 1996.
- [112] F. Jensen, *Introduction to computational chemistry*. Wiley, 1999.
- [113] E. Schrödinger, "Quantisierung als eigenwertproblem," *Annalen der physik*, vol. 385, no. 13, pp. 437–490, 1926.
- [114] F. Laloë, C. Cohen-Tannoudji, and B. Diu, "Mécanique quantique," *Hermann, Paris*, 1973.

- [115] M. Born and R. Oppenheimer, "Zur quantentheorie der molekeln," *Annalen der Physik*, vol. 389, no. 20, pp. 457–484, 1927.
- [116] J. C. Slater, "A simplification of the hartree-fock method," *Physical review*, vol. 81, no. 3, p. 385, 1951.
- [117] T. Ziegler and A. Rauk, "On the calculation of bonding energies by the hartree fock slater method," *Theoretica chimica acta*, vol. 46, no. 1, pp. 1–10, 1977.
- [118] J. Foster and S. Boys, "Canonical configurational interaction procedure," *Reviews of Modern Physics*, vol. 32, no. 2, p. 300, 1960.
- [119] G. H. Booth, A. J. Thom, and A. Alavi, "Fermion monte carlo without fixed nodes : A game of life, death, and annihilation in slater determinant space," *The Journal of chemical physics*, vol. 131, no. 5, p. 054106, 2009.
- [120] C. Roothaan, "Self-consistent field theory for open shells of electronic systems," *Reviews of modern physics*, vol. 32, no. 2, p. 179, 1960.
- [121] H. Everett III, "Generalized lagrange multiplier method for solving problems of optimum allocation of resources," *Operations research*, vol. 11, no. 3, pp. 399–417, 1963.
- [122] M. C. Hutter, J. R. Reimers, and N. S. Hush, "Modeling the bacterial photosynthetic reaction center. 1. magnesium parameters for the semiempirical am1 method developed using a genetic algorithm," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 102, no. 41, pp. 8080–8090, 1998.
- [123] M. J. Dewar, E. F. Healy, A. J. Holder, and Y.-C. Yuan, "Comments on a comparison of am1 with the recently developed pm3 method," *Journal of computational chemistry*, vol. 11, no. 4, pp. 541–542, 1990.
- [124] B. Kallies and R. Mitzner, "The ability of the semiempirical pm3 method to model proton transfer reactions in symmetric hydrogen bonded systems," *Molecular modeling annual*, vol. 1, no. 2, pp. 68–78, 1995.
- [125] J. Pople and R. Nesbet, "Self-consistent orbitals for radicals," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 22, no. 3, pp. 571–572, 1954.

- [126] M. Head-Gordon, J. A. Pople, and M. J. Frisch, "Mp2 energy evaluation by direct methods," *Chemical Physics Letters*, vol. 153, no. 6, pp. 503–506, 1988.
- [127] M. J. Frisch, M. Head-Gordon, and J. A. Pople, "A direct mp2 gradient method," *Chemical Physics Letters*, vol. 166, no. 3, pp. 275–280, 1990.
- [128] M. J. Frisch, M. Head-Gordon, and J. A. Pople, "Semi-direct algorithms for the mp2 energy and gradient," *Chemical physics letters*, vol. 166, no. 3, pp. 281–289, 1990.
- [129] J. Olsen, O. Christiansen, H. Koch, and P. Jørgensen, "Surprising cases of divergent behavior in möller–plesset perturbation theory," *The Journal of chemical physics*, vol. 105, no. 12, pp. 5082–5090, 1996.
- [130] J. Olsen, P. Jørgensen, T. Helgaker, and O. Christiansen, "Divergence in möller–plesset theory : A simple explanation based on a two-state model," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 112, no. 22, pp. 9736–9748, 2000.
- [131] H.-J. Werner and P. J. Knowles, "An efficient internally contracted multiconfiguration–reference configuration interaction method," *The Journal of chemical physics*, vol. 89, no. 9, pp. 5803–5814, 1988.
- [132] P. Knowles and N. Handy, "A new determinant-based full configuration interaction method," *Chemical physics letters*, vol. 111, no. 4-5, pp. 315–321, 1984.
- [133] J. Foresman and E. Frish, "Exploring chemistry," *Gaussian Inc., Pittsburg, USA*, 1996.
- [134] W. Yang and P. W. Ayers, "Density-functional theory," in *Computational Medicinal Chemistry for Drug Discovery*, pp. 103–132, CRC Press, 2003.
- [135] H. Chermette, "Density functional theory : a powerful tool for theoretical studies in coordination chemistry," *Coordination chemistry reviews*, vol. 178, pp. 699–721, 1998.
- [136] F. M. Bickelhaupt and E. J. Baerends, "Kohn-sham density functional theory : predicting and understanding chemistry," *Reviews in computational chemistry*, pp. 1–86, 2000.

