



**UNIVERSITE DE REIMS
CHAMPAGNE - ARDENNE**

ECOLE DOCTORALE "SCIENCES TECHNOLOGIES SANTE"

THÈSE

Présentée et soutenue

à l'Université de Reims Champagne-Ardenne le :

7 décembre 2004

par :

Sébastien Canneaux

pour obtenir le grade de :

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE REIMS CHAMPAGNE-ARDENNE

Discipline : Chimie Informatique et Théorique

Titre :

Etude théorique de processus atmosphériques : réaction du radical OH avec l'acétone et capture d'un composé organique volatil par une goutte d'eau

Membres du Jury :

<u>Président :</u>	Pr. M. Dauchez	Professeur à l'Université de Reims Champagne-Ardenne
<u>Rapporteurs :</u>	Dr. M. F. Ruiz-Lopez	Directeur de recherche CNRS à l'Université Henri Poincaré, Nancy I
	Pr. P. Chaquin	Professeur à l'Université Pierre et Marie Curie, Jussieu
<u>Examineurs :</u>	Pr. F. Bohr	Professeur à l'Université de Reims Champagne-Ardenne
	Dr. E. Henon	Maître de Conférences à l'Université de Reims Champagne-Ardenne
	Dr. F. Louis	Maître de Conférences à l'Université de Lille I
	Dr. J. -C. Soetens	Maître de Conférences à l'Université de Bordeaux I



UNIVERSITE DE REIMS
CHAMPAGNE - ARDENNE

ECOLE DOCTORALE "SCIENCES TECHNOLOGIES SANTE"

THÈSE

Présentée et soutenue

à l'Université de Reims Champagne-Ardenne le :

7 décembre 2004

par :

Sébastien Canneaux

pour obtenir le grade de :

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE REIMS CHAMPAGNE-ARDENNE

Discipline : Chimie Informatique et Théorique

Titre :

Etude théorique de processus atmosphériques : réaction du radical OH avec l'acétone et capture d'un composé organique volatil par une goutte d'eau

Membres du Jury :

<u>Président :</u>	Pr. M. Dauchez	Professeur à l'Université de Reims Champagne-Ardenne
<u>Rapporteurs :</u>	Dr. M. F. Ruiz-Lopez	Directeur de recherche CNRS à l'Université Henri Poincaré, Nancy I
	Pr. P. Chaquin	Professeur à l'Université Pierre et Marie Curie, Jussieu
<u>Examineurs :</u>	Pr. F. Bohr	Professeur à l'Université de Reims Champagne-Ardenne
	Dr. E. Henon	Maître de Conférences à l'Université de Reims Champagne-Ardenne
	Dr. F. Louis	Maître de Conférences à l'Université de Lille I
	Dr. J. -C. Soetens	Maître de Conférences à l'Université de Bordeaux I

à ma mère,

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au sein du Groupe de Spectrométrie Moléculaire et Atmosphérique (G.S.M.A.) de l'Université de Reims Champagne-Ardenne sous la direction de Monsieur le Professeur Frédéric Bohr.

Je tiens à remercier Monsieur le Professeur Frédéric Bohr et Monsieur Eric Henon, Maître de Conférences, pour leur encadrement tout au long de ces cinq années (lors de deux stages de Maîtrise de Chimie, un stage de DEA de Chimie Informatique et Théorique et lors de ma Thèse). Je tiens à les remercier plus particulièrement de m'avoir fait découvrir cette matière qui est la Chimie Informatique et Théorique (au cours d'une option de Maîtrise de Chimie qu'ils ont créée à Reims) et de m'avoir transmis, dès la Maîtrise, leur passion et leur rigueur scientifique.

Une grande partie de ce travail s'inscrit dans le cadre d'une collaboration, engagée au laboratoire depuis 1999, avec Monsieur le Professeur Sandor Dobé de Budapest (Hongrie) que je remercie d'avoir initié le 'projet Acétone'.

Je remercie Monsieur Jean-Christophe Soetens de m'avoir accueilli au sein de son laboratoire pendant une semaine à Bordeaux, afin d'effectuer des calculs de dynamique moléculaire à l'aide de son logiciel MDpol.

Je remercie Monsieur Thibaud Cours et Madame Nathalie Sokolowski-Gomez, Maîtres de Conférences au laboratoire, avec qui j'ai pu avoir de nombreuses discussions scientifiques très fructueuses.

Je remercie Mademoiselle Audrey Canneaux et Mademoiselle Catherine Hammaecher pour leur soutien.

Je remercie enfin les centres de calculs pour les nombreuses heures de calculs dont j'ai pu disposer :

- l'Institut du Développement et des Ressources en Informatique Scientifique -IDRIS- (centre national de calculs du CNRS à Paris)
- le Centre Informatique National de l'Enseignement Supérieur -CINES- (centre national de calculs à Montpellier)
- le Centre de Ressources Informatiques de HAute-Normandie -CRIHAN- (centre régional de calculs à Mont St-Aignan)
- le calculateur ROMEO de l'Université de Reims Champagne-Ardenne

TABLE DES MATIERES

REMERCIEMENTS.....	5
AVANT-PROPOS.....	15
Chapitre 1 : Introduction générale.....	16
1.1 L'atmosphère.....	17
1.2 Les polluants atmosphériques : nature et origine.....	19
1.3 Impacts de la pollution.....	22
1.4 Ozone stratosphérique et ozone troposphérique.....	22
1.4.1 L'ozone de la stratosphère.....	22
1.4.2 L'ozone de la troposphère.....	23
1.5 La chimie atmosphérique en milieu homogène : exemple de la molécule acétone.....	26
1.6 La chimie atmosphérique en milieu hétérogène.....	29
1.7 Exemple d'un modèle atmosphérique.....	30
1.8 Situation du travail.....	31
Chapitre 2 : Les outils de la Chimie Théorique.....	33
2.1 Calcul de l'énergie potentielle dans l'approximation de Born-Oppenheimer.....	36
2.1.1 Calcul de l'énergie potentielle en Chimie Quantique.....	36
2.1.2 Calcul de l'énergie potentielle en Mécanique Moléculaire.....	38
2.2 Concept de Surface d'Energie Potentielle (SEP).....	49
2.2.1 Définition de la Surface d'Energie Potentielle (SEP).....	49
2.2.2 Points d'intérêts chimiques sur la SEP.....	50
2.2.3 Calcul des fréquences de vibration.....	51
2.2.4 Chemin de réaction.....	51
2.3 Minimisation d'énergie.....	52
2.4 Méthodologie Dual-Level.....	54
2.5 Dynamique moléculaire.....	56
2.5.1 Principe de la Dynamique Moléculaire.....	56
2.5.2 Les intégrateurs numériques.....	57
2.5.3 Les ensembles thermodynamiques.....	60
2.5.4 Conditions limites périodiques.....	60
2.5.5 Distance de troncature.....	62
Chapitre 3 : Vers le macroscopique.....	63

3.1 Introduction.....	64
3.2 Calculs de propriétés macroscopiques en phase gazeuse à partir de données issues de la Chimie Quantique : applications aux calculs théoriques de constantes de vitesse.....	66
3.2.1 Cinétique Chimique.....	66
3.2.1.1 La théorie des collisions.....	67
3.2.1.2 Théorie de l'état de transition.....	68
3.2.2 Calcul des grandeurs thermodynamiques en phase gazeuse.....	70
3.2.3 KISTHEP : un logiciel dédié aux calculs théoriques de propriétés thermodynamiques et de constantes de vitesse.....	74
3.2.3.1 Présentation du logiciel KISTHEP.....	75
3.2.3.2 Test du programme.....	75
3.2.3.3 Présentation de l'interface graphique et utilisation du logiciel.....	77
3.3 Calculs de propriétés macroscopiques en phase liquide à partir des simulations de Dynamique Moléculaire.....	80
Chapitre 4 : Etude théorique du mécanisme de la réaction atmosphérique Acétone + OH.....	84
4.1 Introduction.....	85
4.2 Les premières études expérimentales sur la réaction Acétone + OH (jusqu'en 2001).....	86
4.2.1 Les travaux expérimentaux de Wallington et al. (1987).....	86
4.2.2 Les travaux expérimentaux de Le Calvé et al. (1998).....	87
4.2.3 Les travaux expérimentaux de Wollenhaupt et al. (2000).....	88
4.2.4 Les travaux expérimentaux de Wollenhaupt et Crowley (2000).....	92
4.2.5 Les travaux expérimentaux de Dobé et al. (2001).....	92
4.2.6 Intérêt de l'étude théorique pour cette réaction.....	93
4.3 Etude théorique du mécanisme de la réaction Acétone + OH → Produits : voies d'abstraction et d'addition.....	94
4.3.1 Introduction : détails des calculs.....	94
4.3.2 Voies d'abstraction et d'addition.....	95
4.4 Résultats expérimentaux et théoriques de Vanderberk et al. et résultats expérimentaux de Tyndall et al. (2002).....	99
4.5 Résultats théoriques de Masgrau et al. (2002).....	101
4.6 Extension de l'étude théorique.....	102
4.6.1 Voies d'abstraction d'un hydrogène de l'acétone.....	102
4.6.2 Voie concurrente de l'abstraction et formant le radical méthyle : mécanisme d'addition-élimination ?.....	107
4.6.3 Voies concurrentes de la voie d'abstraction et formant le radical méthyle : mécanismes d'abstraction-élimination impliquant des complexes intermoléculaires ?.....	110

4.6.4	Caractérisation et rôle des complexes intermoléculaires.....	113
4.6.5	Voies concurrentes de la voie d'abstraction : mécanismes réactionnels à partir des complexes MC1a, MC1b et MC2.....	117
4.6.6	Addition concertée de la molécule d'eau sur le radical acétonyle.....	119
4.6.7	Mécanisme concerté entre le radical OH et l'acétone.....	122
4.6.8	Voie énolique.....	123
4.7	Résultats expérimentaux de Turpin et al., de Gierczak et al., de Talukdar et al., et de Yamada et al. (2003).....	126
4.8	Voie vers la formation du méthanol.....	129
4.9	Etat des connaissances sur le mécanisme de la réaction Acétone + radical OH.....	132
4.10	Effet de l'eau.....	134
4.10.1	Etude du mécanisme du système moléculaire Acétone + OH + Eau.....	134
4.10.2	Enthalpie libre et augmentation de la vitesse de réaction.....	138
4.10.3	Constantes d'équilibre et implications atmosphériques.....	140
4.10.4	Conclusions et perspectives sur le mécanisme de la réaction Acétone + OH + Eau.....	142
Chapitre 5	Calculs appliqués à la chimie atmosphérique en milieu hétérogène.....	149
5.1	Introduction.....	150
5.2	Le transfert d'une molécule organique de la phase gazeuse vers la phase liquide.....	152
5.3	Etude bibliographique sur la manière de simuler le processus de capture.....	157
5.4	Etude de la capture d'une molécule organique par une goutte d'eau.....	165
5.4.1	Méthodologie pour le calcul de profil d'énergie libre correspondant à l'insertion d'un composé organique volatil dans une lame d'eau.....	166
5.4.2	Validation du choix des paramètres d'interactions dans nos simulations.....	167
5.4.3	Insertion d'une molécule d'éthanol dans une lame d'eau.....	167
5.4.4	Insertion d'une molécule d'acétone dans une lame d'eau.....	170
5.4.5	Insertion d'une molécule de benzaldéhyde dans une lame d'eau.....	172
5.4	Discussion.....	174
5.5	Conclusions et perspectives.....	177
CONCLUSIONS	179
Annexe 1	: Géométries MP2 des deux voies d'abstraction.....	181
Annexe 2	: Géométries MP2 de la voie d'addition-élimination.....	183
Annexe 3	: Géométries MP2 des voies vers la formation du radical méthyle impliquant des complexes intermoléculaires.....	185
Annexe 4	: Géométries MP2 de la voie correspondant à l'addition de la molécule d'eau sur le radical Acétonyle.....	188

Annexe 5 : Géométries MP2 de la voie correspondant à la formation de l'énol.....	190
Annexe 6 : Géométries MP2 de la voie vers la formation du méthanol.....	191
Annexe 7 : Paramètres géométriques des voies d'abstraction et d'addition en présence d'une molécule d'eau.....	193
Annexe 8 : Validation des paramètres OPLS pour les interactions Ethanol-SPC/E et paramètres géométriques de la molécule d'éthanol et des complexes Ethanol-w1 et Ethanol-w2.....	196
Annexe 9 : Validation des paramètres OPLS pour les interactions acétone-SPC/E et paramètres géométriques de la molécule d'Acétone et du complexe Acétone-w1.....	202
Annexe 10 : Validation des paramètres OPLS pour les interactions Benzaldéhyde-SPC/E et paramètres géométriques de la molécule de Benzaldéhyde et des complexe Benzaldéhyde-w1 et Benzaldéhyde-w2.....	208
REFERENCES.....	216

TABLE DES FIGURES

Figure 1 : Structure verticale de l'atmosphère.....	18
Figure 2 : Feux dans la forêt Amazonienne.....	19
Figure 3 : Rejets industriels.....	20
Figure 4 : Formation de la molécule d'ozone	25
Figure 5 : Processus de dégradation d'un COV.....	26
Figure 6 : Constante de vitesse de disparition de l'acétone	28
Figure 7 : Représentation d'une liaison entre deux atomes.....	39
Figure 8 : Potentiel de Morse.....	40
Figure 9 : Représentation d'un angle entre trois atomes (i, j et k).....	41
Figure 10 : Schéma d'un angle dièdre.....	42
Figure 11 : Energie de torsion (exemple 1).....	43
Figure 12 : Energie de torsion (exemple 2).....	44
Figure 13 : Interactions entre atomes non liés.....	45
Figure 14 : Exemple de chemin de réaction.....	52
Figure 15 : Méthodologie "Dual-Level" (niveau 1 // niveau 2).....	55
Figure 16 : Gestion de la particule à la frontière de la cellule de simulation.....	61
Figure 17 : Utilisation d'une sphère de troncature de rayon Rcut-off.....	62
Figure 18 : Interface graphique du logiciel KISTHEP.....	77
Figure 19 : Données thermodynamiques et constante de vitesse à T=200 K, P=1 bar.....	78
Figure 20 : Représentation de la constante de vitesse sous forme de graphique pour une gamme de température (de 200 K à 700 K).....	79
Figure 21 : Résultats expérimentaux de l'équipe de Wallington : représentation d'Arrhénius pour la réaction Acétone + OH.....	86
Figure 22 : Résultats expérimentaux de Le Calvé et al.....	88
Figure 23 : Résultats expérimentaux de Wollenhaupt et al.....	89
Figure 24 : Etudes expérimentales de Wollenhaupt et al., Wallington et al. et Le Calvé et al.	90
Figure 25 : Schéma décrivant un processus ayant une énergie d'activation négative.....	91
Figure 26 : Profil énergétique des voies d'abstraction et d'addition.....	95
Figure 27 : Molécule d'acétone.....	99
Figure 28 : Profil énergétique obtenu par Vanderberk et al.....	100
Figure 29 : Profil énergétique des deux voies d'abstraction et de la voie d'addition	104
Figure 30 : Profil énergétique des deux voies d'abstraction et de la voie d'addition-élimination	108
Figure 31 : Profil énergétique des deux voies d'abstraction (1a) et (1b), et des voies vers la formation du	

radical méthyle.....	111
Figure 32 : Elongation de la liaison C(1)-C(2) et C(1)-C(3) à partir du complexe MC1a.....	118
Figure 33 : Profil d'énergie potentielle pour l'élongation de la liaison C(1)-C(3) à partir du complexe MC1a.....	118
Figure 34 : Profil énergétique des deux voies (1e) et (1f).....	119
Figure 35 : Géométrie de l'état de transition d'addition de la molécule d'eau sur la fonction carbonyle de l'acétonyle.....	120
Figure 36 : Géométrie de l'état de transition d'addition de la molécule d'eau sur la fonction C-C de l'acétonyle.....	121
Figure 37 : Recherche d'un état de transition concerté entre la molécule acétone et le radical OH.....	122
Figure 38 : Profil énergétique des deux voies d'énolisation.....	123
Figure 39 : Etat de transition intramoléculaire d'énolisation à partir de l'acétone.....	123
Figure 40 : Etat de transition concerté menant à l'énol et au radical OH à partir de l'acétone et du radical OH.....	124
Figure 41 : Mécanisme choisi par Talukdar et al. pour modéliser la cinétique de la réaction OH+Acétone et impliquant le complexe préreactif MC1a.....	126
Figure 42 : constante de vitesse en fonction de la température calculée par Talukdar et al.....	127
Figure 43 : Géométrie de l'état de transition de la voie vers la formation du méthanol.....	130
Figure 44 : Profil d'énergie potentielle des voies d'abstraction (1a) et d'addition (2), et de la voie vers la formation du méthanol.....	130
Figure 45 : Profil d'enthalpie libre à 220 K pour la réaction Acétone+OH en présence d'une molécule d'eau.....	139
Figure 46 : Profil d'enthalpie libre schématique correspondant au transfert d'une molécule de la phase gazeuse vers la phase liquide.....	155
Figure 47 : La cellule de simulation.....	157
Figure 48 : Profil de densité d'un système moléculaire contenant 526 molécules d'eau équilibrées à la température de 298 K.....	158
Figure 49 : Profil d'énergie libre d'insertion et profil de densité pour une molécule d'éthanol.....	160
Figure 50 : Profil d'énergie libre d'insertion et profil de densité à différentes températures.....	161
Figure 51 : Profil d'énergie libre d'insertion pour une molécule de méthanol et d'éthanol.....	162
Figure 52 : Courbe d'énergie libre schématique.....	163
Figure 53 : Profils d'énergie libre de l'insertion d'une molécule l'éthanol.....	168
Figure 54 : Profil d'énergie libre correspondant à l'insertion d'une molécule d'acétone.....	170
Figure 55 : Profils de densité des molécules d'eau pour trois fenêtres de la simulation.....	171
Figure 56 : Profil d'énergie libre correspondant à l'insertion d'une molécule de benzaldéhyde.....	172
Figure 57 : Profils de densité des molécules d'eau pour trois fenêtres de la simulation (COV = Benzaldéhyde et T=298 K).....	173

Figure 58 : Moment dipolaire des molécules d'eau calculé à partir d'une simulation de Dynamique Moléculaire sans polarisabilité.....	175
Figure 59 : Moment dipolaire des molécules d'eau calculé à partir d'une simulation de Dynamique Moléculaire incluant la polarisabilité sur les molécules d'eau.....	176
Figure A.1 : Géométries des points stationnaires des deux voies d'abstraction.....	181
Figure A.2 : Géométries des points stationnaires de la voie d'addition-élimination.....	183
Figure A.3 : Géométries des points stationnaires de la voie vers la formation du radical méthyle.....	185
Figure A.4 : Structures optimisées des complexes intermoléculaires des voies d'abstraction et de la voie d'addition en présence d'une molécule d'eau.....	193
Figure A.5 : Structures optimisées des états de transition des voies d'abstraction et de la voie d'addition en présence d'une molécule d'eau.....	194
Figure A.6 : Géométrie optimisée de l'éthanol	196
Figure A.7 : Géométrie optimisée du complexe éthanol-w1	197
Figure A.8 : Géométrie optimisée du complexe éthanol-w2	197
Figure A.9 : Représentation de la molécule d'éthanol.....	198
Figure A.10 : Complexe éthanol-w1.....	199
Figure A.11 : Complexe éthanol-w2.....	200
Figure A.12 : Géométrie optimisée de l'acétone	202
Figure A.13 : Géométrie optimisée du complexe Acétone-eau	203
Figure A.14 : Complexe Acétone-eau.....	205
Figure A.15 : Equilibrage du solvant / T = 298 K.....	206
Figure A.16 : Equilibrage du soluté / Acétone / T = 298 K.....	207
Figure A.17 : Géométrie optimisée du benzaldéhyde	208
Figure A.18 : Géométrie optimisée du complexe benzaldéhyde-w1	210
Figure A.19 : Géométrie optimisée du complexe benzaldéhyde-w2	211
Figure A.20 : Complexe benzaldéhyde-w1.....	213
Figure A.21 : Complexe benzaldéhyde-w2.....	213

INDEX DES TABLES

Tableau 1 : Principaux polluants atmosphériques gazeux.....	20
Tableau 2 : Principaux polluants atmosphériques sous forme de particules.....	21
Tableau 3 : Exemples de potentiels pour différents champs de forces.....	47
Tableau 4 : Comparaison de l'enthalpie libre entre Gaussian et Kisthep pour trois atomes et une molécule. T=298,15 K, P = 1 atm.....	75
Tableau 5 : Comparaison Polyrate / KISTHEP des constantes de vitesse pour la réaction bimoléculaire Acétone + OH → Produits.....	76
Tableau 6 : Energies relatives des points stationnaires se trouvant sur la voie d'abstraction et la voie d'addition.....	96
Tableau 7 : Energies relatives des points stationnaires se trouvant sur les deux voies d'abstraction. ...	105
Tableau 8 : Energies relatives des points stationnaires de la voie d'addition-élimination.	107
Tableau 9 : Energies relatives des points stationnaires se trouvant sur la voie vers la formation du radical méthyle.	112
Tableau 10 : Comparaison des liaisons hydrogènes se trouvant dans les complexes	115
Tableau 11 : Energies relatives des états de transition d'addition de la molécule d'eau sur la fonction carbonyle ou la liaison C-C de l'acétonyle.....	121
Tableau 12 : Energies relatives des états de transition menant à l'énol.....	125
Tableau 13 :Energies relatives de l'état de transition et des produits de réaction de la voie de formation du méthanol.....	131
Tableau 14 : Energies relatives et enthalpies libres pour la réaction Acétone + OH sans molécule d'eau et avec une molécule d'eau.....	137
Tableau 15 : Constantes d'équilibre théoriques pour les équilibres chimiques de la voie d'abstraction 1b impliquant une molécule d'eau.....	140
Tableau 16 : Comparaison des ΔH (kJ/mol) et des ΔS (J/mol.K) à 298 K.....	141
Tableau 17 : Exemples de coefficient "d'accommodation" massique pour quelques COV à une température de 273 K.....	153
Tableau 18 : Coefficients "d'accommodation" massique.....	174
Tableau A.1 : Géométries MP2 des points stationnaires des deux voies d'abstraction	182
Tableau A.2 : Géométries MP2 des points stationnaires de la voie d'addition-élimination	184
Tableau A.3 : Géométries MP2 des points stationnaires de la voie vers la formation du radical méthyle	186
Tableau A.4 : Fréquences de vibration harmoniques pour les complexes intermoléculaires caractérisés sur la SEP.....	187
Tableau A.5 : Paramètres géométriques des points stationnaires se trouvant sur la voie d'addition de la	

molécule d'eau sur le radical acétonyle.....	189
Tableau A.6 : Paramètres géométriques des points stationnaires se trouvant sur la voie de la formation de l'énol.....	190
Tableau A.7 : Paramètres géométriques des points stationnaires se trouvant sur la voie vers la formation du méthanol.....	192
Tableau A.8 : Fréquences de vibration imaginaires des états de transition étudiés sur le système moléculaire Acétone + OH.....	195
Tableau A.9 : Moment dipolaire de la molécule d'éthanol.....	196
Tableau A.10 : Paramètres géométriques OPLS pour la molécule éthanol.....	198
Tableau A.11 : Charges et paramètres de Lennard-Jones OPLS pour la molécule éthanol.....	199
Tableau A.12 : Paramètres géométriques de l'éthanol.....	200
Tableau A.13 : Paramètres géométriques du complexe éthanol-w1 et du complexe éthanol-w2.....	201
Tableau A.14 : Moment dipolaire de la molécule d'acétone.....	202
Tableau A.15 : Charges ESP calculées sur la molécule d'acétone.....	203
Tableau A.16 : Paramètres de Lennard-Jones OPLS pour la molécule d'acétone.....	204
Tableau A.17 : Paramètres géométriques de l'acétone et du complexe acétone-w1.....	206
Tableau A.18 : Moment dipolaire de la molécule de benzaldéhyde.....	209
Tableau A.19 : Charges ESP calculées sur la molécule de benzaldéhyde.....	209
Tableau A.20 : Paramètres de Lennard-Jones OPLS pour la molécule de benzaldéhyde.....	212
Tableau A.21 : Paramètres géométriques du benzaldéhyde.....	214
Tableau A.22 : Paramètres géométriques du complexe benzaldéhyde-w1 et du complexe Benzaldéhyde-w2.....	215

AVANT-PROPOS

J'ai effectué ma thèse au sein du Groupe de Spectrométrie Moléculaire et Atmosphérique (G.S.M.A.) UMR CNRS 6089 à l'Université des Sciences Exactes et Naturelles à Reims.

Le laboratoire G.S.M.A. comporte différentes équipes en physique et en chimie se consacrant à des recherches d'intérêt atmosphérique. Pour ma part, j'ai travaillé dans l'équipe de Chimie Théorique dirigée par Monsieur le Professeur Frédéric Bohr.

Le thème de recherche de l'équipe de Chimie Théorique est la cinétique chimique en phase gazeuse. Le but est de préciser tous les facteurs influençant les vitesses de réaction. Dans ce cadre, il est important de connaître les mécanismes des voies élémentaires et de connaître l'influence de différents paramètres comme la température et la pression sur les constantes de vitesse déterminées de façon théorique.

Le principal objectif est de fournir des données structurales, énergétiques et cinétiques pour des réactions de l'atmosphère en phase gazeuse. Ces données sont calculées grâce aux outils de la Chimie Quantique, de la Thermodynamique Statistique et des Théories Cinétiques. Ces données sont ensuite entrées dans les modèles atmosphériques (comme par exemple MOCAGE de Météo France) pour effectuer des simulations de l'atmosphère tant du côté chimie que du côté climat, ou servent encore à établir des bases de données cinétiques (comme par exemple la base de données NIST).

Depuis janvier 2003, des travaux sont menés au laboratoire afin d'utiliser les outils de la Dynamique Moléculaire pour comprendre la chimie hétérogène se déroulant dans l'atmosphère.

Mon travail de thèse se découpe en trois parties. J'ai effectué l'étude du mécanisme de la réaction atmosphérique (en phase gazeuse) de l'acétone avec le radical hydroxyle. J'ai participé au développement d'un logiciel permettant de calculer des constantes de vitesse théoriques pour des réactions élémentaires en phase gazeuse. Enfin, j'ai mis en place au laboratoire, les outils permettant des études de la chimie hétérogène et les ai appliqués à l'étude de la capture de trois composés organiques atmosphériques par une goutte d'eau.

Chapitre 1

Introduction générale

Introduction générale

1.1 L'atmosphère

L'atmosphère terrestre est indispensable à la vie humaine, animale et végétale sur Terre car elle nous protège, entre autres, des rayons ultraviolets du soleil.

L'atmosphère constitue l'enveloppe majoritairement gazeuse (78% d'azote et 21% d'oxygène) qui entoure le globe terrestre. Cette enveloppe est un fluide en mouvement. Ce mouvement provient essentiellement de la différence de température et de pression entre les différentes régions de notre Terre.

L'air est un mélange de gaz contenant des particules liquides et solides en suspension. Les particules liquides et solides en quantité les plus importantes sont les gouttelettes d'eau et les cristaux de glace qui constituent les nuages, le brouillard, la brume et les précipitations. Outre ces états condensés de l'eau, l'atmosphère contient aussi d'autres corps solides (poussières, cristaux salins,

aérosols, ...) provenant de la surface de la Terre. L'atmosphère est le siège d'une chimie complexe en phase homogène gazeuse mais aussi en phase hétérogène, cette dernière étant due à la présence de ces composés à l'état liquide et solide.

L'atmosphère se divise en trois grandes zones : l'homosphère (0-80 km), l'hétérosphère (80 - ≈300 km) et l'exosphère (> 300 km) [1] décrites ci-dessous.

Nous distinguons diverses régions dans l'homosphère (0-80 km) (Figure 1 [2]) : la troposphère, la stratosphère, et la mésosphère, la troposphère étant la région la plus proche de la surface de la Terre (lieu où nous vivons).

La troposphère [1] se situe entre le sol et 10-15 kilomètres d'altitude, cette limite dépendant de la latitude. Elle concentre les 90 % de la masse gazeuse totale de l'atmosphère. On observe un gradient négatif de température dans cette zone et une grande instabilité verticale des masses d'air, donc un brassage permanent des constituants. Dans cette région, on trouve la quasi-totalité de l'eau atmosphérique. De ce fait, la troposphère est le siège des phénomènes météorologiques. Enfin, elle contient également une fraction importante des autres gaz à effet de serre, essentiellement le dioxyde de carbone et le méthane. Ces gaz jouent, avec l'eau sous toutes ses formes, un rôle primordial dans l'équilibre thermique de la Terre.

La stratosphère se situe entre la limite supérieure de la troposphère (tropopause) et une altitude d'environ 45 kilomètres. Cette région est caractérisée par un gradient positif de température (dû à l'absorption des rayons ultraviolets par la couche d'ozone) qui tend à bloquer les échanges verticaux. Contrairement à la troposphère, la stratosphère est donc une zone "calme".

La mésosphère se situe entre la limite supérieure de la stratosphère (stratopause) et une altitude d'environ 80 kilomètres (mésopause). Dans cette couche, les chocs sont encore suffisants pour maintenir une composition homogène, mais ne permettent plus un échauffement local par effet de serre (d'où, de nouveau, un gradient négatif de température).

Pour informations, au-dessus de la mésosphère se situe la thermosphère, chauffée par l'ultraviolet solaire lointain (< 200 nm), début de la deuxième zone de l'atmosphère : l'hétérosphère.

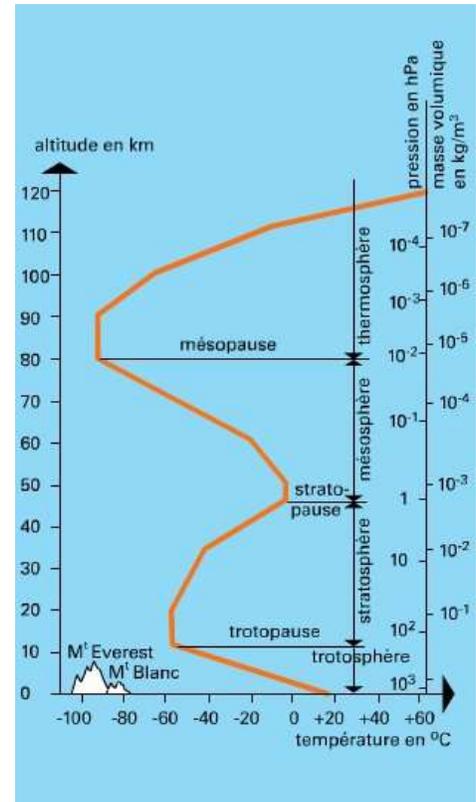


Figure 1 : Structure verticale de l'atmosphère

Au-dessus de l'atmosphère dite "neutre", on trouve l'ionosphère (80-600 km) (à cheval sur l'hétérosphère et l'exosphère) qui est constituée de gaz raréfiés, ionisés par les rayons solaires ultraviolets de très courtes longueurs d'onde (les gaz de l'ionosphère absorbent ces courtes longueurs d'onde, qui sont mortelles pour l'Homme, et empêchent leur passage vers la mésosphère et les couches atmosphériques situées en dessous).

Enfin, au-delà, on trouve la magnétosphère, zone d'influence du champ magnétique terrestre qui canalise et détourne le flux solaire de protons et d'électrons.

1.2 Les polluants atmosphériques : nature et origine [2] [3]

Régulièrement, nous voyons par l'intermédiaire des médias, que la pollution est de plus en plus présente au quotidien dans les grandes villes. Il n'est pas rare d'entendre "pic de pollution à Paris, limitez votre vitesse" ou "pic d'ozone, attention aux personnes ayant des problèmes respiratoires"...

Nous sommes en droit de nous poser certaines questions concernant cette pollution. Quelles sont les origines et la nature de celle-ci ?

Les polluants émis (polluants primaires) peuvent avoir des origines naturelles ou bien résulter directement des activités humaines.

1) La pollution d'origine naturelle

- Les embruns marins : les brumes et les embruns marins apportent majoritairement des cristaux de sel (NaCl) à l'intérieur des terres.

- L'activité volcanique rejette dans l'atmosphère du dioxyde de soufre (SO_2), du sulfure de carbone (COS), du sulfure d'hydrogène (H_2S), et des aérosols, ce rejet se faisant parfois directement dans la stratosphère lors de l'explosion violente des volcans.

- Les feux de forêts (Figure 2 [2]) : création de nuages de fumée parcourant parfois des centaines de kilomètres.

- La pollution d'origine végétale et animale : le méthane (CH_4) est un composé naturel de l'atmosphère, émis par les fermentations végétales anaérobies et par les animaux. De plus, de nombreuses espèces végétales émettent des terpènes et de l'isoprène.



Figure 2 : Feux dans la forêt Amazonienne

2) La pollution liée aux activités humaines

- La pollution due aux transports : ce sont essentiellement les voitures qui sont à l'origine de cette pollution, elle est due à la combustion du carburant. Les principaux produits émis sont le monoxyde de carbone (CO), le dioxyde de carbone (CO₂), les oxydes d'azote (NO_x), les hydrocarbures imbrûlés, le plomb, les suies... En effet les carburants sont des mélanges complexes et les produits de combustion complète ou incomplète sont émis dans l'atmosphère.

- La pollution par les rejets de diverses industries (Figure 3 [2]) : la pollution provient de l'industrie sidérurgique (rejets de poussières, de fumées d'oxydes de fer, de SO₂), de la fonderie, des industries chimiques...



Figure 3 : Rejets industriels

Pour mémoire, nous présentons dans les Tableaux 1 et 2, des informations générales sur la nature et les origines diverses des polluants se trouvant dans l'atmosphère.

<i>Nature du polluant</i>	<i>Origine</i>
CO ₂	Volcanisme, respiration des êtres vivants, combustible fossile, moteur à explosion
CO	Volcanisme, combustible fossile, moteur à explosion
Hydrocarbures	Plantes, bactéries, combustible fossile, moteur à explosion
Composés organiques	Industries chimiques, incinération d'ordures, combustions
Dérivés soufrés	Volcanisme, embruns marins, bactéries, combustible fossile, industries
Dérivés nitrés	Bactéries, combustions, industries

Tableau 1 : Principaux polluants atmosphériques gazeux

<i>Nature du polluant</i>	<i>Origine</i>
Métaux lourds, composés minéraux	Volcanisme, météorites, érosion éolienne, embruns, industries, moteur à explosion
Composés organiques naturels ou de synthèse	Incendie de forêts, industries chimiques, combustion, incinération d'ordures, agriculture (pesticides)

Tableau 2 : Principaux polluants atmosphériques sous forme de particules

3) Exemples de polluants

Le dioxyde de soufre (SO₂) :

Le dioxyde de soufre est produit par la combustion du soufre présent naturellement dans tous les combustibles fossiles et leurs dérivés qui sont utilisés dans les installations de combustion domestique et industrielle. Certains processus industriels tels que le grillage de minerai sulfureux, la fabrication d'acide sulfurique... produisent également le SO₂.

Les poussières :

Les rejets de poussières ont pour origine les installations de combustion du secteur résidentiel, tertiaire, industriel, utilisant des combustibles fossiles. Ces poussières sont essentiellement des cendres et des imbrûlés.

Les oxydes d'azote :

Le monoxyde d'azote (NO) et le dioxyde d'azote (NO₂) de l'atmosphère sont dus, d'une part à des processus naturels (éruptions volcaniques...) et d'autre part, aux activités humaines (utilisation des combustibles fossiles et de leurs dérivés pour les installations de combustion et les véhicules à moteur, fabrication de l'acide nitrique).

Le plomb :

Le plomb présent dans l'atmosphère a été émis par les véhicules à moteur et peut provenir d'installations produisant ou mettant en oeuvre des produits contenant du plomb.

Les composés organiques volatils (Benzène, Toluène, Acétone, Ethanol, Benzaldéhyde...) :

Les hydrocarbures non méthaniques que l'on trouve principalement dans l'essence, les peintures, les colles, les solvants et les détachants sont appelés Composés Organiques Volatils (COV).

Ces COV sont des espèces volatiles se retrouvant sous forme gazeuse, ou diluées dans les gouttes d'eau atmosphériques. Comme nous le verrons plus loin, ils interviennent dans le processus de formation de l'ozone dans la troposphère.

1.3 Impacts de la pollution

Nous avons vu précédemment que l'atmosphère contient de nombreux polluants primaires, comme les dérivés azotés et les composés organiques, mais elle contient aussi des polluants secondaires, comme l'ozone, formés par dégradation des polluants primaires.

Il nous semble intéressant de voir quelques exemples d'impact de toute cette pollution dans notre vie quotidienne.

Nocivité des pluies acides : elles sont dues à la présence de dioxyde de soufre (SO₂) conduisant à l'acide sulfurique (H₂SO₄), et d'oxyde d'azote (NO_x) conduisant à l'acide nitrique (HNO₃). Ces pluies acides ont un effet néfaste sur la végétation et sur les matériaux (par exemple, ces pluies acides attaquent des façades, corrodent le toit du Panthéon ...).

Pollution olfactive et pollution toxicologique : Le mode d'action des polluants gazeux se situe surtout au niveau des voies respiratoires (allergies, asthme) et de l'oeil.

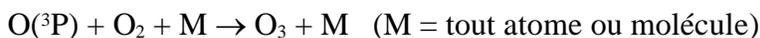
1.4 Ozone stratosphérique et ozone troposphérique

L'ozone atmosphérique, formant la couche d'ozone, se trouve dans la stratosphère (90%) et le reste se trouve dans la troposphère. L'ozone stratosphérique est le seul constituant atmosphérique capable de filtrer le rayonnement ultraviolet entre 240 et 300 nanomètres de longueur d'onde. De ce fait, cette couche d'ozone nous protège du rayonnement nocif émis par le soleil. Quant à l'ozone troposphérique, un excès peut être généré par les polluants primaires, et on parle alors de l'ozone comme un polluant secondaire.

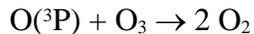
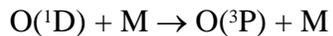
1.4.1 L'ozone de la stratosphère

Le mécanisme de formation/destruction de l'ozone stratosphérique a été élucidé dès 1930 par le géophysicien britannique S. Chapman [4].