- [137] E. K. Gross and R. M. Dreizler, *Density functional theory*, vol. 337. Springer Science & Business Media, 2013.
- [138] R. O. Jones and O. Gunnarsson, "The density functional formalism, its applications and prospects," *Reviews of Modern Physics*, vol. 61, no. 3, p. 689, 1989.
- [139] S. Lundqvist and N. H. March, *Theory of the inhomogeneous electron gas*. Springer Science & Business Media, 2013.
- [140] P. Hohenberg and W. Kohn, "Inhomogeneous electron gas," *Physical review*, vol. 136, no. 3B, p. B864, 1964.
- [141] W. Kohn and L. J. Sham, "Self-consistent equations including exchange and correlation effects," *Physical review*, vol. 140, no. 4A, p. A1133, 1965.
- [142] M. Levy, "Universal variational functionals of electron densities, first-order density matrices, and natural spin-orbitals and solution of the v-representability problem," *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 76, no. 12, pp. 6062–6065, 1979.
- [143] P. J. Reynolds, D. M. Ceperley, B. J. Alder, and W. A. Lester Jr, "Fixed-node quantum monte carlo for molecules," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 77, no. 11, pp. 5593–5603, 1982.
- [144] S. H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair, "Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations : a critical analysis," *Canadian Journal of physics*, vol. 58, no. 8, pp. 1200–1211, 1980.
- [145] J. P. Perdew and A. Zunger, "Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems," *Physical Review B*, vol. 23, no. 10, p. 5048, 1981.
- [146] B. Hammer, L. B. Hansen, and J. K. Nørskov, "Improved adsorption energetics within density-functional theory using revised perdew-burke-ernzerhof functionals," *Physical Review B*, vol. 59, no. 11, p. 7413, 1999.
- [147] A. D. Becke, "Density-functional thermochemistry. iii. the role of exact exchange," *The Journal of chemical physics*, vol. 98, no. 7, pp. 5648–5652, 1993.

- [148] M. P. Andersson and P. Uvdal, "New scale factors for harmonic vibrational frequencies using the b3lyp density functional method with the triple- ζ basis set 6-311+ g (d, p)," *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 109, no. 12, pp. 2937–2941, 2005.
- [149] E. G. Hohenstein, S. T. Chill, and C. D. Sherrill, "Assessment of the performance of the m05- 2x and m06- 2x exchange-correlation functionals for noncovalent interactions in biomolecules," *Journal of Chemical Theory and Computation*, vol. 4, no. 12, pp. 1996–2000, 2008.
- [150] Y. Zhao and D. G. Truhlar, "The m06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements : two new functionals and systematic testing of four m06-class functionals and 12 other functionals," *Theoretical Chemistry Accounts*, vol. 120, no. 1-3, pp. 215–241, 2008.
- [151] C. Adamo and V. Barone, "Accurate excitation energies from time-dependent density functional theory : assessing the pbe0 model for organic free radicals," *Chemical physics letters*, vol. 314, no. 1-2, pp. 152–157, 1999.
- [152] F. Rabilloud, *Etude théorique et expérimentale des agrégats de bromure d'argent*. PhD thesis, Toulouse 3, 2000.
- [153] A. D. McLean and G. S. Chandler, "Contracted gaussian basis sets for molecular calculations. i. second row atoms, z=11–18," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 72, no. 10, pp. 5639–5648, 1980.
- [154] T. H. Dunning Jr, "Gaussian basis functions for use in molecular calculations. i. contraction of (9s5p) atomic basis sets for the first-row atoms," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 53, no. 7, pp. 2823–2833, 1970.
- [155] T. Vreven and K. Morokuma, "Hybrid methods : Oniom (qm : mm) and qm/mm," *Annual reports in computational chemistry*, vol. 2, pp. 35–51, 2006.
- [156] T. Vreven, K. S. Byun, I. Komáromi, S. Dapprich, J. A. Montgomery Jr, K. Morokuma, and M. J. Frisch, "Combining quantum mechanics methods with mole-