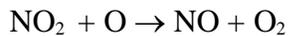
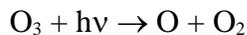
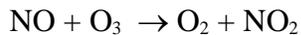
Formation de l'ozone :



Destruction de l'ozone :



Cependant, il y a un écart entre les concentrations d'ozone prédites par ce schéma et les concentrations observées dans l'atmosphère. Cet écart provient de la présence de nombreux polluants qui participent au cycle catalytique de destruction d'ozone stratosphérique. Par exemple, le monoxyde d'azote participe à la destruction de l'ozone stratosphérique suivant le schéma donné par P. J. Crutzen [5] :



1.4.2 L'ozone de la troposphère

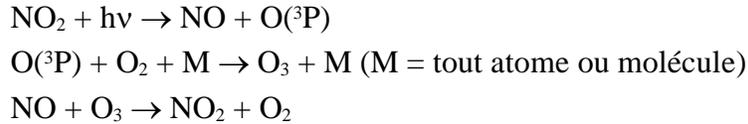
La troposphère contient beaucoup de polluants anthropiques émis en milieu urbain et elle est le siège d'une grande diversité de réactions chimiques. Beaucoup de ces polluants sont dégradés rapidement (par exemple : sous l'action de radicaux libres comme le Chlore (15-20 km) ou NO_x (≈ 20 km)) et n'ont pas le temps d'atteindre la stratosphère.

L'ozone se trouvant dans la troposphère est un polluant secondaire dangereux pour la santé des êtres vivants et l'état des bâtiments [2]. L'ozone se forme au cours de réactions chimiques complexes entre les hydrocarbures, les oxydes d'azote et l'oxygène présents dans la basse atmosphère. Le taux de formation de l'ozone troposphérique dépend des conditions météorologiques (il est favorisé par un ensoleillement important, des températures élevées et l'absence de vent) mais aussi des concentrations et de la réactivité des espèces présentes (COV , NO_x , HO_x , ...).

On trouve aussi de l'ozone troposphérique hors des régions urbaines polluées car certains de ses précurseurs sont transportés très loin de leur lieu de production [3] [6].

Formation d'ozone troposphérique :

La production d'ozone dans la troposphère dite "propre" est initiée par la photodissociation du dioxyde d'azote (Figure 4A) [7] :

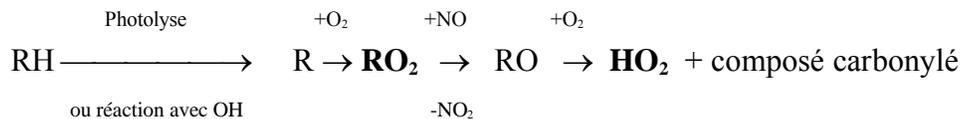


Il s'établit un état stationnaire, entre NO, NO₂ et O₃, où une molécule d'ozone est créée et une molécule d'ozone est détruite.

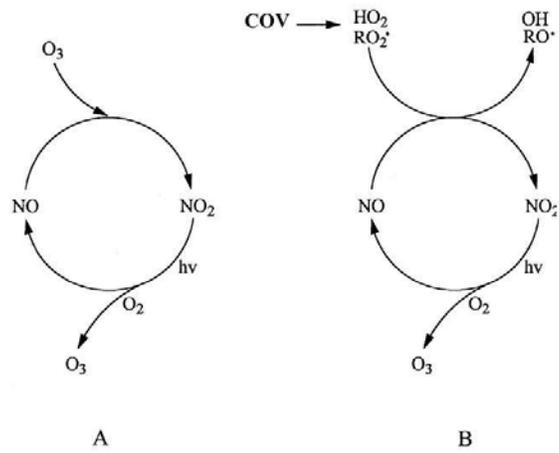
Dans une atmosphère polluée, la dégradation des COV engendre des intermédiaires (RO₂ et HO₂) qui vont eux-mêmes réagir avec NO. Cette dernière réaction (RO₂,HO₂) + NO entrera en compétition avec la réaction O₃ + NO en produisant une molécule de NO₂ source de O₃, ce qui implique une augmentation de la concentration d'ozone (Figure 4B) [7].



où HO₂ et RO₂ sont des radicaux peroxyes provenant des composés organiques volatils RH selon le schéma réactionnel suivant :



On peut préciser que la réaction (1.1) forme un radical OH beaucoup plus réactif (avec les COV) que HO₂.



**Figure 4 : Formation de la molécule d'ozone
(Atkinson [7])**

A : Atmosphère dite "propre"
B : Atmosphère dite "polluée"

1.5 La chimie atmosphérique en milieu homogène : exemple de la molécule acétone

Le processus de dégradation d'un COV est au cœur de la chimie atmosphérique des polluants et peut être représenté schématiquement et de façon non exhaustive par la Figure 5 (Atkinson [7]) :

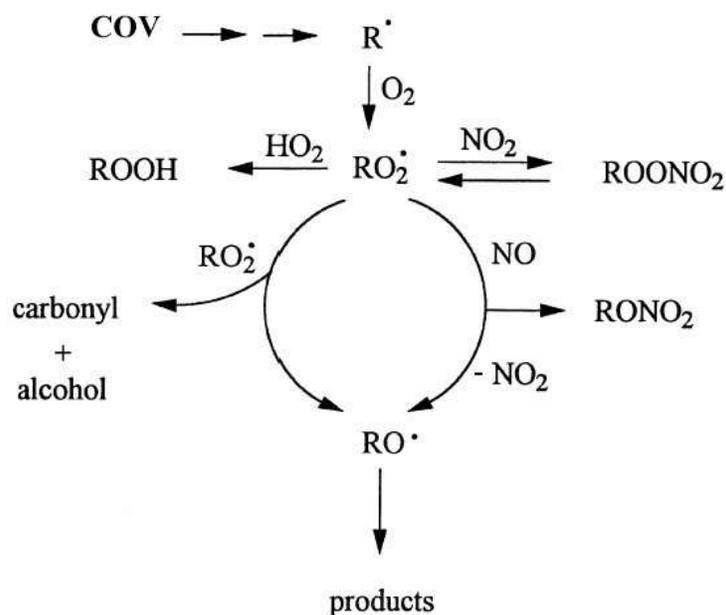
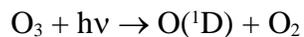


Figure 5 : Processus de dégradation d'un COV

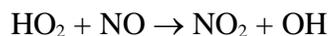
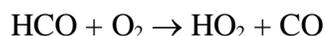
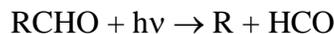
L'étape préliminaire de dégradation, conduisant au radical R, peut être initiée soit par photodissociation, soit par un radical, OH le plus souvent. Le radical OH jouant un rôle primordial en chimie atmosphérique, nous allons présenter sa formation.

Ce radical est formé majoritairement le jour [7] à partir :

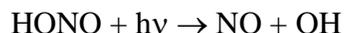
- de la photodissociation de l'ozone :



- des composés carbonylés :



- ou de l'acide nitreux :



Nous présentons la molécule d'acétone comme exemple de composé organique volatil.

L'acétone est un liquide volatil incolore, d'une odeur piquante, miscible à l'eau, à l'alcool, à l'éther, et au benzène. Cette molécule est surtout utilisée comme solvant de produits divers (peintures, vernis, laques, résines naturelles, colorants, graisse et huile) et comme solvant de nettoyage et de séchage [2]. Il y a plusieurs procédés de préparation industrielle comme celui de l'oxydation du propène.

L'acétone est le dérivé le plus simple de la série des cétones. La présence de la double liaison lui confère l'essentiel de sa réactivité. Par exemple, la polarisation de cette double liaison entraîne l'attaque des réactifs nucléophiles sur le carbone de la fonction carbonyle.

La molécule d'acétone est présente en grande concentration par rapport à l'échelle de la quantité des polluants dans l'atmosphère. En effet, des mesures récentes [6] [8] [9] [10] [11], ont montré de manière inattendue, des concentrations d'acétone dans l'atmosphère assez élevées, mais à l'état de traces. Par exemple, Jaeglé *et al.* [11] estiment une concentration en acétone de 0,5 ppbv (partie par billion) dans la troposphère. Par ailleurs, lors de campagnes de mesures de Goldstein *et al.* [6] à proximité de forêts de résineux, des concentrations en acétone dans l'atmosphère jusqu'à 8 ppbv ont été mesurées. Ces concentrations sont très variables selon l'endroit où l'on se trouve. A titre de comparaison avec l'acétone, des concentrations de 1771 ppbv en méthane ont été mesurées dans l'Atlantique Nord [11].

Il a été montré [11] [12] [13] que la dégradation de l'acétone est une des origines des radicaux HO_x (OH et HO₂) dans la troposphère. Les deux principales voies de décomposition atmosphérique en phase gazeuse de l'acétone sont la photodissociation et la réaction avec le radical hydroxyle. Gierczak *et al.* [12] présentent la Figure 6 donnant la constante de vitesse de disparition de l'acétone, en fonction de l'altitude, pour ces deux voies de dégradations séparément et pour l'ensemble des deux voies.

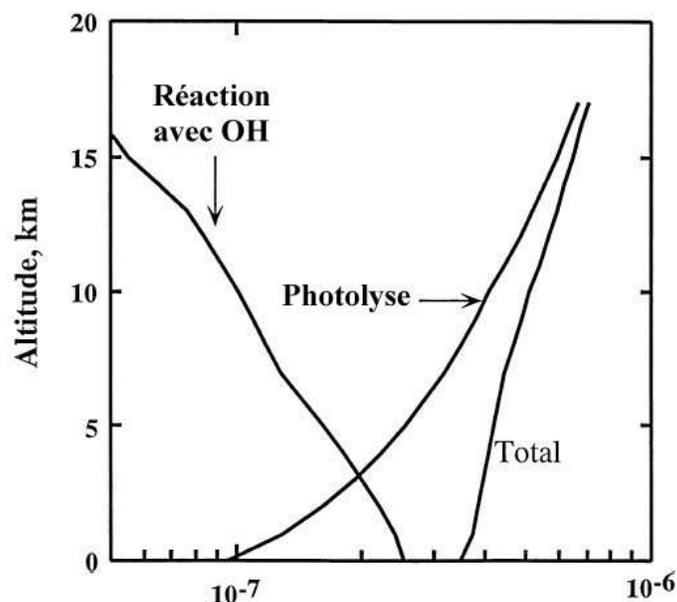
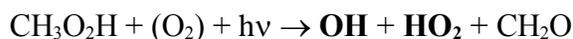
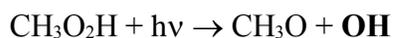
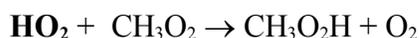
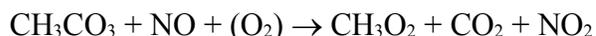


Figure 6 : Constante de vitesse de disparition de l'acétone (en s⁻¹)

Il est à noter que les concentrations (dépendantes de l'altitude) en radicaux OH, de McKeen *et al.* [14], ont été utilisées.

Les auteurs montrent (Figure 6) clairement que la dégradation de l'acétone se déroule plutôt par photodissociation dans la moyenne et haute troposphère. Dans la basse troposphère, les molécules d'acétone réagissent préférentiellement avec le radical OH.

Jaeglé *et al.* [11] ont proposé une chaîne d'oxydation de l'acétone formant des radicaux HO_x dont voici un extrait :



Ainsi par l'intermédiaire de ce mécanisme, nous pouvons voir que la dégradation d'une molécule d'acétone fournit, par voie photochimique, des radicaux OH et HO₂. Gierczak *et al.* [12] estiment que la dégradation par cette voie de photodissociation mène à la formation de 2 à 4 HO_x pour une molécule d'acétone.

Puisque que les radicaux HO_x participent au cycle de production d'ozone troposphérique (pics

d'ozone), il est nécessaire de mieux comprendre comment se réalise la dégradation de l'acétone.

La voie de dégradation de l'acétone par le radical hydroxyle était, il y a quelques années encore, mal connue. Nous présentons dans le chapitre 4 une étude bibliographique et notre étude théorique sur cette voie de dégradation de l'acétone.

1.6 La chimie atmosphérique en milieu hétérogène

Dans l'atmosphère, un grand nombre de molécules réagissent entre elles en phase gazeuse. Beaucoup d'études expérimentales et théoriques ont été menées pour comprendre cette chimie en phase homogène. Or, la présence de particules solides ou liquides (goutte d'eau, glace, poussières, aérosols...) entraîne une chimie de type hétérogène [2] et les chercheurs se sont aperçus que cette chimie n'était pas négligeable au sein de l'atmosphère. Pour comprendre l'influence de ces particules sur la chimie atmosphérique, les études expérimentales et théoriques se sont multipliées ces dernières années [15] [16] [17] [18] [19].

A l'heure actuelle, les processus de piégeage de COV sont relativement mal connus. C'est une chimie qui a toute son importance car les composés organiques volatils piégés sur une surface de glace ou dans une goutte d'eau peuvent donner lieu à différents processus comme par exemple : à des réactions assistées par le solvant ou à des réactions avec d'autres composés piégés dans la même goutte d'eau. En ce qui concerne les gouttes d'eau atmosphériques, il est indispensable dans un premier temps de caractériser les différentes étapes de capture de ces COV. Pour les particules solides, il est intéressant de connaître les processus d'adsorption et les phénomènes de catalyse potentielle pouvant avoir lieu.

Nous avons commencé à mettre en place au laboratoire, depuis janvier 2003, les outils permettant l'étude des interfaces liquide/vapeur, afin de comprendre les différentes étapes de l'entrée d'un Composé Organique Volatil dans une goutte d'eau atmosphérique. Ces études sont détaillées au chapitre 5.

1.7 Exemple d'un modèle atmosphérique

Exemple du logiciel MOCAGE [20] (MOdèle de Chimie Atmosphérique à Grande Echelle) de Météo France.

En 1998 a été mis au point un modèle de chimie atmosphérique à grande échelle MOCAGE. Ce modèle simule les interactions entre dynamique, physique et chimie dans la basse stratosphère et la troposphère afin d'étudier la (ou les) corrélation(s) chimie/climat. MOCAGE peut effectuer des simulations sur plusieurs thèmes, notamment les trous de la couche d'ozone, l'influence de la pollution troposphérique (en particulier par l'ozone et ses précurseurs) à grande échelle, des prévisions de la qualité de l'air... A l'heure actuelle, ce logiciel prend en compte 64 espèces chimiques et 220 réactions chimiques. En collaboration avec le Laboratoire Inter-universitaire des Systèmes Atmosphériques (LISA), les chercheurs du Centre National de Recherches Météorologiques (CNRM), dépendant de Météo France, développent un modèle prenant en compte 10 000 espèces chimiques et 100 000 réactions. Outre la chimie en phase gazeuse, ce modèle gère en plus, la chimie hétérogène des composés chlorés, bromés et azotés sur les aérosols et les nuages stratosphériques.

Nous voyons ici l'intérêt de tels modèles. Ils ont un rôle de prédiction et permettent de simuler l'évolution de l'atmosphère dans le temps (par exemple, ce logiciel peut prévoir la qualité de l'air, modéliser la chimie hétérogène des nuages polaires stratosphériques...). Ils facilitent la compréhension du transport des polluants (par les vents et les précipitations) et permet d'évaluer l'évolution des espèces polluantes dans les différentes régions du globe. Plus spécialement, les concentrations en ozone troposphérique peuvent être prévues.

Les données nécessaires au logiciel MOCAGE sont des constantes de vitesse de réaction en phase gazeuse et des coefficients "d'accommodation" massique correspondant à la capture d'un composé organique volatil dans une goutte d'eau. Ces données sont traitées et transformées par le LISA, pour ensuite être introduites dans le logiciel de simulation atmosphérique MOCAGE.

1.8 Situation du travail

Notre travail se divise en trois parties :

Participation au développement du logiciel KISTHEP [21] : un logiciel dédié au calcul de propriétés thermodynamiques et de constantes de vitesse théoriques de réactions élémentaires en phase gazeuse :

La thématique du laboratoire est le calcul de constantes de vitesse théoriques pour des réactions élémentaires en phase gazeuse. Le calcul de la constante de vitesse se fait à partir de données issues de calculs de Chimie Quantique. Ces données calculées sont des données moléculaires.

Pour obtenir la constante de vitesse, un traitement au niveau de la Thermodynamique Statistique est nécessaire afin de passer des données moléculaires aux propriétés macroscopiques. Un logiciel existait au laboratoire, mais ce dernier était écrit en Turbo Pascal. Le travail a consisté à traduire en JAVA ce logiciel. KISTHEP [21] est disponible gratuitement sur le site <http://www.univ-reims.fr/kisthep> et ce travail est détaillé au chapitre 3.

Compréhension du mécanisme de la réaction atmosphérique : Acétone + OH en phase gazeuse, par calculs *ab initio* :

Il y a quelques années, le mécanisme de cette réaction était encore mal connu et seulement quelques travaux expérimentaux avaient été effectués pour essayer de comprendre ce mécanisme. A cette époque et à notre connaissance, aucune étude théorique sur ce système n'était disponible. L'étude théorique du mécanisme de cette réaction voit son intérêt dans l'apport de données théoriques à la communauté des cinéticiens et des atmosphéristes.

Ces travaux sont exposés dans le chapitre 4. Nous avons comparé du point de vue énergétique et mécanistique les différentes voies de cette réaction d'intérêt atmosphérique. Ce travail s'inscrit dans le cadre d'une collaboration Expérience/Théorie avec l'équipe du Professeur S. Dobé (*Central Research Institute of Chemistry*) de Budapest.

Notre travail a consisté à explorer, par des méthodes de la Chimie Quantique, la surface d'énergie potentielle du système acétone + radical hydroxyle, pour obtenir la structure des différents points stationnaires (réactifs, complexes, états de transition et produits). Une fois ces géométries connues, le calcul précis de l'énergie a permis d'évaluer la barrière d'activation des différentes voies de réaction et d'en déduire la voie la plus favorable.

Ce travail a fait l'objet de quatre publications [22] [23] [24] [25].

Compréhension des étapes de la capture de petites molécules organiques en phase gazeuse par une goutte d'eau liquide (milieu hétérogène), par simulation de Dynamique Moléculaire :

Comme nous l'avons vu précédemment, des particules solides et liquides se trouvent dans l'atmosphère et participent à une chimie de type hétérogène. De nos jours, cette chimie est mal connue mais les efforts des chercheurs se portent maintenant sur ce type de chimie. Peu d'études théoriques se consacrent à ce genre d'études, et les données ne sont pratiquement qu'expérimentales. Afin d'apporter des données théoriques aux atmosphéristes, nous avons commencé au laboratoire à mettre en place, au cours de cette thèse, des outils théoriques permettant de mettre en oeuvre le calcul de propriétés physiques et chimiques liées à ces phénomènes hétérogènes. Ce travail a consisté à utiliser les outils de Dynamique Moléculaire pour accéder au coefficient "d'accommodation" massique pour différents Composés Organiques Volatils. Ce travail est exposé au chapitre 5.

Plan des chapitres :

Dans le chapitre 2, nous allons exposer, un bref rappel concernant les outils de la Chimie Théorique et nous développerons un peu plus en détail les outils utilisés pour les études de Dynamique Moléculaire. Il est à souligner que l'utilisation au sein du laboratoire de ces outils de Dynamique Moléculaire ne se fait que depuis le début de l'année 2003. Il nous a donc paru important d'insister sur cette partie théorique.

Les outils de Chimie Quantique, de Mécanique Moléculaire et de Dynamique Moléculaire s'appliquent sur des objets moléculaires. Dans toute étude, il est important de comparer les résultats théoriques avec des résultats expérimentaux. Cependant, les résultats obtenus à l'échelle moléculaire ne sont pas directement comparables avec les propriétés déterminées expérimentalement (niveau macroscopique de la matière). Comment faire le lien entre ces deux mondes ? Ce lien est possible grâce à la Thermodynamique Statistique et c'est ce que nous développerons dans le chapitre 3.

Le chapitre 4 est consacré à l'étude théorique du mécanisme de la réaction atmosphérique acétone + OH.

Enfin, le chapitre 5 sera consacré, quant à lui, à l'étude des phénomènes "d'accommodation" massique de petites molécules organiques dans des gouttes d'eau atmosphériques.

Chapitre 2

Les outils de la Chimie Théorique

Les outils de la Chimie Théorique

Je présente dans ce chapitre les méthodes de la Chimie Théorique qui ont été utilisées au cours de ma thèse. La Chimie Théorique comprend plusieurs aspects : la Chimie Quantique (basée sur la mécanique quantique), la Mécanique Moléculaire (basée sur la mécanique classique) et la Dynamique Moléculaire. La taille du système, la problématique, et les moyens de calcul disponibles imposent le choix de la méthodologie à employer.

Utilisation des méthodes de la Chimie Quantique : le système moléculaire ne doit pas dépasser plusieurs centaines d'atomes, autres que les atomes d'hydrogène, car les temps de calculs deviennent très grands et la capacité des disques durs, pour le stockage des fichiers temporaires lors du calcul, sont limités. Par contre, pour des études de réactivité, il est indispensable d'utiliser ces méthodes afin de bien décrire les cassures et les formations des liaisons chimiques. La Chimie Quantique permet de

traiter explicitement les électrons et d'avoir accès à des informations précises notamment pour obtenir les propriétés moléculaires et électroniques du système étudié.

Utilisation de la Mécanique Moléculaire : lorsque le nombre d'atomes devient très important (plusieurs milliers d'atomes), il n'est plus possible d'utiliser les méthodes de la Chimie Quantique. Il est indispensable d'avoir recours aux méthodes basées sur la mécanique classique. La Mécanique Moléculaire permet de déterminer la conformation des molécules et leurs propriétés thermodynamiques. Avec cette méthode, nous ne traitons pas explicitement les électrons et nous ne pouvons pas modéliser correctement des phénomènes impliquant des variations importantes de densité électronique mais ce sont des méthodes rapides adaptées aux gros systèmes moléculaires. Quoi qu'il en soit, ces méthodes présentent un inconvénient majeur car elles ne peuvent pas décrire les cassures et formations des liaisons chimiques. Pour pallier à cet inconvénient, des méthodes mixtes, notées QM/MM [26], ont été développées et permettent de traiter le cœur du problème au niveau *ab initio* et l'environnement au niveau classique.

Utilisation de la Dynamique Moléculaire : la Dynamique Moléculaire consiste à simuler l'évolution du système dans le temps. La simulation génère une trajectoire d'un ensemble fini de particules en intégrant de façon numérique les équations classiques du mouvement. Les trajectoires ainsi déterminées sont utilisées pour évaluer les propriétés statiques et dynamiques par des moyennes temporelles.

L'énergie potentielle peut être calculée de façon quantique, pour de petits systèmes moléculaires ou de façon classique en utilisant un champ de forces, pour les plus gros systèmes.

Nous présentons ici les principes de base de quelques méthodes bien connues de Chimie Quantique. Par contre, nous insisterons plus en détail sur la Mécanique Moléculaire et la Dynamique Moléculaire. En effet, nous avons mis en place, dans l'équipe, les outils permettant l'étude de processus hétérogènes atmosphériques, par calculs de Dynamique Moléculaire (cette étude étant la première de ce genre dans l'équipe).

2.1 Calcul de l'énergie potentielle dans l'approximation de Born-Oppenheimer

2.1.1 Calcul de l'énergie potentielle en Chimie Quantique [27] [28]

Tout état d'un système constitué de N particules ponctuelles est complètement décrit par une fonction mathématique Ψ (la fonction d'onde), qui dépend des coordonnées de chacune des particules. La fonction d'onde ne possède aucune signification physique. Par contre, la quantité $|\Psi|^2$ permet de déterminer la probabilité de présence des particules dans un élément de volume à un instant donné.

De plus à chaque grandeur physique mesurable sur un système correspond un opérateur mathématique linéaire et hermitique. Ainsi, l'opérateur Hamiltonien \hat{H} est associé à l'énergie E.

La fonction d'onde exacte est fonction propre de l'opérateur Hamiltonien complet :

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

Pour un système multiélectronique, cette équation ne peut se résoudre qu'en effectuant un certain nombre d'approximations.

Expression de l'Hamiltonien total en considérant l'équation de Schrödinger :

Pour une molécule quelconque constituée de K noyaux et de j électrons, l'Hamiltonien s'écrit en unités atomiques :

$$\hat{H}_T = \hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}_{eN} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN}$$
$$\hat{H}_T = -\frac{1}{2} \sum_K \frac{\Delta_K}{M_K} - \frac{1}{2} \sum_j \Delta_j - \sum_j \sum_K \frac{Z_K}{r_{jK}} + \sum_i \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_K \sum_{L>K} \frac{Z_K Z_L}{R_{KL}}$$

Les deux premiers termes représentent respectivement les opérateurs associés aux énergies cinétiques des noyaux et des électrons, et les trois derniers, les opérateurs associés aux interactions électrostatiques entre électrons et noyaux, entre électrons, et entre noyaux.

avec,

Z_K : numéro atomique du noyau K

M_K : masse du noyau K

R_{KL} : distance qui sépare le noyau K du noyau L

r_{jK} : distance du noyau K d'un point représentant la position de l'électron j

r_{ij} : distance séparant deux points représentant les positions des deux électrons i et j

On peut exprimer l'Hamiltonien électronique sous la forme :

$$\widehat{H} = \widehat{T}_e + \widehat{V}_{eN} + \widehat{V}_{ee}$$

Cet opérateur rassemble toutes les contributions électroniques à l'Hamiltonien total de la molécule.

De même, on peut définir un opérateur \widehat{H}' comme l'Hamiltonien d'une molécule dans laquelle les noyaux sont fixes (donc sans l'opérateur correspondant à l'énergie cinétique des noyaux \widehat{T}_N) :

$$\widehat{H}' = \widehat{H} + \widehat{V}_{NN}$$

En général, pour résoudre l'équation de Schrödinger, on se place dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer : le comportement des électrons dans une molécule peut s'étudier en supposant que les noyaux occupent des positions fixes, c'est-à-dire en considérant donc une énergie cinétique des noyaux nulle et une énergie de répulsion nucléaire constante.

Méthode de Hartree-Fock :

La méthode de base de la Chimie Quantique (méthode Hartree-Fock) est basée sur une deuxième approximation, l'approximation orbitale, qui permet d'écrire la fonction d'onde multiélectronique sous la forme d'un déterminant de Slater. L'application du théorème variationnel nous conduit aux équations de Hartree-Fock. Généralement, dans cette méthode, les orbitales moléculaires (utilisées pour construire le déterminant de Slater) sont développées sur une base d'orbitales atomiques (CLOA : Combinaison Linéaire d'Orbitales Atomiques).

Méthodes Post Hartree-Fock :

La fonction d'onde Hartree-Fock ne prenant pas en compte la corrélation qui existe entre le mouvement des divers électrons de spin opposé, l'énergie calculée est nécessairement supérieure à la valeur exacte. La différence d'énergie entre la valeur exacte non-relativiste et la valeur limite Hartree-Fock porte le nom d'énergie de corrélation. Le but des méthodes Post Hartree-Fock est d'estimer cette énergie de corrélation.

La méthode Moller-Plesset consiste à appliquer la méthode des perturbations à la fonction d'onde Hartree-Fock (d'ordre 0).

D'autres méthodes Post Hartree-Fock dites "d'interactions de configuration" existent, parmi lesquelles on peut trouver la méthode Coupled-Cluster.

Il existe également une autre famille de méthodes qui prend en compte la corrélation électronique appelées méthodes de la fonctionnelle de la densité (DFT). Ces méthodes sont fondées sur des équations dans lesquelles la fonctionnelle énergie est exprimée en fonction de la densité électronique totale du système moléculaire.

Dans mon travail, j'ai été amené à utiliser les méthodes Hartree-Fock, MPx, CCSD(T) et DFT.

2.1.2 Calcul de l'énergie potentielle en Mécanique Moléculaire

Le calcul de l'énergie potentielle se fait ici de façon classique. Ce calcul utilise des fonctions mathématiques simples paramétrées, ne mettant en jeu que les coordonnées nucléaires. Ces paramètres ont été préalablement choisis pour reproduire les résultats expérimentaux ou théoriques (calculs *ab initio*). Cet ensemble est appelé "Champ de Forces" et il est représenté par une fonction analytique et un ensemble de paramètres qui lui sont propres.

Les atomes sont considérés comme des points matériels et les liaisons sont représentées par des ressorts, qui ne peuvent être rompus.

Il existe différents champs de forces (AMBER [29], MM3 [30], OPLS [31], CVFF [32], CHARMM [33] ...) qui sont paramétrés pour différentes familles de molécules (alcane, alcène, dérivés halogénés, protéines, macromolécules biologiques ...).

Afin de mieux comprendre le calcul de l'énergie potentielle, nous allons détailler la fonction énergie potentielle pour un champ de forces pris dans son état le plus simple.

L'énergie potentielle totale peut se décomposer en plusieurs termes énergétiques :

$$E_{\text{totale}} = E_{\text{liaison}} + E_{\text{flexion}} + E_{\text{torsion}} + E_{\text{électrostatique}} + E_{\text{Van der Waals}}$$

E_{liaison} : énergie décrivant l'élongation sur les liaisons

E_{flexion} : énergie décrivant la déformation angulaire

E_{torsion} : énergie décrivant la torsion

$E_{\text{électrostatique}}$: énergie décrivant les interactions électrostatiques

$E_{\text{Van der Waals}}$: énergie décrivant les interactions de Van Der Waals

Dans l'expression précédente, nous pouvons distinguer deux types de contribution :

- Une contribution sur les atomes liés (les trois premiers termes : liaisons, flexion et torsion)
- Une contribution sur les atomes non-liés (les deux derniers termes : électrostatique et Van der

Waals)

Expression des différents potentiels du champ de forces pour les atomes liés [34] [35] :

a) Le potentiel de liaison

Le potentiel de liaison est représenté par un ressort reliant deux atomes (i et j) comme indiqué Figure 7.

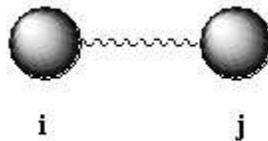


Figure 7 : Représentation d'une liaison entre deux atomes

Il existe différents potentiels de liaison comme par exemple le potentiel harmonique, le potentiel anharmonique, le potentiel de Morse, ...

Le potentiel harmonique :

L'expression la plus simple de ce potentiel harmonique est représentée par la loi de Hooke :

$$E_{liaison} = \frac{1}{2} \sum_{liaisons, r} k_{r, ij} (r_{ij} - r_{ij}^0)^2$$

Cette expression est valable au voisinage de la distance d'équilibre r_{ij}^0 .

$k_{r, ij}$: constante de force

r_{ij} : distance entre les atomes i et j

r_{ij}^0 : longueur d'équilibre de la liaison entre les atomes i et j

Le potentiel anharmonique :

$$E_{liaison} = \frac{1}{2} \sum_{liaisons, r} [k_{r, ij} (r_{ij} - r_{ij}^0)^2 + k'_{r, ij} (r_{ij} - r_{ij}^0)^3 + k''_{r, ij} (r_{ij} - r_{ij}^0)^4]$$

$k_{r, ij}$: constantes de force

$k'_{r, ij}$ et $k''_{r, ij}$: corrections d'anharmonicité

Le potentiel de Morse :

$$E_{\text{liaison}} = Deq(1 - e^{-\alpha(r_{ij} - r_{ij}^0)})^2$$

$$\alpha = \omega \sqrt{\left(\frac{\mu}{2Deq}\right)}$$

avec,

Deq : profondeur au minimum d'énergie potentielle par rapport à l'asymptote, comme représenté Figure 8.

ω : pulsation, relative à la constante de force de la liaison avec

$$\omega = \sqrt{\left(\frac{k}{\mu}\right)}$$

μ : masse réduite

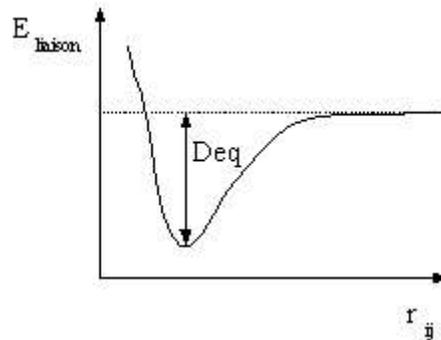


Figure 8 : Potentiel de Morse

Le potentiel de Morse n'est pas souvent utilisé dans les champs de forces en Mécanique Moléculaire. Ceci est en partie dû au fait qu'il demande trois paramètres pour chaque liaison.

b) Le potentiel de flexion

Dans le potentiel de flexion, les angles entre trois atomes (i, j et k) sont modélisés par un ressort comme représenté Figure 9.

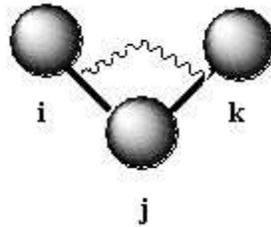


Figure 9 : Représentation d'un angle entre trois atomes (i, j et k)

La forme analytique du potentiel de flexion est représenté par la loi de Hooke :

$$E_{flexion} = \frac{1}{2} \sum_{angles, \theta} k_{\theta, ijk} (\theta_{ijk} - \theta_{ijk}^0)^2$$

$k_{\theta, ijk}$: constante de force

θ_{ijk} : valeur de l'angle dans le système moléculaire entre les atomes i, j et k

θ_{ijk}^0 : valeur d'équilibre de l'angle entre les atomes i, j et k

La contribution de chaque angle est caractérisée par sa constante de force et sa valeur d'équilibre.

c) Le potentiel de torsion

Le potentiel de torsion permet de modéliser la modification de l'énergie potentielle lors de la variation d'un angle dièdre dans une molécule.

Un angle dièdre est défini comme un angle formé entre deux plans (A-B-C) et (B-C-D) comme représenté Figure 10. Si nous plaçons, par exemple, des atomes de carbone à la place des points A, B, C et D et que nous considérons les segments A-B, B-C et C-D par des liaisons simples carbone-carbone, nous nous apercevons aisément qu'il existe une torsion entre les plans (A-B-C) et (B-C-D). Il est très important en Mécanique Moléculaire de modéliser correctement cette torsion, pour des études conformationnelles par exemple.

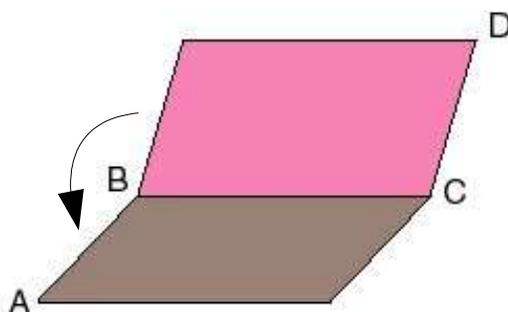


Figure 10 : Schéma d'un angle dièdre

La fonction énergie potentielle doit être périodique. En effet, si nous imposons une rotation de 360 degrés autour de la liaison B-C, l'énergie potentielle doit être la même. Une des formes analytiques est donnée ci-dessous par une série de Fourier :

$$E_{torsion} = \sum_{n=0}^N \frac{V_n}{2} (1 + \cos(n\omega - \gamma))$$

N : nombre de maximum de potentiels

V_n : amplitude

n : multiplicité : cette valeur donne le nombre de points minimum de la fonction pour une rotation de 360 degrés (représente la périodicité)

ω : valeur de l'angle de torsion

γ : facteur de phase : détermine où l'angle de torsion passe par une valeur d'énergie minimum

Exemple de potentiel de torsion :

$$E_{\text{torsion}} = \frac{V_1}{2}(1 + \cos \omega) + \frac{V_2}{2}(1 + \cos 2 \omega) + \frac{V_3}{2} \cos(1 + \cos 3 \omega)$$

Les valeurs de V_1 , V_2 et V_3 (kcal/mol) représentent les amplitudes et sont ajustées préalablement une fois pour toutes, pour représenter au mieux la variation d'énergie potentielle de torsion (lors de la rotation de l'angle dièdre). Ces valeurs d'amplitude sont déterminées pour chaque type d'angle dièdre.