- cular mechanics methods in oniom," *Journal of Chemical Theory and Computation*, vol. 2, no. 3, pp. 815–826, 2006.
- [157] L. W. Chung, W. Sameera, R. Ramozzi, A. J. Page, M. Hatanaka, G. P. Petrova, T. V. Harris, X. Li, Z. Ke, F. Liu, *et al.*, "The oniom method and its applications," *Chemical reviews*, vol. 115, no. 12, pp. 5678–5796, 2015.
- [158] M. J. Field, P. A. Bash, and M. Karplus, "A combined quantum mechanical and molecular mechanical potential for molecular dynamics simulations," *Journal of Computational Chemistry*, vol. 11, no. 6, pp. 700–733, 1990.
- [159] S. Dapprich, I. Komáromi, K. S. Byun, K. Morokuma, and M. J. Frisch, "A new oniom implementation in gaussian98. part i. the calculation of energies, gradients, vibrational frequencies and electric field derivatives1," *Journal of Molecular Structure : THEOCHEM*, vol. 461, pp. 1–21, 1999.
- [160] M. Svensson, S. Humbel, R. D. Froese, T. Matsubara, S. Sieber, and K. Morokuma, "Oniom : a multilayered integrated mo+ mm method for geometry optimizations and single point energy predictions. a test for diels- alder reactions and pt (p (t-bu) 3) 2+ h2 oxidative addition," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 100, no. 50, pp. 19357–19363, 1996.
- [161] D. Bakowies and W. Thiel, "Hybrid models for combined quantum mechanical and molecular mechanical approaches," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 100, no. 25, pp. 10580–10594, 1996.
- [162] S. J. Weiner, U. C. Singh, and P. A. Kollman, "Simulation of formamide hydrolysis by hydroxide ion in the gas phase and in aqueous solution," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 107, no. 8, pp. 2219–2229, 1985.
- [163] J. I. Steinfeld, J. S. Francisco, and W. L. Hase, *Chemical kinetics and dynamics*, vol. 3. Prentice Hall Englewood Cliffs (New Jersey), 1989.
- [164] D. G. Truhlar, B. C. Garrett, and S. J. Klippenstein, "Current status of transition-state theory," *The Journal of physical chemistry*, vol. 100, no. 31, pp. 12771–12800, 1996.