Ici, en prenant par exemple $\frac{V_1}{2} = \frac{V_2}{2} = \frac{V_3}{2} = 1$

nous obtenons le profil d'énergie de torsion suivant (Figure 11) :

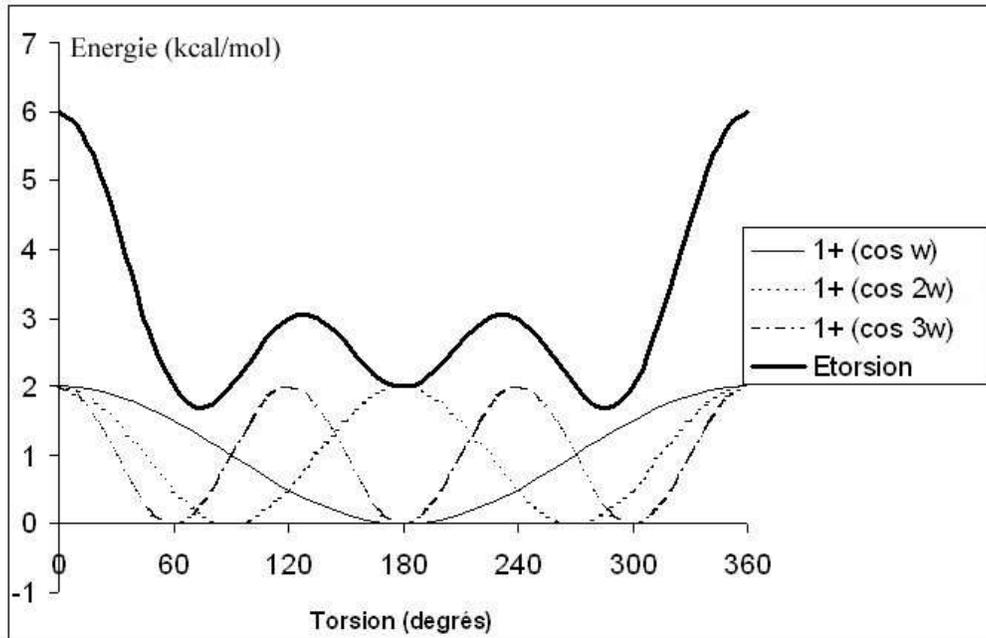


Figure 11 : Energie de torsion (exemple 1)

En prenant cette fois $\frac{V_1}{2}=2 ; \frac{V_2}{2}=6 ; \frac{V_3}{2}=1$

nous obtenons le profil d'énergie de torsion suivant (Figure 12) :

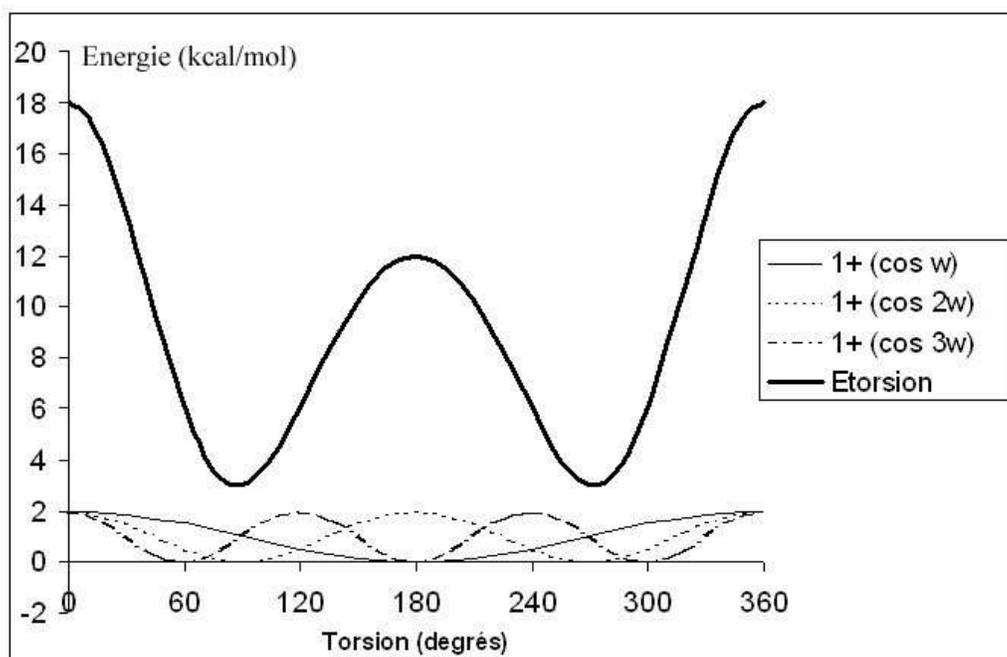


Figure 12 : Energie de torsion (exemple 2)

Nous voyons ici, l'importance d'avoir une fonction analytique et un jeu de paramètres adaptés pour représenter correctement l'angle dièdre considéré.

Expression analytique des différents potentiels pour les atomes non-liés [34] [35]:

a) Le potentiel électrostatique

La différence d'électronégativité entre les atomes entraîne l'apparition d'une distribution de charges dans les molécules. Cette distribution peut être représentée par différents moyens comme par exemple en définissant un jeu de charges ponctuelles centrées sur chaque atome. Ces charges doivent reproduire les propriétés électrostatiques de la molécule.

Le potentiel d'origine électrostatique représente les interactions entre les atomes non liés (Figure 13) dues à la distribution de charges sur les atomes.

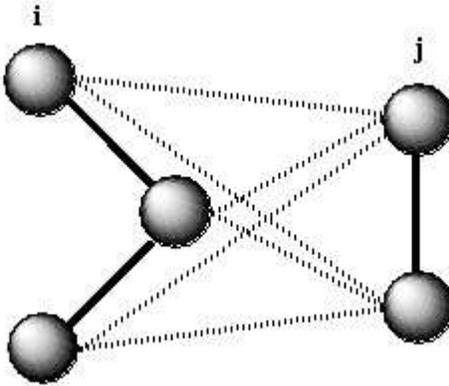


Figure 13 : Interactions entre atomes non liés

L'expression analytique de ce potentiel s'exprime par la relation :

$$E_{\text{électrostatique}} = \sum_{i=1}^{N_A} \sum_{j=1}^{N_B} \frac{q_i q_j}{4 \pi \epsilon_0 r_{ij}}$$

N_A et N_B : nombre de points chargés sur les deux molécules

q_i et q_j : charges partielles portées par les atomes i et j

ϵ_0 : permittivité du vide

r_{ij} : distance entre les atomes i et j

b) Le potentiel de Van der Waals

Le potentiel de Van der Waals regroupe les interactions entre atomes non liés autres qu'électrostatiques. Ce terme prend en compte :

- les interactions répulsives à courte distance (dues au recouvrement du nuage électronique des deux molécules) et il doit décroître rapidement avec la distance (terme d'échange)
- les interactions attractives à grande distance (terme de dispersion)

L'expression couramment utilisée est le potentiel de Lennard-Jones :

$$E_{Van\ der\ Waals} = 4 \varepsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right]$$

avec,

ε , σ : constantes fonction des atomes i et j considérés

r_{ij} : distance entre les atomes i et j

Nous avons présenté les potentiels généraux que nous retrouvons en règle générale dans les champs de forces. Or, tous les champs de forces sont différents et sont paramétrés pour des familles de molécules bien précises. Par exemple, dans le logiciel AMBER [36], le champ de forces GAFF (General Amber Force Field) [37] est paramétré pour l'étude de petites molécules organiques. D'autres champs de forces, dans Amber, comme FF94 [38] sont paramétrés pour l'étude d'acides aminés et de quelques petites molécules organiques. Il est donc très important d'utiliser un champ de forces relatif au problème que nous avons à résoudre.

D'autres termes peuvent venir compléter la description du champ de forces :

- un potentiel pour représenter les termes croisés (liaison – liaison, liaison – angle, angle – angle, liaison – torsion, angle – torsion, ...)
- un potentiel pour décrire la déformation en dehors du plan
- un potentiel représentant les liaisons hydrogènes

Nous donnons dans le Tableau 3 ci-dessous des exemples de potentiels pour les champs de forces AMBER [29], CHARMM [33] et CVFF [32].

<i>Potentiel de liaison</i>		
Harmonique	$k(r-r_0)^2$	AMBER, CHARMM
Morse	$k[1 - e^{(-\alpha(r-r_0))}]^2$	CVFF
<i>Potentiel de flexion</i>		
Harmonique	$k(\theta-\theta_0)^2$	AMBER, CHARMM, CVFF
<i>Potentiel de torsion</i>		
Simple cosinus	$k[1 + \cos(n\phi - \gamma)]$	AMBER
Simple cosinus	$k[1 - \cos(n\phi)]$	CHARMM
Simple cosinus	$k[1 + \cos(n\phi)]$	CVFF
<i>Potentiel de Van der Waals</i>		
Lennard-Jones	$[\frac{A_{ij}}{r_{ij}^{12}} - \frac{B_{ij}}{r_{ij}^6}]$	AMBER, CHARMM, CVFF
<i>Potentiel électrostatique</i>		
Electrostatique	$\frac{q_i q_j}{r_{ij}}$	AMBER, CHARMM, CVFF
<i>Potentiel décrivant la déformation en dehors du plan χ</i>		
Impropre harmonique	$k(\chi - \chi_0)^2$	CHARMM
Impropre carré	$k\chi^2$	CVFF
<i>Potentils représentant des termes croisés</i>		
Liaison - liaison	$k(r-r_0)(r'-r'_0)$	CVFF
Liaison - angle	$k(r-r_0)(\theta'-\theta'_0)$	CVFF
Angle - angle	$k(\theta-\theta_0)(\theta'-\theta'_0)$	CVFF
Angle - angle - torsion	$k \cos(\phi)(\theta-\theta_0)(\theta'-\theta'_0)$	CVFF
Déformation en dehors du plan - Déformation en dehors du plan	$k \chi \chi'$	CVFF

Tableau 3 : Exemples de potentiels pour différents champs de forces

avec χ représentant la déformation en dehors du plan.

Il va de soi que lorsque l'on effectue des calculs sur plusieurs milliers d'atomes, on doit simplifier le champ de forces, et cela pour des raisons de temps de calculs et de puissance des processeurs. Par exemple, le programme AMBER est développé pour effectuer des calculs sur des molécules d'ADN et autres macromolécules d'intérêts biologiques. Le champ de forces a donc été simplifié et réduit à un nombre minimal de termes : les termes croisés et les termes décrivant la déformation en dehors du plan n'apparaissent pas.

Le champ de forces est paramétré de telle sorte qu'il reproduit, pour une famille de molécules donnée, les propriétés expérimentales (moment dipolaire, densité, énergie libre de solvation ou enthalpie libre de solvation, structure moléculaire en phase gazeuse ...). La valeur de ces propriétés dépend de la forme analytique des différents potentiels mais aussi des paramètres (longueurs des liaisons à l'équilibre, angles de valence à l'équilibre...). Ce paramétrage est effectué sur un ensemble fini de composés d'une famille de molécules (alcane par exemple) et les paramètres doivent être transférables à l'ensemble de la famille.

2.2 Concept de Surface d'Energie Potentielle (SEP)

2.2.1 Définition de la Surface d'Energie Potentielle (SEP)

Dans l'approximation de Born-Oppenheimer, on considère que les électrons peuvent s'ajuster très rapidement à chaque changement de la position des noyaux et l'énergie potentielle de la molécule peut être considérée comme une fonction ne dépendant que des coordonnées nucléaires pour un état électronique donné (la masse des électrons étant beaucoup plus faible que celle des noyaux (le rapport de la masse de l'électron sur la masse du proton est d'environ 1/1800)).

A chaque position nucléaire correspond une énergie potentielle (énergie électronique + énergie nucléaire de répulsion) de la molécule, appelée point représentatif. L'ensemble des points représentatifs, pour un état électronique donné, définit une Surface d'Energie Potentielle.

Pour un système à N atomes, le système moléculaire est défini à l'aide de 3N coordonnées cartésiennes. Certaines modifications de ces coordonnées engendreront une variation sur l'énergie potentielle et d'autres non. Lorsque tous les atomes se déplacent dans la même direction, ou lorsqu'ils tournent autour d'un même axe, le changement des positions nucléaires n'affecte en rien la valeur de l'énergie potentielle. Par conséquent, la Surface d'Energie Potentielle est représentée à l'aide de (3N-6) degrés de liberté pour les systèmes non-linéaires et (3N-5) pour les systèmes linéaires.

L'énergie potentielle pour N atomes peut-être représentée par la fonction :

$$E(x_1, x_2, x_3, \dots, x_n)$$

avec $n = (3N-6)$ ou $(3N-5)$

Le calcul d'une grille de points représentatifs de la SEP d'un système contenant beaucoup de degrés de liberté est impossible à l'heure actuelle, compte tenu de la puissance limitée des ordinateurs (puissance des processeurs, capacité de stockage sur disque dur). Heureusement, pour la plupart des études, il n'est pas nécessaire de calculer de nombreux points représentatifs car seuls quelques-uns de ces points ont une signification chimique.

L'exploration de la SEP nous donne, par exemple, des informations sur la structure moléculaire, ainsi que sur la réactivité des différentes espèces.

2.2.2 Points d'intérêts chimiques sur la SEP

Sur la SEP, il existe un ou plusieurs points représentatifs qui ont la particularité d'avoir une dérivée première de l'énergie potentielle nulle par rapport à tous les degrés de liberté du système moléculaire.

$$G_i = \left(\frac{\partial E(x_1, x_2, x_3, \dots, x_n)}{\partial x_i} \right)_{j \neq i} = 0 \quad \forall i$$

Ces points représentatifs sont appelés "points stationnaires".

La nature du point stationnaire est définie par le calcul des dérivées secondes de l'énergie potentielle par rapport à tous les degrés de liberté du système moléculaire, formant le Hessien dont un élément est exprimé par :

$$H_{ij} = \left(\frac{\partial^2 E(x_1, x_2, x_3, \dots, x_n)}{\partial x_i \partial x_j} \right)_{k \neq (ij)}$$

Après diagonalisation de cette matrice Hessien, nous obtenons les valeurs propres (correspondant aux constantes de force d'un oscillateur harmonique).

Le nombre de valeurs propres négatives nous permet de connaître la nature du point :

- aucune valeur propre négative : le point stationnaire est un minimum sur la SEP (réactif, produit, complexe, intermédiaire de réaction)
- une valeur propre négative : le point stationnaire est un point selle d'ordre 1 (état de transition). Ces points relient deux minima sur la SEP et ont une importance majeure en réactivité comme nous le verrons au chapitre 4
- pour un nombre de valeurs propres négatives supérieures strictement à un : le point stationnaire est un point selle d'ordre supérieur (Remarque : les points stationnaires ayant plus d'une valeur propre négative ne sont pas des points d'intérêts chimiques)

2.2.3 Calcul des fréquences de vibration

Le calcul des fréquences de vibration se déroule dans l'approximation harmonique, et elles sont calculées à partir des valeurs propres du Hessien (constantes de force k).

La fréquence de vibration ν_i étant reliée à la racine carrée de la constante de force, nous comprenons aisément que si la constante de force est négative, comme dans le cas d'un état de transition, la fréquence de vibration sera un nombre imaginaire. Ce n'est pas une vibration ordinaire. En effet, elle nous renseigne sur la forme de la SEP au point selle. Cette vibration reflète le mode de réaction.

Calcul de l'énergie au point zéro (ZPE) :

A zéro degré Kelvin, les atomes d'une molécule ne sont jamais complètement immobiles car ils oscillent sur le niveau de vibration le plus bas ($\nu_i = 0$).

Le calcul des fréquences de vibration permet d'accéder à l'énergie du point zéro définie par :

$$\text{ZPE} = \frac{1}{2} \sum_i^{\text{modes normaux de vibration}} h\nu_i$$

2.2.4 Chemin de réaction

En partant du point selle d'ordre 1 (état de transition), le système peut évoluer soit vers les réactifs soit vers les produits de réaction. En suivant le chemin de plus grande pente à partir de l'état de transition, la trajectoire ainsi calculée définit le chemin d'énergie minimum [39] [40]. Dans la majorité des cas, seuls quelques points suffisent pour définir le chemin de réaction, et il n'est pas nécessaire d'en calculer un grand nombre.

La construction de ce chemin de réaction nous permet de connaître le mécanisme d'approche des réactifs entre eux. Il permet en outre de vérifier la concordance de la géométrie de l'état de transition avec la réaction étudiée. En effet, le chemin de réaction doit relier la vallée des réactifs avec la vallée des produits de réaction pour la réaction étudiée.

Le profil correspondant représente l'énergie potentielle en fonction de la coordonnée de

réaction. La coordonnée de réaction reflète l'avancement de la réaction et contient l'information relative à la variation simultanée de toutes les coordonnées représentant le système (Figure 14).

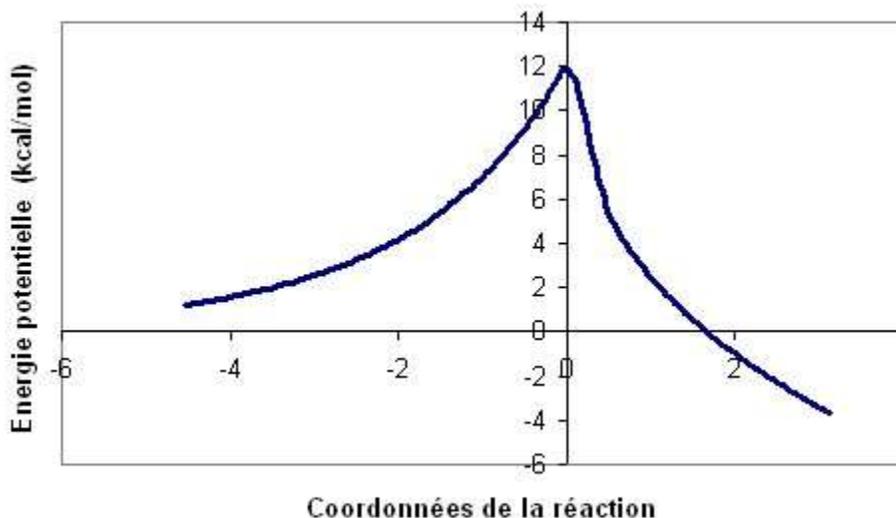


Figure 14 : Exemple de chemin de réaction

Si pour un système de coordonnées internes $X(x_1, x_2, \dots, x_n)$, on pondère les coordonnées par la masse de chaque atome (μ étant la masse réduite du système global),

$$X\left(\sqrt{\frac{m_1}{\mu}}x_1, \sqrt{\frac{m_2}{\mu}}x_2, \dots, \sqrt{\frac{m_n}{\mu}}x_n\right)$$

alors, on parle de coordonnées de réaction intrinsèques (Intrinsic Reaction Coordinate : IRC en anglais).

2.3 Minimisation d'énergie

Nous avons rappelé comment calculer l'énergie potentielle de façon quantique et de façon classique (utilisation d'un champ de forces) pour un système moléculaire. Or sur la SEP, seuls quelques points ont un intérêt chimique. Ce sont les minima sur la SEP et les points selle d'ordre 1 (état de transition). Il est important de connaître ces géométries pour pouvoir calculer les différentes propriétés intéressantes.

Pour trouver les minima, des algorithmes de minimisation d'énergie potentielle (d'optimisation de géométrie) ont été développés. A partir d'une géométrie initiale fournie par l'utilisateur, ces

algorithmes déplacent les atomes du système moléculaire de manière à converger progressivement vers la structure du point stationnaire la plus proche de la géométrie initiale. En d'autres termes cela consiste à rechercher un jeu de coordonnées d'un minimum de l'énergie potentielle sur la SEP.

La résolution de ce problème ne conduit pas à une solution unique (cela étant dû à la dimension de la SEP) et mène en général au minimum le plus proche de la géométrie initiale. Des méthodes sont basées sur le calcul du gradient de l'énergie et utilisent cette information pour se diriger sur la SEP. D'autres méthodes sont basées sur le calcul supplémentaire des dérivées secondes de l'énergie potentielle (par rapport au degrés de liberté de la molécule) et se servent de la courbure pour se déplacer sur la surface.

Les principaux algorithmes utilisés sont :

Le "Steepest Descent" [34] : Après le calcul des gradients, l'algorithme suivra la direction imposée par les forces interatomiques. Cette méthode est très efficace lorsque le système est loin de sa position initiale mais elle devient vite inadaptée lorsque le système se rapproche d'un minimum sur la SEP ou lorsque la région devient plate (phénomènes oscillants, remontée en énergie).

Le gradient conjugué [34] : cet algorithme est fondé sur le même principe que le "Steepest Descent" mais utilise à chaque nouvelle itération le gradient calculé au nouveau point de référence, et les gradients calculés aux points précédents. La prise en compte de cet historique permet de déterminer plus finement la direction et le pas, et permet une convergence accélérée vers un minimum de l'énergie potentielle.

En règle générale, la minimisation commence par quelques pas en "Steepest Descent" pour se rapprocher très vite du minimum, et pour finir par des pas en "gradient conjugué" pour caractériser le minimum d'énergie potentielle.

Newton-Raphson [34] : cet algorithme reprend le même principe mais ici, la courbure (Hessien) est utilisée pour s'orienter sur la surface. Cette technique est plus gourmande en temps de calcul car à chaque point, les dérivées secondes de l'énergie potentielle par rapport aux degrés de liberté doivent être calculées ou estimées.