- [165] D. G. Truhlar and B. C. Garrett, "Variational transition-state theory," *Accounts of Chemical Research*, vol. 13, no. 12, pp. 440–448, 1980.
- [166] H. Eyring, "The activated complex in chemical reactions," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 3, no. 2, pp. 107–115, 1935.
- [167] M. G. Evans and M. Polanyi, "Some applications of the transition state method to the calculation of reaction velocities, especially in solution," *Transactions of the Faraday Society*, vol. 31, pp. 875–894, 1935.
- [168] M. Evans and M. Polanyi, "Inertia and driving force of chemical reactions," *Transactions of the Faraday Society*, vol. 34, pp. 11–24, 1938.
- [169] E. P. Wigner, "On the quantum correction for thermodynamic equilibrium," in *Part I : Physical Chemistry. Part II : Solid State Physics*, pp. 110–120, Springer, 1997.
- [170] H. S. Johnston and J. Heicklen, "Tunnelling corrections for unsymmetrical eckart potential energy barriers," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 66, no. 3, pp. 532–533, 1962.
- [171] D. G. Truhlar and A. Kuppermann, "Exact tunneling calculations," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 93, no. 8, pp. 1840–1851, 1971.
- [172] S. Canneaux, F. Bohr, and E. Henon, "Kisthelp : a program to predict thermodynamic properties and rate constants from quantum chemistry results," *Journal of computational chemistry*, vol. 35, no. 1, pp. 82–93, 2014.
- [173] H. Grabert and M. H. Devoret, *Single charge tunneling : Coulomb blockade phenomena in nanostructures*, vol. 294. Springer Science & Business Media, 2013.
- [174] D.-h. Lu, T. N. Truong, V. S. Melissas, G. C. Lynch, Y.-P. Liu, B. C. Garrett, R. Steckler, A. D. Isaacson, S. N. Rai, G. C. Hancock, *et al.*, "Polyrate 4 : A new version of a computer program for the calculation of chemical reaction rates for polyatomics," *Computer physics communications*, vol. 71, no. 3, pp. 235–262, 1992.
- [175] M. Ng, D. K. W. Mok, E. P. F. Lee, and J. M. Dyke, "A theoretical study of the mechanism of the atmospherically relevant reaction of chlorine atoms with methyl nitrate, and calculation of the reaction rate coefficients at temperatures relevant to the troposphere," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 17, pp. 7463–7476, 2015.

- [176] M. Ng, D. K. Mok, E. P. Lee, and J. M. Dyke, "A theoretical investigation of the atmospherically important reaction between chlorine atoms and formic acid : determination of the reaction mechanism and calculation of the rate coefficient at different temperatures," *Molecular Physics*, vol. 113, no. 13-14, pp. 1511–1533, 2015.
- [177] D. G. Truhlar and B. C. Garrett, "Variational transition state theory," *Annual Review of Physical Chemistry*, vol. 35, no. 1, pp. 159–189, 1984.
- [178] G. Carbone, L. Mangialardi, B. Bonsen, C. Tursi, and P. Veenhuizen, "Cvt dynamics : Theory and experiments," *Mechanism and Machine Theory*, vol. 42, no. 4, pp. 409–428, 2007.
- [179] B. C. Garrett, D. G. Truhlar, R. S. Grev, and A. W. Magnuson, "Improved treatment of threshold contributions in variational transition-state theory," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 84, no. 13, pp. 1730–1748, 1980.
- [180] S. Begum and R. Subramanian, "Reaction of chlorine radical with tetrahydrofuran : a theoretical investigation on mechanism and reactivity in gas phase," *Journal of molecular modeling*, vol. 20, no. 6, p. 2262, 2014.
- [181] J. M. Mattila, P. Brophy, J. Kirkland, S. Hall, K. Ullmann, E. V. Fischer, S. Brown, E. McDuffie, A. Tevlin, and D. K. Farmer, "Tropospheric sources and sinks of gas-phase acids in the colorado front range," *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 18, no. 16, pp. 12315–12327, 2018.
- [182] T. Clark, J. Chandrasekhar, G. W. Spitznagel, and P. V. R. Schleyer, "Efficient diffuse function-augmented basis sets for anion calculations. iii. the 3-21+g basis set for first-row elements, li–f," *Journal of Computational Chemistry*, vol. 4, no. 3, pp. 294–301, 1983.
- [183] M. E. Zandler and F. D'Souza, "The remarkable ability of b3lyp/3-21g (*) calculations to describe geometry, spectral and electrochemical properties of molecular and supramolecular porphyrin–fullerene conjugates," *Comptes Rendus Chimie*, vol. 9, no. 7-8, pp. 960–981, 2006.