Nous avons vu que ces différents algorithmes fournissent une géométrie d'équilibre (correspondant à un minimum sur la surface d'énergie potentielle) à partir d'une géométrie initiale fournie par l'utilisateur. Sur la SEP, il y a différents minima dont un minimum global. Lors de nos études, il est parfois important d'obtenir ce minimum global car il correspond à la géométrie la plus stable et les propriétés sont souvent calculées par rapport à celui-ci. Par ailleurs, la détermination des

autres minima peut être nécessaire lors d'études de réactivité afin de déterminer le mécanisme de la réaction.

Il se peut que le minimiseur ne nous fournisse pas le minimum global car si nous partons d'une géométrie moléculaire éloignée de ce minimum et si il faut franchir une grande barrière d'énergie potentielle, l'algorithme plongera dans le minimum local le plus proche.

Nous avons utilisé l'algorithme de minimisation Newton-Raphson pour les minimisations d'énergie pour nos calculs de mécanique classique.

Pour nos calculs *ab initio* nous avons utilisé l'algorithme de minimisation Berny [41] (algorithme de gradient conjugué modifié pour l'optimisation de géométrie en *ab initio*) fourni dans le logiciel Gaussian 98 [42].

Pour la recherche d'un état de transition, le principe reste le même, mais une contrainte supplémentaire est ajoutée. Cette contrainte correspond à l'existence d'une valeur propre négative pour caractériser le point selle d'ordre 1. Dans la pratique, il est beaucoup plus délicat de localiser un état de transition qu'un minimum sur le SEP.

2.4 Méthodologie Dual-Level

Pour effectuer les calculs de Chimie Quantique, nous avons utilisé le logiciel Gaussian98 [42]. Pour les études de réactivité, la méthodologie dite "Dual-Level" (à deux niveaux de calcul) est souvent employée. L'exploration de la SEP est effectuée à un niveau de calcul (niveau 2, par exemple en DFT ou en MP2). Puis, sur les géométries optimisées (minima, complexes, états de transition, produits de réaction) un calcul d'énergie, avec des méthodes plus élaborées (niveau 1, MP4 ou CCSD(T) par exemple), est réalisé.

La puissance des processeurs n'offre pas encore à l'heure actuelle la possibilité d'utiliser des méthodes de calcul très élaborées pour la recherche des points stationnaires sur la surface d'énergie potentielle, car cette exploration demande bien évidemment le calcul de l'énergie potentielle mais aussi des gradients et des dérivées secondes.

Pour illustrer cette méthodologie Dual-Level, nous représentons sur la Figure 15 deux surfaces d'énergie potentielle. En noir, la SEP obtenue au niveau 2 (avec une barrière égale à ΔE_2), et en rouge la SEP obtenue au niveau 1 (avec une barrière égale à ΔE_1). Les deux SEP n'ont pas la même allure et les états de transition ne sont pas localisés au même endroit sur la coordonnée de réaction, ce qui entraîne une erreur. Cette erreur, égale à $(\Delta E_{1/2} - \Delta E_1)$ en méthodologie "Dual-Level", est d'autant plus réduite que la géométrie moléculaire de l'état de transition est peu dépendante du niveau de calcul.

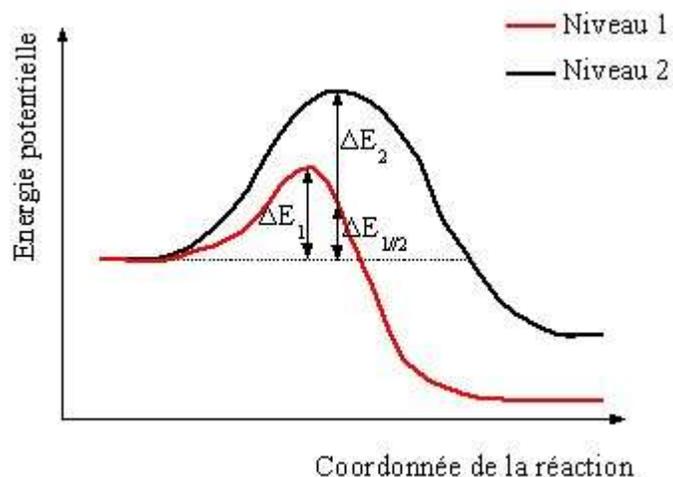


Figure 15 : Méthodologie "Dual-Level" (niveau 1 // niveau 2)

Cette méthodologie est très largement utilisée au sein de la communauté des chimistes théoriciens. Les couplages constatés le plus fréquemment dans la littérature récente (2003) sont CCSD(T)//B3LYP et QCISD(T)//MP2 [43]. Au laboratoire nous utilisons préférentiellement le mariage CCSD(T)//MP2 ce qui permet d'effectuer des calculs d'énergie (niveau 1) en *ab initio* sur des points stationnaires (niveau 2) obtenus eux-mêmes en *ab initio*, plutôt que CCSD(T)//B3LYP.

Pour nos études de réactivité, nous avons exploré la surface d'énergie potentielle en MP2 avec la base d'orbitales atomiques 6-31G(d,p). Les calculs d'énergie sur les points stationnaires caractérisés ont été effectués en MP4 et CCSD(T) avec la base d'orbitales atomiques 6-311G(d,p).

2.5 Dynamique moléculaire

2.5.1 Principe de la Dynamique Moléculaire [34]

Les précédents calculs en Mécanique Moléculaire et en Chimie Quantique fournissent des informations statiques sur le système moléculaire. Nous allons maintenant présenter le principe des simulations de Dynamique Moléculaire qui permettent de faire évoluer dans le temps un système moléculaire (qui peut être constitué d'une ou plusieurs molécules dans une boîte de simulation).

Ces simulations sont basées sur le calcul des positions et des vitesses, au cours du temps, des différents atomes constituant le système. C'est une méthode qui permet de prédire les trajectoires des atomes, dans des conditions données, selon les forces (d'origine potentielle) qu'ils subissent.

Les configurations (ensemble des coordonnées x , y , z du système) sont générées en intégrant numériquement les lois du mouvement de Newton. Le résultat se présente sous la forme d'une trajectoire qui spécifie comment varient les positions $\vec{r}_i(t)$ et les vitesses $\vec{v}_i(t)$ dans le temps.

A l'instant t , chaque particule i de masse m_i subit une force \vec{F}_i et possède une accélération $\vec{a}_i(t)$.

$$\vec{F}_i(t) = m_i \vec{a}_i(t) = m_i \left(\frac{\delta^2 \vec{r}_i(t)}{\delta t^2} \right)_{j \neq i} \quad (2.1)$$

Les forces sont obtenues en dérivant l'énergie potentielle par rapport aux coordonnées nucléaires (calculées au niveau classique ou au niveau quantique) :

$$\vec{F}_i(t) = - \left(\frac{\delta U}{\delta \vec{r}_i} \right)_{j \neq i} \quad (2.2)$$

Nous nous retrouvons ici dans le cas où il faut résoudre une équation différentielle pour chaque atome. La forme analytique (2.2) des forces n'étant pas une forme simple, la résolution de l'équation (2.1) se déroule donc de façon numérique.

A partir des coordonnées initiales du système, et des vitesses distribuées sur chaque atome

selon une distribution de Maxwell-Boltzmann, il est possible d'avoir une estimation des différentes positions et vitesses des atomes dans le temps. Pour ce faire, la trajectoire est divisée en une série d'états discrets définis par le pas d'intégration Δt .

2.5.2 Les intégrateurs numériques [34]

Différents algorithmes ont été développés afin de résoudre numériquement les équations du mouvement de Newton par des méthodes de différenciation finie. Nous pouvons citer en exemple les algorithmes de Verlet ou encore de Leap-Frog, que nous allons exposer dans ce qui suit.

Les techniques de différenciation finie sont utilisées pour générer des trajectoires de Dynamique Moléculaire. L'idée essentielle est de subdiviser la trajectoire en états discrets, séparés dans le temps par le pas d'intégration. Les forces sur chaque atome dans la configuration à l'instant t sont calculées (en utilisant le gradient de l'énergie potentielle) et, à partir de ces forces, nous pouvons calculer les accélérations des particules qui sont combinées aux positions et aux vitesses à l'instant t pour calculer les positions et les vitesses à l'instant $t + \delta t$. Les forces sont considérées comme constantes pendant le pas d'intégration. Les forces sont à nouveau recalculées dans la nouvelle configuration menant aux nouvelles positions et vitesses à l'instant $t + 2\delta t$ et ainsi de suite.

Tous ces algorithmes partent du fait que les positions et les propriétés dynamiques (vitesses, accélérations, ...) peuvent s'exprimer par une série de Taylor, ce qui entraîne de choisir un pas d'intégration suffisamment petit.

$$\vec{r}(t + \delta t) = \vec{r}(t) + \delta t \vec{v}(t) + \frac{1}{2} \delta t^2 \vec{a}(t) + \dots$$

$$\vec{v}(t + \delta t) = \vec{v}(t) + \delta t \vec{a}(t) + \dots$$

$$\vec{a}(t + \delta t) = \vec{a}(t) + \dots$$

v : vitesse : dérivée première des positions par rapport à t

a : accélération : dérivée seconde des positions par rapport à t

Algorithme de Verlet [34] [44] :

L'algorithme de Verlet est très utilisé comme méthode d'intégration des équations du mouvement dans les simulations de Dynamique Moléculaire. Il utilise les positions et les accélérations au temps t , et les positions au temps précédent $r(t - \delta t)$ pour calculer les nouvelles positions $r(t + \delta t)$ au temps $t + \delta t$. Nous pouvons écrire les relations suivantes :

$$\vec{r}(t + \delta t) = \vec{r}(t) + \delta t \vec{v}(t) + \frac{1}{2} \delta t^2 \vec{a}(t) + \dots$$

$$\vec{r}(t - \delta t) = \vec{r}(t) - \delta t \vec{v}(t) + \frac{1}{2} \delta t^2 \vec{a}(t) - \dots$$

En additionnant et en tronquant les deux relations précédentes au troisième terme, nous obtenons :

$$\vec{r}(t + \delta t) = 2\vec{r}(t) - \vec{r}(t - \delta t) + \delta t^2 \vec{a}(t)$$

Les vitesses n'apparaissent pas explicitement dans l'algorithme de Verlet. Nous pouvons les calculer en divisant la différence des positions au temps $t + \delta t$ et $t - \delta t$ par $2\delta t$.

$$\vec{v}(t) = \frac{[\vec{r}(t + \delta t) - \vec{r}(t - \delta t)]}{2 \delta t}$$

Les vitesses peuvent être exprimées aussi par :

$$\vec{v}(t + \frac{1}{2} \delta t) = \frac{[\vec{r}(t + \delta t) - \vec{r}(t)]}{\delta t}$$

L'espace de stockage des fichiers reste modeste car deux jeux de positions ($r(t)$ et $r(t - \delta t)$) et un jeu d'accélérations $a(t)$ sont nécessaires au calcul. Les positions $r(t + \delta t)$ sont calculées en ajoutant les petits termes ($\delta t^2 a(t)$) à la différence de deux grands termes $2r(t)$ et $r(t - \delta t)$ pouvant mener à une perte de précision. Le manque explicite du terme des vitesses rend le calcul des vitesses délicat dans la pratique car les vitesses ne sont pas disponibles tant que les positions au pas suivant ne sont pas calculées. De plus, ce n'est pas un algorithme "self-starting" car les nouvelles positions sont obtenues à partir des positions courantes $r(t)$ et des positions du pas précédent $r(t - \delta t)$. Au temps initial (à $t = 0$) pour obtenir

les positions au temps $(t-\delta t)$, une série de Taylor tronquée après le premier terme est utilisée :

$$\vec{r}(-\delta t) = \vec{r}(0) - \delta t \vec{v}(0)$$

Des variantes de l'algorithme de Verlet ont été développées, comme l'algorithme Leap-Frog.

Algorithme Leap-Frog [34] :

L'algorithme Leap-Frog permet de résoudre aussi les équations du mouvement sur un intervalle de temps discrétisé. Il utilise les relations suivantes :

$$\vec{r}(t + \delta t) = \vec{r}(t) + \delta t \vec{v}(t + \frac{1}{2} \delta t)$$

$$\vec{v}(t + \frac{1}{2} \delta t) = \vec{v}(t - \frac{1}{2} \delta t) + \delta t \vec{a}(t)$$

Les vitesses au temps $(t+1/2\delta t)$ sont calculées à partir des vitesses au temps $(t-1/2\delta t)$ et des accélérations au temps t , et les positions au temps $(t+\delta t)$ sont calculées à partir des vitesses au temps $(t+1/2\delta t)$ et des positions $r(t)$.

Le terme sur les vitesses est ici explicite et ne requiert pas le calcul de différences entre deux termes mais son principal inconvénient est que le calcul des vitesses et des positions n'est pas synchronisé. Par exemple, il n'est pas possible de calculer l'énergie cinétique au même temps que celui pour lequel les positions sont calculées.

2.5.3 Les ensembles thermodynamiques

Il est possible d'introduire des contraintes pour intégrer les équations du mouvement. En maintenant ces contraintes fixes, différentes quantités thermodynamiques peuvent être calculées. Le choix de ces contraintes définit un ensemble thermodynamique. Nous présentons ici trois ensembles thermodynamiques : les ensembles microcanonique, canonique, et isotherme-isobare.

- nombre de particules N , volume V et énergie E constants, c'est l'ensemble NVE ou ensemble microcanonique : le système est considéré comme un système isolé.

- nombre de particules N , volume V et température T constants, c'est l'ensemble NVT ou ensemble canonique : le système est couplé à un bain thermique. L'équation du mouvement est ajustée de façon à ce que la température de référence soit constante [45].

- nombre de particules N , pression P et température T constants, c'est l'ensemble NPT ou ensemble isotherme-isobare : la température est ajustée comme précédemment, ainsi que la pression au travers des coordonnées du système (les dimensions de la cellule de simulation *i.e.* le volume) [45].

2.5.4 Conditions limites périodiques

Il est impossible de nos jours d'effectuer des simulations sur un échantillon macroscopique. Les conditions limites périodiques permettent d'augmenter artificiellement la taille du système étudié et permettent par exemple de simuler de l'eau liquide en utilisant un minimum de molécules d'eau, ce qui limite les temps de calculs.

Le principe en est simple :

1) une cellule de simulation est définie par l'utilisateur : par exemple une cellule contenant quelques centaines de molécules d'eau. La cellule de simulation (cellule numéro 1) est représentée en gras Figure 16. Cette cellule est répliquée tout autour d'elle. Le système est donc constitué d'une cellule principale et de cellules images adjacentes à la première.

2) lorsqu'une molécule sort de la cellule pendant la simulation, elle entre automatiquement dans la cellule image adjacente (Figure 16) : dans cet exemple, quand une particule sort de la cellule principale numéro 1, elle entre dans la cellule image numéro 6 (cette méthode revient donc à repositionner la molécule sortante dans la même boîte mais dans une position opposée). Ce principe assure à tout moment la conservation du nombre de particule N par cellule.

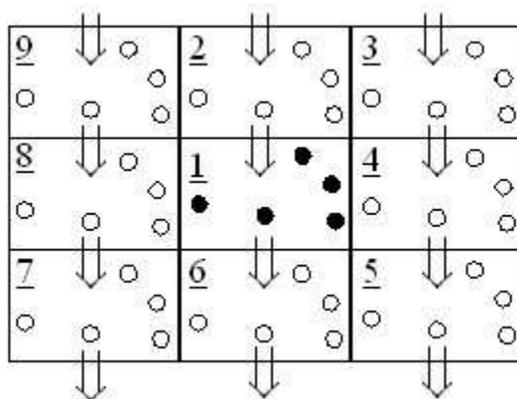


Figure 16 : Gestion de la particule à la frontière de la cellule de simulation

Ainsi, l'utilisation de la périodicité permet aux molécules proches des bords de la cellule d'être complètement entourées d'autres molécules de solvant (ce qui ne serait pas le cas si l'on considérait uniquement une seule cellule de simulation). Cela permet d'éliminer en grande partie les effets de taille de l'échantillon, afin de simuler un liquide même avec un petit nombre de particules.

Il est à noter que nous avons représenté les cellules de façon parallélépipédique mais les cellules peuvent être, par exemple, octaédriques ou sous forme d'un prisme hexagonal. La forme de la cellule est souvent reliée à la forme du soluté que nous introduisons dans le solvant.

2.5.5 Distance de troncature

En utilisant les conditions limites périodiques, le système possède donc un caractère pseudo-infini nous contraignant à effectuer l'approximation de l'image minimale. Cela consiste à effectuer certaines approximations sur le traitement des interactions entre les molécules [46]. Il est supposé que les particules de la cellule centrale interagissent avec les particules images les plus proches répliquées dans les trois dimensions. D'autre part, il est introduit une sphère de troncature (cut-off) permettant de supprimer toutes les interactions au-delà d'une distance fournie par l'utilisateur. Cette distance de troncature doit être inférieure ou égale à la moitié du plus petit côté de la cellule parallélépipédique de simulation principale pour que la particule ne soit pas en interaction avec elle-même ou pour ne pas compter des interactions intermoléculaires deux fois.

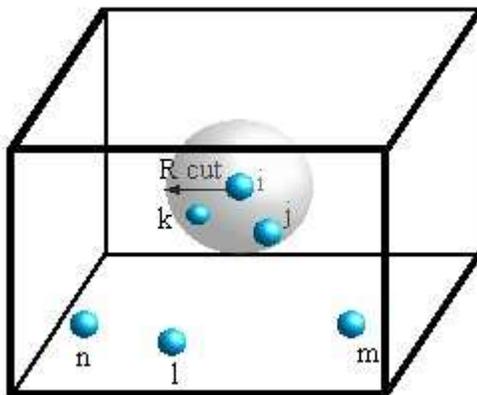


Figure 17 : Utilisation d'une sphère de troncature de rayon $R_{\text{cut-off}}$

L'utilisation d'une sphère de troncature permet de limiter le calcul des interactions entre les particules. Sur la Figure 17, nous présentons un exemple. Une sphère de troncature se trouve autour de l'atome i , qui interagit avec tous les atomes se trouvant dans cette sphère, c'est-à-dire avec les atomes j et k . Les interactions avec les atomes se trouvant en dehors de cette sphère (atomes l , m et n) ne sont pas prises en compte.

Chapitre 3

Vers le macroscopique

Vers le macroscopique

3.1 Introduction

La Chimie Théorique telle qu'elle se définit aujourd'hui a vu le jour dans les années 1900. Les équations de Hartree-Fock datent par exemple des années 1930. C'est un domaine de la chimie relativement jeune. Au début, beaucoup d'approximations étaient introduites dans les théories et les résultats étaient plutôt qualitatifs, mais avec l'évolution constante de l'informatique et la puissance actuelle des processeurs, l'ordinateur est devenu incontournable dans ce domaine et permet de faire de moins en moins d'approximations. Les calculs de Chimie Quantique ou de Dynamique Moléculaire demandent la résolution d'équations qu'il est trop long de résoudre à la main sauf pour de tous petits systèmes moléculaires. De nos jours, les méthodes de la Chimie Théorique donnent des résultats de plus en plus quantitatifs et sont de plus en plus utilisées afin de fournir des propriétés chimiques,

physiques et dynamiques.