- [184] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, Montgomery, Jr., J. A., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, *Gaussian 03*. Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2004.
- [185] H. P. Hratchian and H. B. Schlegel, "Accurate reaction paths using a hessian based predictor–corrector integrator," *The Journal of chemical physics*, vol. 120, no. 21, pp. 9918–9924, 2004.
- [186] H. P. Hratchian and H. B. Schlegel, "Finding minima, transition states, and following reaction pathways on ab initio potential energy surfaces," in *Theory and applications of computational chemistry*, pp. 195–249, Elsevier, 2005.
- [187] H. Hratchian and H. Schlegel, "Using hessian updating to increase the efficiency of a hessian based predictor-corrector reaction path following method," *Journal of chemical theory and computation*, vol. 1, no. 1, pp. 61–69, 2005.
- [188] J. L. Durant, "Evaluation of transition state properties by density functional theory," *Chemical physics letters*, vol. 256, no. 6, pp. 595–602, 1996.
- [189] M. Schütz and F. R. Manby, "Linear scaling local coupled cluster theory with density fitting. part i : 4-external integrals," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 5, no. 16, pp. 3349–3358, 2003.

- [190] D. G. Truhlar, "Basis-set extrapolation," *Chemical Physics Letters*, vol. 294, no. 1-3, pp. 45–48, 1998.
- [191] J. W. Ochterski, G. A. Petersson, and J. A. Montgomery Jr, "A complete basis set model chemistry. v. extensions to six or more heavy atoms," *The Journal of chemical physics*, vol. 104, no. 7, pp. 2598–2619, 1996.
- [192] D. Feller, "The use of systematic sequences of wave functions for estimating the complete basis set, full configuration interaction limit in water," *The Journal of chemical physics*, vol. 98, no. 9, pp. 7059–7071, 1993.
- [193] D. Feller, "Application of systematic sequences of wave functions to the water dimer," *The Journal of chemical physics*, vol. 96, no. 8, pp. 6104–6114, 1992.
- [194] H.-J. Werner and M. Schütz, "An efficient local coupled cluster method for accurate thermochemistry of large systems," *The Journal of chemical physics*, vol. 135, no. 14, p. 144116, 2011.
- [195] H.-J. Werner, F. R. Manby, and P. J. Knowles, "Fast linear scaling second-order møller-plesset perturbation theory (mp2) using local and density fitting approximations," *The Journal of chemical physics*, vol. 118, no. 18, pp. 8149–8160, 2003.
- [196] R. Polly, H.-J. Werner, F. R. Manby, and P. J. Knowles, "Fast hartree–fock theory using local density fitting approximations," *Molecular Physics*, vol. 102, no. 21-22, pp. 2311–2321, 2004.
- [197] R. A. Mata, H.-J. Werner, and M. Schütz, "Correlation regions within a localized molecular orbital approach," *The Journal of chemical physics*, vol. 128, no. 14, p. 144106, 2008.
- [198] F. Claeysens, J. N. Harvey, F. R. Manby, R. A. Mata, A. J. Mulholland, K. E. Raghavan, M. Schütz, S. Thiel, W. Thiel, and H.-J. Werner, "High-accuracy computation of reaction barriers in enzymes," *Angewandte Chemie*, vol. 118, no. 41, pp. 7010–7013, 2006.
- [199] G. Rauhut and H.-J. Werner, "The vibrational spectra of furoxan and dichlorofuroxan : a comparative theoretical study using density functional theory and local