La recherche en Chimie est basée en grande partie sur des manipulations expérimentales au laboratoire et sur des échantillons macroscopiques.

Or, les expériences d'ordinateurs ne sont pas réalisées à cette échelle macroscopique. Il est alors nécessaire d'effectuer un lien entre le monde moléculaire et le monde macroscopique. Ce lien est réalisé grâce à des calculs de Thermodynamique Statistique.

Lors de ma thèse, j'ai eu l'occasion d'étudier des systèmes moléculaires traitant des gaz et des liquides. Au laboratoire, le thème principal de recherche dans l'équipe de Chimie Théorique est l'étude de la réactivité de systèmes moléculaires (réactions élémentaires) en phase gazeuse d'intérêts atmosphériques et le calcul de leurs propriétés cinétiques. Les outils utilisés sont ceux de la Chimie Quantique, de la Thermodynamique Statistique et de la Cinétique Théorique. Un logiciel KISTHEP permettant de calculer les propriétés macroscopiques en partant des données issues de la Chimie Quantique avait été développé au sein de l'équipe. Ce logiciel existait déjà dans une version écrite en Turbo Pascal. Au cours de la thèse, j'ai eu à transcrire une partie de ce logiciel en Java (calcul des fonctions thermodynamiques) et à créer un objet graphique (représentation de la constante de vitesse en fonction de la température). L'utilisation de Java permet la création d'une interface graphique, et le logiciel peut être utilisé sur toutes les architectures matérielles (PC Linux, Windows, IBM RS6000 ...).

Par ailleurs, pendant ma thèse, j'ai travaillé sur la mise en place au laboratoire, d'outils permettant le calcul de propriétés thermodynamiques à partir d'études en phase liquide (pour l'étude d'interfaces liquide/vapeur, afin de mieux comprendre les processus hétérogènes). En effet, la chimie atmosphérique hétérogène est encore mal connue et de plus en plus d'expériences sont réalisées dans ce domaine. Ces calculs sont effectués par Dynamique Moléculaire et un traitement statistique, en phase liquide, est réalisé afin de calculer les propriétés thermodynamiques.

Nous allons voir dans ce chapitre comment se fait le passage entre le monde moléculaire et le monde macroscopique, en phase gazeuse ou en phase liquide, en utilisant la Thermodynamique Statistique.

3.2 Calculs de propriétés macroscopiques en phase gazeuse à partir de données issues de la Chimie Quantique : applications aux calculs théoriques de constantes de vitesse

3.2.1 Cinétique Chimique

La Cinétique Chimique est un domaine à part entière de la chimie et ses applications sont très nombreuses : synthèse chimique, combustion, pharmacologie... Les données cinétiques sont notamment nécessaires en chimie atmosphérique pour être incorporées dans les modèles atmosphériques de prédictions climatiques et météorologiques.

L'objectif de la cinétique chimique est de préciser tous les facteurs influençant la vitesse des réactions (concentrations, constante de vitesse, catalyseurs...). Un des buts est la compréhension des mécanismes réactionnels qui correspondent souvent à un ensemble d'étapes élémentaires successives ou concurrentes.

La voie d'investigation théorique de ces paramètres cinétiques, en phase gazeuse, est fournie par la Chimie Théorique et par la théorie de l'état de transition (TST : Transition State Theory), entre autres.

Pour une réaction bimoléculaire $A + B \rightarrow C$, la loi mathématique exprimant les observations expérimentales et décrivant la vitesse de la réaction est donnée par la relation :

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A][B]$$

v : vitesse de la réaction à l'instant t

$[A]$ et $[B]$: concentrations des espèces A et B à l'instant t

k : constante de vitesse de la réaction

Chaque réaction a sa propre constante de vitesse k , et cette grandeur explique qu'une réaction soit rapide ou pas.

Des Théories Cinétiques existent (la théorie des collisions [47] [48], et la théorie de l'état de transition [49] [50] [51] par exemple) et ont pour but de calculer cette constante de vitesse k .

3.2.1.1 La théorie des collisions

Dans cette théorie, les molécules entrant en collision sont assimilées à des sphères solides indéformables. La collision a lieu au contact des deux sphères et l'énergie collisionnelle provient de l'énergie de translation de ces deux sphères.

En considérant qu'une molécule réagit dès la première collision, la constante de vitesse k s'exprime par la relation suivante :

$$k = N \pi d_{AB}^2 \sqrt{\frac{8 k_b T}{\pi \mu}}$$

où k est la constante de vitesse de la réaction bimoléculaire, T la température, N le nombre d'Avogadro, d_{AB} la somme des rayons des deux sphères, k_b la constante de Boltzmann et μ la masse réduite du système des deux sphères.

Or toutes les collisions n'étant pas réactives, le concept d'énergie d'activation a été introduit. L'énergie d'activation est définie comme l'énergie minimale qui doit être fournie par la collision pour que celle-ci soit efficace. Ce concept nous donne l'expression suivante :

$$k = N \pi d_{AB}^2 \sqrt{\frac{8 k_b T}{\pi \mu}} e^{-\frac{\epsilon_0}{k_b T}}$$

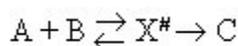
où ϵ_0 est l'énergie d'activation.

Enfin, un dernier paramètre est introduit pour tenir compte du fait que certaines collisions bénéficiant d'une énergie supérieure à ϵ_0 ont lieu sans être réactives (P est un facteur de probabilité) : $0 \leq P \leq 1$

Cette théorie est imprécise du fait des approximations dans cette méthode.

3.2.1.2 Théorie de l'état de transition

Le schéma cinétique est le suivant :



Sur la surface d'énergie potentielle, on peut définir un élément de surface ds orthogonal au plan contenant la coordonnée de réaction et contenant le point selle d'ordre 1. Il est alors possible de calculer un flux de trajectoires traversant cet élément ds . La connaissance de ce flux permet de calculer la vitesse de réaction. L'état de transition est défini comme l'ensemble des espèces chimiques transitoires représentées par les points de la surface d'énergie potentielle de part et d'autre du point selle dans une section δ de la coordonnée de réaction et pour lesquelles la trajectoire n'effectue qu'un passage dans cette zone.

Dans l'approximation gaz idéal et en considérant les modes d'énergie non couplés, la constante de vitesse s'exprime dans cette théorie par la formule suivante :

$$k^{TST}(T) = \frac{k_b T}{h} \left(\frac{RT}{P_0} \right)^{-\Delta \nu} e^{-\frac{\widetilde{\Delta}_r G^0(T)}{RT}}$$

où k_b la constante de Boltzmann, P_0 la pression standard, $\Delta \nu$ la différence des coefficients stœchiométriques entre l'état de transition et les réactifs et $\widetilde{\Delta}_r G^0(T)$ est l'enthalpie libre d'activation déduite de la fonction de partition de l'état de transition privée du mouvement dissociatif et des fonctions de partitions des réactifs.

Dans le cas d'une réaction unimoléculaire, la valeur de $\Delta \nu$ est égale à 0.

Le calcul d'une constante de vitesse théorique dans la théorie de l'état de transition, pour une réaction unimoléculaire ou bimoléculaire en phase gazeuse revient donc à calculer la valeur de $\widetilde{\Delta}_r G^0(T)$ à partir des informations moléculaires du système.

On rappelle que la théorie de l'état de transition repose sur deux hypothèses :

- l'adiabaticité : au cours de la réaction, le point représentatif du système évolue sur une seule surface d'énergie potentielle
- l'existence d'une distribution d'équilibre thermique sur les niveaux d'énergie des réactifs et de l'état de transition

Pour informations, des extensions sont possibles à la théorie de l'état de transition [52], comme la théorie variationnelle de l'état de transition (VTST) et l'effet tunnel.

En effet, dans la théorie de l'état de transition, la constante de vitesse est déduite de l'enthalpie libre d'activation $\widetilde{\Delta}_r G^0(T)$. Or, le point selle correspond au maximum de l'énergie électronique ΔE_{elec} , qui n'est qu'une contribution de $\widetilde{\Delta}_r G^0(T)$. Pour le calcul de la constante de vitesse dans la théorie variationnelle de l'état de transition, quelques points sur le chemin de réaction, de part et d'autre de l'état de transition, sont pris en compte, et la valeur de $\widetilde{\Delta}_r G^0(T)$ est calculée sur ces points. En effet, le long de ce chemin de réaction, $\widetilde{\Delta}_r G^0(T)$ peut être maximum autre part qu'au niveau du point selle d'ordre 1 si les contributions du ZPE et entropiques sont vraiment plus importantes ailleurs qu'au niveau de l'état de transition.

La prise en compte de l'effet tunnel est nécessaire pour de nombreuses réactions élémentaires impliquant le transfert d'une particule légère comme l'atome d'hydrogène. L'effet tunnel corrige à la hausse la constante de vitesse et décroît lorsque la température augmente. Cet effet quantique est introduit par l'intermédiaire d'un coefficient $\chi(T)$, appelé coefficient de transmission, placé devant la constante de vitesse obtenue par la voie classique (théorie de l'état de transition TST) ou variationnelle (VTST) :

$$k(T) = \chi(T) k^{TST}(T)$$

3.2.2 Calcul des grandeurs thermodynamiques en phase gazeuse

Les calculs des propriétés thermodynamiques sont déterminés à partir des informations moléculaires du système :

- la masse moléculaire
- les fréquences de vibration harmoniques
- les moments d'inertie
- l'énergie et la dégénérescence électronique
- la symétrie

Les fonctions thermodynamiques U, H, S et G sont calculées dans l'ensemble canonique.

Nous rappelons dans ce paragraphe les grandes lignes pour effectuer le calcul de ces propriétés thermodynamiques théoriques [48] [53].

Nous utilisons une statistique élémentaire de Maxwell-Boltzmann corrigée traitant des gaz sans interaction et considérant les particules indiscernables.

La fonction de partition dans cette statistique est représentée par :

$$Z = \sum_i g_i e^{-\frac{\epsilon_i}{k_b T}}$$

Cette quantité représente le nombre d'états accessibles à la température T. Pour T=0 K, Z=1. Seul l'état fondamental (non dégénéré) est accessible.

Expression des fonctions thermodynamiques à partir d'une fonction de partition :

Energie interne :

$$U = N k_b T^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V \quad (3.1)$$

Entropie :

$$S = k_b \left(N \ln \left(\frac{Z}{N} \right) + N + \frac{U}{k_b T} \right)$$

Enthalpie libre :

$$G = - N k_b T \ln \left(\frac{Z}{N} \right)$$

avec, N : nombre d'Avogadro
k_b : constante de Boltzmann
T : température
Z : fonction de partition
V : volume

Pour calculer les fonctions thermodynamiques, il faut déterminer la fonction de partition Z totale, dans l'approximation des modes non couplés, et cette dernière s'exprime sous la forme :

$$Z = Z^{tran} \cdot Z^{elec} \cdot Z^{vib} \cdot Z^{rot}$$

Z^{tran} : fonction de partition translationnelle
Z^{elec} : fonction de partition électronique
Z^{vib} : fonction de partition vibrationnelle
Z^{rot} : fonction de partition rotationnelle

Fonction de partition translationnelle :

$$Z^{tran} = \left(\frac{2 \pi m k_b T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} V$$

Fonction de partition vibrationnelle pour un mode x :

$$Z_x^{vib} = \frac{1}{1 - e^{-\frac{h\nu_x}{k_b T}}}$$

Fonction de partition rotationnelle :

Pour les molécules linéaires :

$$Z_{lin}^{rot} = \frac{8 \pi^2 I k_b T}{\sigma h^2}$$

Pour les molécules non linéaires :

$$Z_{nonlin}^{rot} = \frac{\pi^{\frac{1}{2}}}{\sigma} \sqrt{\frac{8 \pi^2 I_a I_b I_c k_b T^3}{h^2}}$$

m : masse de la particule

h : constante de Planck

k_b : constante de Boltzmann

ν_x : fréquence de vibration

σ : nombre de symétrie

I_i : moment d'inertie

Il est intéressant d'exprimer l'enthalpie libre sous la forme d'une expression qui regroupe les entités calculées par les outils théoriques à T=0 K et les entités qui dépendent de la température. Nous développons cette expression ci-dessous :

L'enthalpie libre est représentée par :

$$G = H - TS$$

$$G = U + PV - TS$$

$$G = U^{\text{elec}} + U^{\text{tran}} + U^{\text{vib}} + U^{\text{rot}} + RT - TS$$

$$\text{avec } U^{\text{vib}} = U'_{\text{vib}} + \text{ZPE}$$

$$G = E^{\text{elec}} + \text{ZPE} + U^{\text{tran}} + U'_{\text{vib}} + U^{\text{rot}} + RT - TS$$

$$\text{et } (H_T - H_0) = U^{\text{tran}} + U'_{\text{vib}} + U^{\text{rot}} + RT$$

$$G = E^{\text{elec}} + \text{ZPE} + (H_T - H_0) - TS$$

avec :

- G : enthalpie libre
- E^{elec} : énergie électronique
- ZPE : Zero Point Energy
- H_T : enthalpie à la température T
- H₀ : enthalpie à T=0K
- S : entropie

Les entités G, H_T et TS dépendent de la température.

Une fois calculée l'enthalpie libre des réactifs et de l'état de transition, le calcul de la constante de vitesse théorique est possible dans le cadre de la théorie de l'état de transition.

3.2.3 KISTHEP : un logiciel dédié aux calculs théoriques de propriétés thermodynamiques et de constantes de vitesse

Les calculs de Chimie Quantique appliqués au domaine de la cinétique permettent la détermination d'une constante de vitesse pour une réaction élémentaire en phase gazeuse par la théorie de l'état de transition, entre autres.

A partir des propriétés moléculaires, l'utilisation de la Thermodynamique Statistique et des Théories Cinétiques permet le calcul de la constante de vitesse en phase gazeuse.

Quelques logiciels existent et permettent ce genre de calculs :

- Polyrate [54]
- TheRate [55]
- Chimera [56]
- Falloff [57]

Le logiciel KISTHEP [21] existait déjà au laboratoire sous une version écrite en Turbo Pascal. J'ai participé au passage de ce programme en Java. L'utilisation de Java permet de programmer des interfaces graphiques conviviales et le même code compilé (Byte Code) peut être utilisé avec tous les systèmes d'exploitation et sur tous les types d'architectures matérielles. Avec l'aide de l'interface graphique, la visualisation en direct des résultats est possible.

Le logiciel KISTHEP existe maintenant sous sa version 1.0 (il est gratuitement téléchargeable à l'adresse suivante : <http://www.univ-reims.fr/kisthep>). J'ai participé seulement au développement de la version 0.1 pour laquelle j'ai programmé les classes permettant le calcul des propriétés thermodynamiques et un élément de l'interface graphique (présentation des résultats sous forme graphique, de la constante de vitesse, sur une gamme de températures).

Le logiciel permet de calculer rapidement les fonctions thermodynamiques à toute température, et permet d'effectuer le calcul d'une constante d'équilibre ou d'une constante de vitesse. Il permet aussi de calculer les propriétés thermodynamiques sur une molécule.

L'utilisation de ce logiciel KISTHEP nécessite l'utilisation, au préalable, d'un logiciel de Chimie Quantique (Gaussian, Molcas, Gamess...) pour obtenir les données nécessaires.

3.2.3.1 Présentation du logiciel KISTHEP

Le logiciel KISTHEP permet d'effectuer des calculs thermodynamiques et cinétiques :

Thermodynamique :

- calcul de U, H, S, G pour une molécule en fonction de la température et de la pression
- calcul de ΔU , ΔH , ΔS , ΔG et K_{eq} pour un équilibre

Cinétique :

- calcul de la constante de vitesse d'une réaction élémentaire unimoléculaire ou bimoléculaire, en phase gazeuse par :

- la théorie de l'état de transition, et théorie de l'état de transition/Wigner (effet tunnel)
- la méthodologie RRKM "Tight TS" (TS : "Transition State")

Remarque : La méthodologie RRKM est un modèle cinétique qui permet de rendre compte des effets de la pression et de la température sur la constante de vitesse.

3.2.3.2 Test du programme

1) calculs d'enthalpie libre sur des atomes et sur une molécule

Nous reportons dans le Tableau 4 les valeurs de l'enthalpie libre calculées à l'aide du logiciel Gaussian [42] et du logiciel KISTHEP [21] pour trois atomes et une molécule. Les propriétés moléculaires ont été déterminées en MP2/6-31G(d,p). L'enthalpie libre est déterminée à T=298,15 K et P=1 atm et comparée à la valeur de l'enthalpie libre fournie par le logiciel Gaussian.

	<i>Brome</i>	<i>Chlore</i>	<i>Fluor</i>	<i>Acétone</i>
Enthalpie libre Kisthep kJ/mol	-6,746991.10 ⁶	-1,206627.10 ⁶	-2,612738.10 ⁵	-5,054726.10 ⁵
Enthalpie libre Gaussian kJ/mol	-6,746963.10 ⁶	-1,206596.10 ⁶	-2,612427.10 ⁵	-5,054440.10 ⁵

Tableau 4 : Comparaison de l'enthalpie libre entre Gaussian et Kisthep pour trois atomes et une molécule. T=298,15 K, P = 1 atm.

Les valeurs des enthalpies libre calculées à l'aide du logiciel KISTHEP sont en très bon accord avec les valeurs calculées à l'aide du logiciel Gaussian.

2) Calculs de constantes de vitesse sur une réaction bimoléculaire

Nous reportons dans le Tableau 5, les valeurs de constantes de vitesse pour la réaction bimoléculaire en phase gazeuse Acétone + OH → Produits. La constante de vitesse est déterminée à différentes températures.

Ces calculs ont été effectués pour tester le programme et ces résultats ne doivent pas être comparés aux résultats expérimentaux ou théoriques de constante de vitesse pour cette même réaction apparaissant dans le chapitre 4. En effet les énergies électroniques ont été prises au niveau MP2/6-31G (d,p). Ce niveau est insuffisant pour le calcul quantitatif d'une constante de vitesse théorique [53].

<i>T(K)</i>	<i>Constante de vitesse sans effet tunnel (cm³.s⁻¹) Polyrate</i>	<i>Constante de vitesse sans effet tunnel (cm³.s⁻¹) KISTHEP</i>
200,0	3,1306.10 ⁻¹⁸	3,1305.10 ⁻¹⁸
300,0	1,0767.10 ⁻¹⁶	1,0767.10 ⁻¹⁶
400,0	7,2561.10 ⁻¹⁶	7,2556.10 ⁻¹⁶
500,0	2,5519.10 ⁻¹⁵	2,5517.10 ⁻¹⁵
600,0	6,4425.10 ⁻¹⁵	6,4420.10 ⁻¹⁵
700,0	1,3361.10 ⁻¹⁴	1,3360.10 ⁻¹⁴

Tableau 5 : Comparaison Polyrate / KISTHEP des constantes de vitesse pour la réaction bimoléculaire Acétone + OH → Produits

Les valeurs de constantes de vitesse calculées avec le logiciel KISTHEP sont en très bon accord avec les valeurs de constantes de vitesse calculées avec le logiciel Polyrate [54] sur une gamme de températures allant de 200 K à 700 K.

Ces résultats permettent de valider le logiciel KISTHEP que nous avons écrit au laboratoire pour le calcul, en phase gazeuse, de propriétés thermodynamiques et pour le calcul de la constante de vitesse par la théorie de l'état de transition.