- electron correlation methods," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 5, no. 10, pp. 2001–2008, 2003.
- [200] J. M. Dieterich, H.-J. Werner, R. A. Mata, S. Metz, and W. Thiel, "Reductive half-reaction of aldehyde oxidoreductase toward acetaldehyde : Ab initio and free energy quantum mechanical/molecular mechanical calculations," *The Journal of chemical physics*, vol. 132, no. 3, p. 01B607, 2010.
- [201] Y. Liu, *A local coupled-cluster method for open-shell molecules : DFLUCCSD (T)*. PhD thesis, MS thesis, University of Stuttgart, 2011.
- [202] H.-J. Werner, P. J. Knowles, G. Knizia, F. R. Manby, and M. Schütz, "Molpro : a general-purpose quantum chemistry program package," *Wiley Interdisciplinary Reviews : Computational Molecular Science*, vol. 2, no. 2, pp. 242–253, 2012.
- [203] H. Uehara and K. Horiai, "Infrared-microwave double resonance of atomic chlorine on laser-magnetic-resonance fine-structure transitions," *JOSA B*, vol. 4, no. 7, pp. 1217–1221, 1987.
- [204] H. Werner, P. Knowles, R. Lindh, F. Manby, M. Schütz, P. Celani, T. Korona, A. Mitrushenkov, G. Rauhut, T. Adler, *et al.*, "Molpro user's manual, version 2008.1," *University College Cardiff Consultants Limited : Cardiff, UK*, 2008.
- [205] C. Y. Lin, J. L. Hodgson, M. Namazian, and M. L. Coote, "Comparison of g3 and g4 theories for radical addition and abstraction reactions," *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 113, no. 15, pp. 3690–3697, 2009.
- [206] N. J. DeYonker, T. R. Cundari, and A. K. Wilson, "The correlation consistent composite approach (ccca) : An alternative to the gaussian-n methods," *The Journal of chemical physics*, vol. 124, no. 11, p. 114104, 2006.
- [207] A. Karton and L. Goerigk, "Accurate reaction barrier heights of pericyclic reactions : Surprisingly large deviations for the cbs-qb3 composite method and their consequences in dft benchmark studies," *Journal of computational chemistry*, vol. 36, no. 9, pp. 622–632, 2015.
- [208] M. Saab, F. Réal, M. Šulka, L. Cantrel, F. Viot, and V. Vallet, "Facing the challenge of predicting the standard formation enthalpies of n-butyl-phosphate species

- with ab initio methods," *The Journal of chemical physics*, vol. 146, no. 24, p. 244312, 2017.
- [209] M.-T. Rayez, J.-C. Rayez, and J.-P. Sawerysyn, "Ab initio studies of the reactions of chlorine atoms with fluoro- and chloro-substituted methanes," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 98, no. 44, pp. 11342–11352, 1994.
- [210] C. Spicer, E. Chapman, B. Finlayson-Pitts, R. Plastridge, J. Hubbe, J. Fast, and C. Berkowitz, "Unexpectedly high concentrations of molecular chlorine in coastal air," *Nature*, vol. 394, no. 6691, p. 353, 1998.
- [211] S. Pronk, S. Páll, R. Schulz, P. Larsson, P. Bjelkmar, R. Apostolov, M. R. Shirts, J. C. Smith, P. M. Kasson, D. Van Der Spoel, *et al.*, "Gromacs 4.5 : a high-throughput and highly parallel open source molecular simulation toolkit," *Bioinformatics*, vol. 29, no. 7, pp. 845–854, 2013.
- [212] M. Abraham, D. Van Der Spoel, E. Lindahl, and B. Hess, "The gromacs development team gromacs user manual version 5.0. 4," *J. Mol. Model.*, 2014.
- [213] M. Darvas, S. Picaud, and P. Jedlovszky, "Water adsorption around oxalic acid aggregates : a molecular dynamics simulation of water nucleation on organic aerosols," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 13, no. 44, pp. 19830–19839, 2011.
- [214] M. Darvas, S. Picaud, and P. Jedlovszky, "Molecular dynamics simulations of the water adsorption around malonic acid aerosol models," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 15, no. 26, pp. 10942–10951, 2013.
- [215] B. Radola, *Modeling at a Molecular Scale of Carbonaceous Aerosols in the Troposphere*. Theses, Université Bourgogne Franche-Comté, Oct. 2017.
- [216] U. Essmann, L. Perera, M. L. Berkowitz, T. Darden, H. Lee, and L. G. Pedersen, "A smooth particle mesh ewald method," *The Journal of chemical physics*, vol. 103, no. 19, pp. 8577–8593, 1995.
- [217] B. Radola, S. Picaud, D. Vardanega, and P. Jedlovszky, "Molecular dynamics simulations of the interaction between water molecules and aggregates of acetic

- or propionic acid molecules," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 119, no. 51, pp. 15662–15674, 2015.
- [218] D. Vardanega and S. Picaud, "Water and formic acid aggregates : a molecular dynamics study," *The Journal of chemical physics*, vol. 141, no. 10, p. 104701, 2014.
- [219] J. Lovrić, D. Duflot, M. Monnerville, C. Toubin, and S. Briquez, "Water-induced organization of palmitic acid at the surface of a model sea salt particle : A molecular dynamics study," *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 120, no. 51, pp. 10141–10149, 2016.
- [220] M. W. Mahoney and W. L. Jorgensen, "A five-site model for liquid water and the reproduction of the density anomaly by rigid, nonpolarizable potential functions," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 112, no. 20, pp. 8910–8922, 2000.
- [221] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, J. P. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox", *Gaussian 09, Revision D.01*. Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2016.
- [222] T. Vreven, M. Frisch, K. Kudin, H. Schlegel, and K. Morokuma, "Geometry optimization with qm/mm methods ii : Explicit quadratic coupling," *Molecular Physics*, vol. 104, no. 5-7, pp. 701–714, 2006.
- [223] U. Ryde, "How many conformations need to be sampled to obtain converged qm/mm energies ? the curse of exponential averaging," *Journal of chemical theory*

- and computation*, vol. 13, no. 11, pp. 5745–5752, 2017.
- [224] A. Tapia, S. Salgado, P. Martín, F. Villanueva, R. García-Contreras, and B. Cabañas, “Chemical composition and heterogeneous reactivity of soot generated in the combustion of diesel and gtl (gas-to-liquid) fuels and amorphous carbon printex u with no 2 and cf 3 cooh gases,” *Atmospheric Environment*, vol. 177, pp. 214–221, 2018.
- [225] T. J. Wallington, R. Liu, P. Dagaut, and M. J. Kurylo, “The gas phase reactions of hydroxyl radicals with a series of aliphatic ethers over the temperature range 240–440 k,” *International journal of chemical kinetics*, vol. 20, no. 1, pp. 41–49, 1988.
- [226] D. Han, H. Cao, M. Li, X. Li, S. Zhang, M. He, and J. Hu, “Computational study on the mechanisms and rate constants of the cl initiated oxidation of methyl vinyl ether in the atmosphere,” *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 119, no. 4, pp. 719–727, 2015.
- [227] A. Galano, J. R. Alvarez-Idaboy, M. E. Ruiz-Santoyo, and A. Vivier-Bunge, “Rate coefficient and mechanism of the gas phase oh hydrogen abstraction reaction from formic acid : A quantum mechanical approach,” *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 106, no. 41, pp. 9520–9528, 2002.
- [228] H. Alwe, A. Sharma, M. Walavalkar, S. Dhanya, and P. Naik, “Reactivity of cl atom with triple-bonded molecules. an experimental and theoretical study with alcohols,” *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 118, no. 36, pp. 7695–7706, 2014.
- [229] M. B. Blanco, I. Barnes, P. Wiesen, and M. A. Teruel, “Kinetics of the reactions of cl atoms with cf₃c (o) och₃, cf₃c (o) och₂ch₃, cf₂hc (o) och₃ in the temperature range of 287–313 k and 1 atm,” *Chemical Physics Letters*, vol. 638, pp. 15–20, 2015.
- [230] K. Korcsok, M. Szóri, B. Fábrián, S. Picaud, P. Jedlovszky, and B. Viskolcz, “Multiscale modeling of interfacial oxidation mechanism at air organic interface : Reactions of c₂h₃terminated self-assembled monolayer with oh, o₃, and ho₂,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 122, no. 18, pp. 9886–9898, 2018.
- [231] J. Shang, M. Passananti, Y. Dupart, R. Ciuraru, L. Tinel, S. Rossignol, S. Perrier, T. Zhu, and C. George, “So₂ uptake on oleic acid : A new formation pathway of

organosulfur compounds in the atmosphere," *Environmental Science & Technology Letters*, vol. 3, no. 2, pp. 67–72, 2016.

[232] A. C. Van Duin, S. Dasgupta, F. Lorant, and W. A. Goddard, "Reaxff : a reactive force field for hydrocarbons," *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 105, no. 41, pp. 9396–9409, 2001.

[233] K. Chenoweth, A. C. Van Duin, and W. A. Goddard, "Reaxff reactive force field for molecular dynamics simulations of hydrocarbon oxidation," *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 112, no. 5, pp. 1040–1053, 2008.

Résumé

Cette thèse constitue une contribution à la modélisation à l'échelle moléculaire de la réactivité des aérosols atmosphériques. L'objectif est de mettre au point une méthodologie hybride classique/quantique permettant de traiter la réactivité hétérogène à la surface des aérosols atmosphériques attaqués par diverses espèces réactives de nature radicalaire (Cl, OH ou peroxydes RO₂) ou saturée (dioxygène, ozone).

Tout d'abord, l'approche quantique de la réactivité entre le chlore et les molécules d'acide carboxyliques (acide valérique) ou acides gras (acide palmitique) a été validée en phase gaz. Les résultats ont permis, d'une part, de mettre en évidence la spontanéité de l'abstraction des atomes d'hydrogène de l'acide par le chlore et d'autre part l'augmentation de la constante de vitesse de réaction lorsque la chaîne de la molécule d'acide s'allonge. Dans la deuxième partie dédiée à la simulation d'un aérosol modèle, nous avons, à partir de la dynamique moléculaire classique, construit un agrégat d'acide palmitique et analysé ses propriétés structurales et énergétiques. Ensuite, en ajoutant des molécules d'eau, on constate que celles-ci forment des îlots à la surface de l'agrégat. Enfin, nous avons étudié la réactivité hétérogène à la surface de l'aérosol en découpant le système en deux régions traitées de manière différenciée (approche dite « QM/MM », « Quantum Mechanics/Molecular Mechanics »). Nous avons identifié un échantillon d'atomes hydrogène à la surface de l'agrégat pouvant être capté par le Chlore et calculé pour chacun d'eux la constante de réaction. Nous avons finalement pu déterminer pour la première fois une valeur théorique du coefficient de capture (« uptake ») réactif, qui peut être comparée aux résultats expérimentaux.

Abstract

This thesis contributes to the molecular level understanding of atmospheric aerosol chemistry. The objective is to set up an hybrid classical/quantum methodology to treat the heterogeneous chemical mechanisms occurring at the surface of model aerosols attacked by various reactive species, either radicals (Cl, OH or RO₂ peroxy) or saturated (oxygen, ozone).

Firstly, the quantum approach used to treat the reactivity between chlorine and a carboxylic acid molecule (valeric acid) or fatty acid (palmitic acid) has been validated in the gas phase. These calculations made it possible, on the one hand, to highlight the spontaneity of the abstraction of the hydrogen atoms of the acid by the chlorine radical and, on the other hand, the increase of the reaction rate constant as the chain of the acid molecule gets longer. In the second part dedicated to the simulation of a model submicrometer aerosol, we have built an aggregate of palmitic acid using classical molecular dynamics and analysed its structural and energetic properties. Then, addition of water molecules leads to the formation of water islands at the surface of the aggregate. Finally, we studied the heterogeneous reactivity at the surface of the aerosol by dividing the system into two regions treated differently (QM/MM approach, Quantum Mechanics/Molecular Mechanics). We have identified a sample of hydrogen atoms at the surface of the aggregate that can be captured by chlorine and calculated for each of them the reaction rate constant within the QM/MM scheme. We have finally been able to determine for the first time a theoretical value of the reactive uptake coefficient, which can be in principle compared to experimental data.