3.2.3.3 Présentation de l'interface graphique et utilisation du logiciel

1) Interface Graphique

Nous présentons Figure 18 l'interface graphique du logiciel KISTHEP.

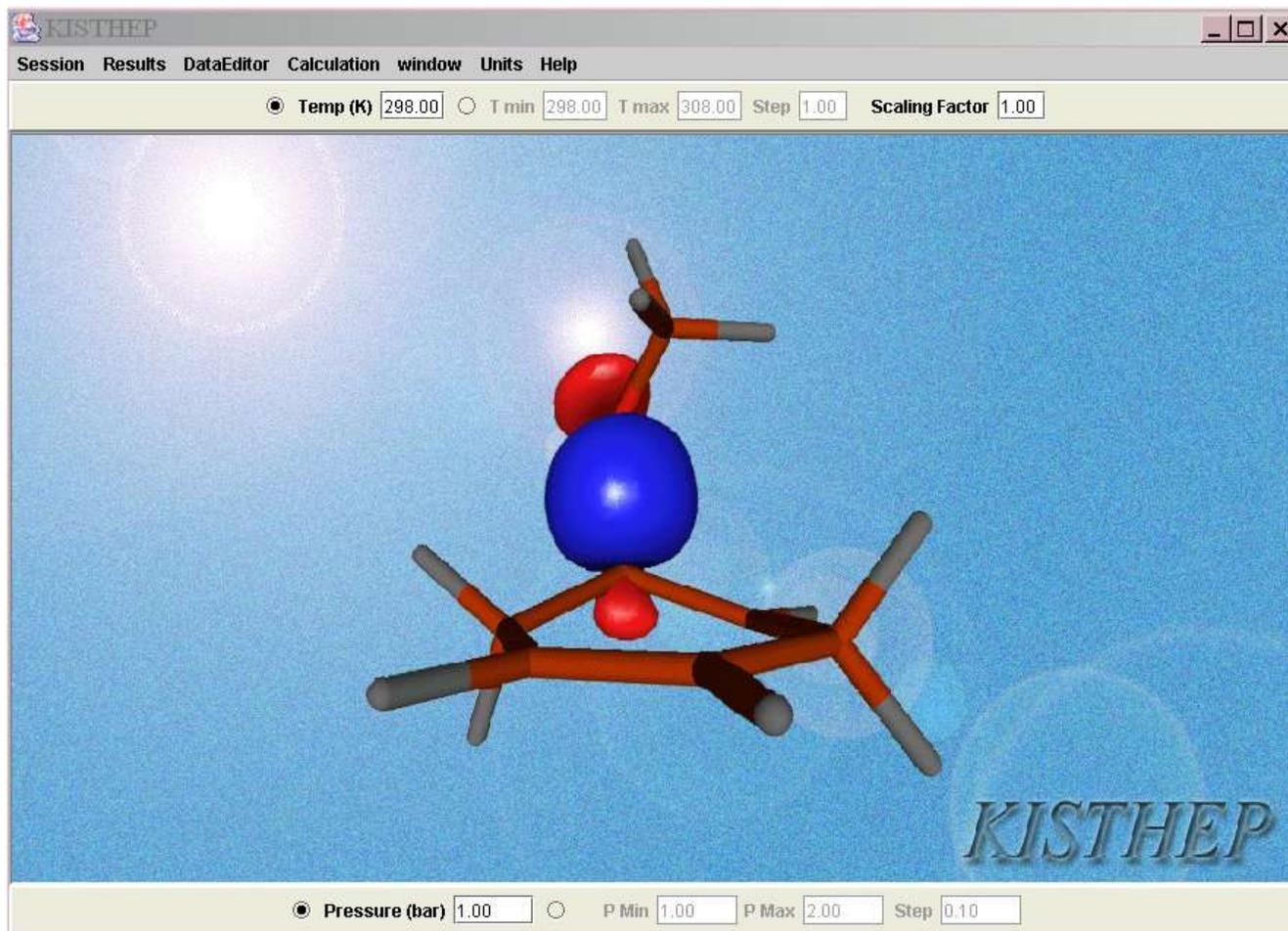


Figure 18 : Interface graphique du logiciel KISTHEP

Différents menus sont disponibles :

- Session : permet la gestion des sessions (ouverture, sauvegarde, restauration)
- Results : permet l'affichage des résultats
- DataEditor : permettra la création des fichiers input du logiciel KISTHEP (non disponible dans la version 1.0 actuelle)
- Calculation : permet le choix de calcul (propriétés thermodynamique sur une molécule, calcul d'une constante de vitesse, calcul d'une constante d'équilibre)

- Window : permettra de travailler sur plusieurs sessions (non disponible dans la version 1.0 actuelle)
- Units : permet le choix des unités pour la température (Celsius ou Kelvin) et pour la pression (Pascal, Bar, Atmosphère ou Torr).
- Help : permet d'obtenir l'aide en ligne

Les calculs peuvent être effectués à une température ou dans une gamme de températures ainsi qu'à une pression ou dans une gamme de pressions.

2) Données thermodynamiques à une température

Nous présentons Figure 19, le panneau graphique donnant les résultats thermodynamiques à une température, ainsi que la constante de vitesse. Ici, le calcul de la constante de vitesse a été effectué à la température de 200 K pour la réaction bimoléculaire d'abstraction en phase gazeuse entre l'acétone et le radical OH.

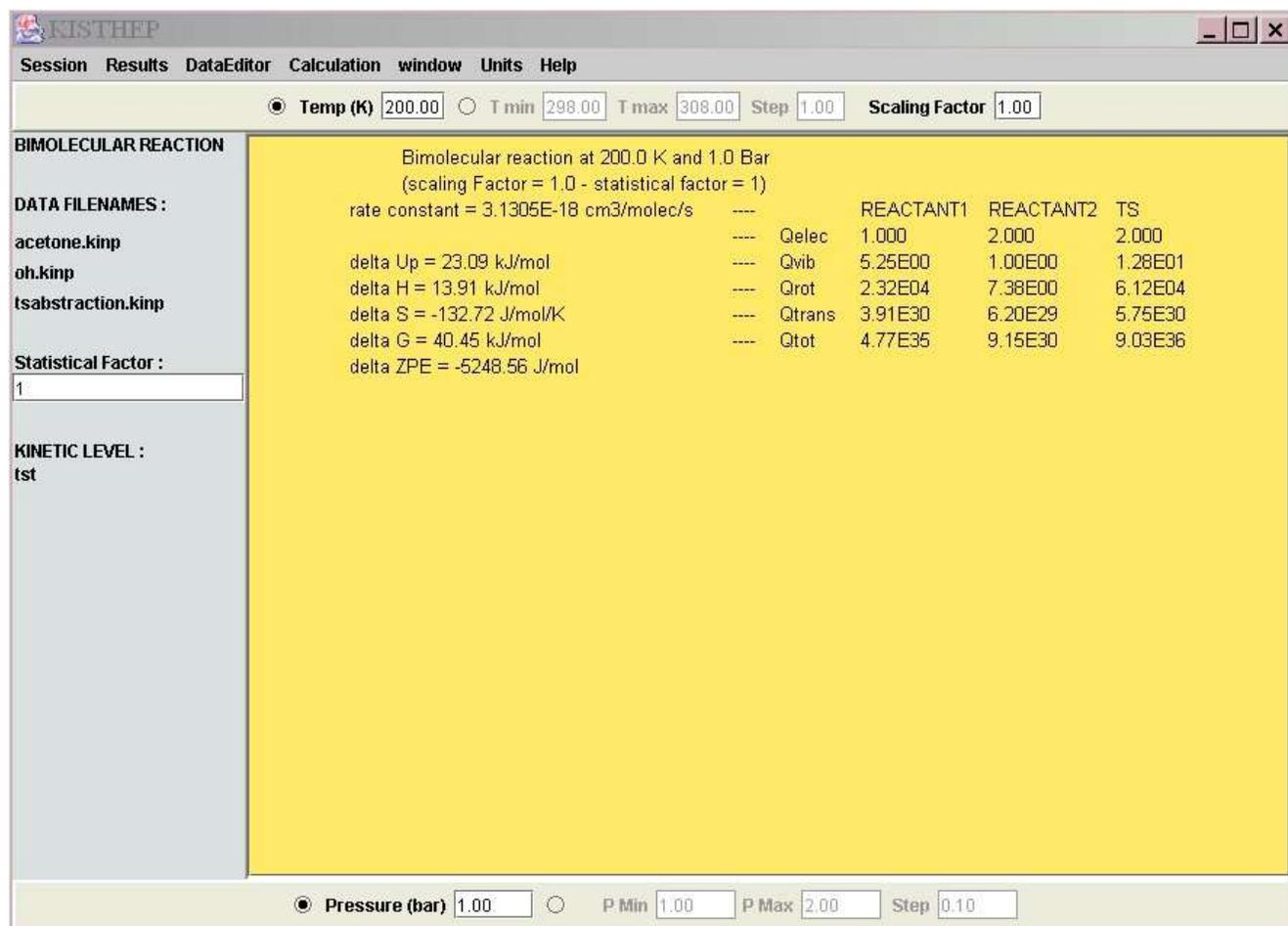


Figure 19 : Données thermodynamiques et constante de vitesse à T=200 K, P=1 bar

3) Données cinétiques sur une gamme de températures

Nous présentons Figure 20, le résultat du calcul de la constante de vitesse sur une gamme de températures allant de 200 K à 700 K pour la réaction bimoléculaire d'abstraction en phase gazeuse entre la molécule d'acétone et le radical OH.

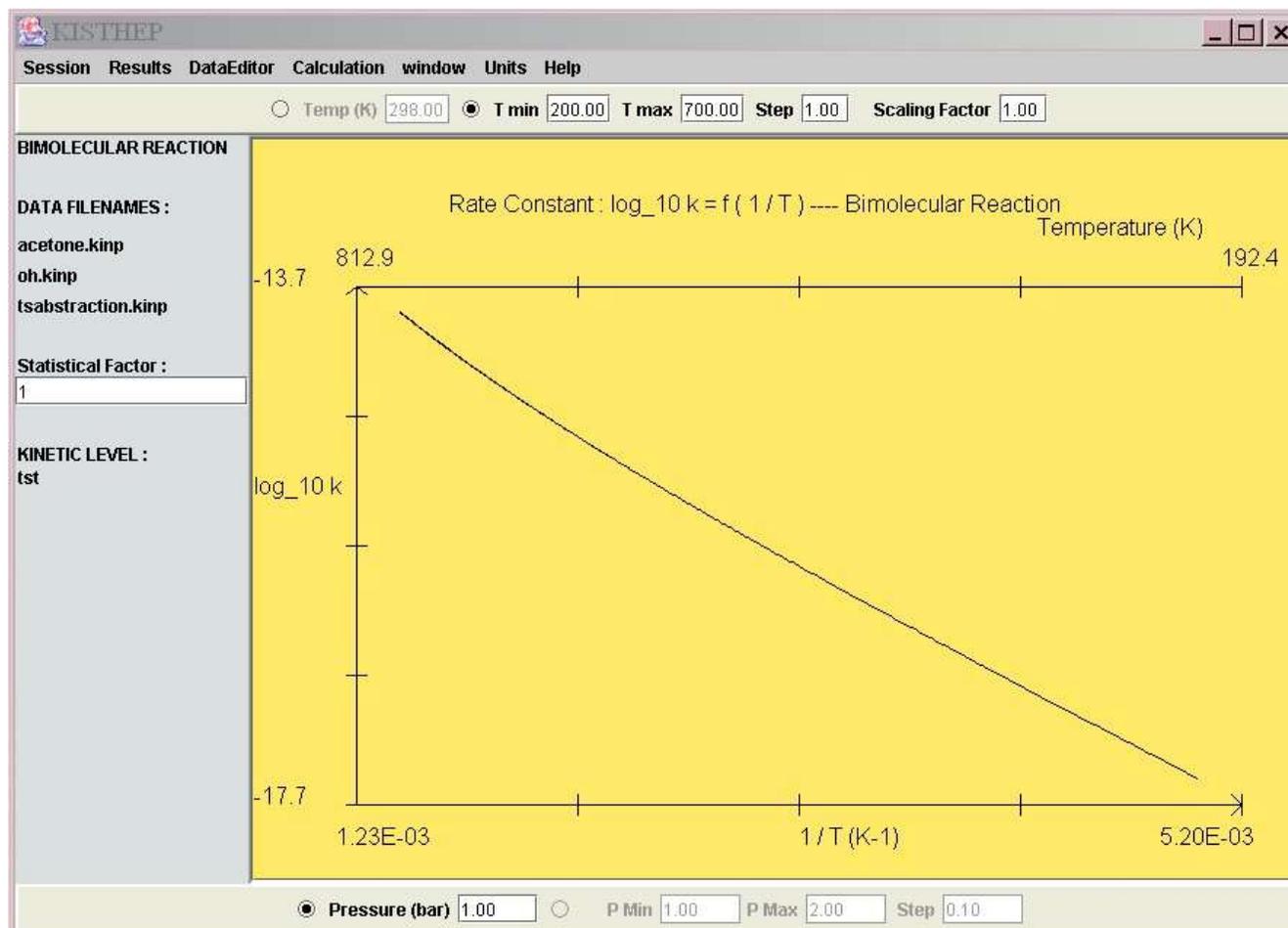


Figure 20 : Représentation de la constante de vitesse sous forme de graphique pour une gamme de température (de 200 K à 700 K)

3.3 Calculs de propriétés macroscopiques en phase liquide à partir des simulations de Dynamique Moléculaire

Dans le chapitre 5, nous exposons nos résultats de Dynamique Moléculaire. Ces calculs ont été effectués pour étudier l'insertion d'un composé organique volatil (COV) dans une lame d'eau. Pour chaque composé organique volatil, nous avons tracé le profil d'énergie libre correspondant à l'insertion progressive du COV. Il nous a donc fallu déterminer la différence d'énergie libre ΔA entre deux états correspondant au COV se trouvant en phase gazeuse (état 0) et au COV se trouvant totalement solvatoé dans la lame d'eau (état 1).

$$\Delta A = A_1 - A_0$$

J'explique ci-après comment accéder à cette propriété à partir d'une simulation de Dynamique Moléculaire.

Il est possible de définir cette variation d'énergie libre ΔA en fonction d'une distance entre deux atomes ou groupes d'atomes. Une contrainte d est fixée entre les deux centres de masses des deux atomes (ou groupes d'atomes) et elle est constante au cours de la simulation de Dynamique Moléculaire. Une fois cette simulation terminée, une nouvelle valeur de la contrainte est donnée et une simulation est relancée. **Le profil d'énergie libre est obtenu en fonction de la variation de d nous conduisant de l'état 0 à l'état 1.**

Afin de déterminer cette différence d'énergie libre ΔA , la contrainte d est subdivisée en plusieurs états discrets par pas de λ , et la relation précédente devient :

$$\Delta A = A_1 - A_0 = \sum_i (A_{\lambda(i+1)} - A_{\lambda(i)})$$

Pour une fonction de partition, l'énergie interne s'exprime par la relation (3.1), l'entropie s'exprime pour des particules discernables par :

$$S_{dis} = N k_b \left[T \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_v + \ln Z \right]$$

et l'entropie s'exprime pour des particules indiscernables par :

$$S_{indis} = k_b \left(N \ln \frac{Z}{N} + \frac{U}{k_b T} + N \right)$$

U : énergie interne
 S : entropie
 k_b : constante de Boltzmann
 N : nombre d'Avogadro
 Z : fonction de partition
 T : température
 V : volume

Nous allons dans ce qui suit, exprimer la formule permettant de calculer la différence d'énergie libre entre deux états discrets. Pour ce faire, nous allons exprimer la fonction de partition (à V et N constants), l'énergie libre en fonction de la fonction de partition (nous utiliserons ici la formule de l'entropie pour des particules discernables car nous avons deux types de molécules dans le système moléculaire), et la différence d'énergie libre.

Expression de la fonction de partition à volume et nombre de particules constants dans le cas général [34] :

$$Z = \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} \iint dp^N dr^N \exp\left(\frac{-H(p^N, r^N)}{k_b T}\right)$$

N : nombre de particules
 h : constante de Planck
 p : quantité de mouvement
 r : position
 H : Hamiltonien classique (H = somme de l'énergie cinétique (K) et de l'énergie potentielle (V))

Expression de l'énergie libre en fonction des fonctions de partition [34] :

$$A = U - TS$$

$$A = N k_b T^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_V - T N k_b \left[T \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_V + \ln Z\right]$$

$$A = -N k_b T \ln Z = -RT \ln Z$$

Expression de la différence d'énergie libre entre deux états 1 et 2 le long de la coordonnées de réaction (lors de la simulation de Dynamique Moléculaire) [34] :

$$\Delta A = A_2 - A_1 = -N k_b T \ln Z_2 - N k_b T \ln Z_1 = -N k_b T \ln \frac{Z_2}{Z_1}$$

$$\Delta A = -N k_b T \ln \frac{\iint dp^N dr^N \exp\left(\frac{-H_2(p^N, r^N)}{k_b T}\right)}{\iint dp^N dr^N \exp\left(\frac{-H_1(p^N, r^N)}{k_b T}\right)} \quad (3.2)$$

En utilisant le fait que :

$$1 = \exp\left[\frac{H_1(p^N, r^N)}{k_b T}\right] \cdot \exp\left[\frac{-H_1(p^N, r^N)}{k_b T}\right] \quad (3.3)$$

Nous pouvons exprimer, en introduisant la relation (3.3) au numérateur de l'expression (3.2) :

$$\Delta A = -N k_b T \ln \frac{\iint dp^N dr^N \exp\left(\frac{-H_2(p^N, r^N)}{k_b T}\right) \exp\left[\frac{H_1(p^N, r^N)}{k_b T}\right] \exp\left[\frac{-H_1(p^N, r^N)}{k_b T}\right]}{\iint dp^N dr^N \exp\left(\frac{-H_1(p^N, r^N)}{k_b T}\right)}$$

En utilisant le fait qu'une valeur moyenne statistique $\langle P \rangle$ pour une propriété P s'exprime par :

$$\langle P \rangle_1 = \frac{\iint dp^N dr^N P(p^N, r^N) \exp\left[\frac{-H_1(p^N, r^N)}{k_b T}\right]}{\iint dp^N dr^N \exp\left(\frac{-H_1(p^N, r^N)}{k_b T}\right)}$$

La variation d'énergie libre ΔA s'exprime par :

$$\Delta A = -N k_b T \ln \left\langle e^{\frac{-(H_2 - H_1)}{k_b T}} \right\rangle_1$$

$$\Delta A = -N k_b T \ln \left\langle e^{\frac{-(K_2 + V_2 - K_1 - V_1)}{k_b T}} \right\rangle_1$$

En travaillant à température constante, les termes sur l'énergie cinétique s'annulent et l'expression précédente devient :

$$\Delta A = -N k_b T \ln \left\langle e^{\frac{-(V_2 - V_1)}{k_b T}} \right\rangle_1$$

Cette formule revient donc, à calculer l'énergie potentielle V_1 (dans une position 1, dans l'état 1), à effectuer une perturbation (changement de la position du COV en position 2, dans l'état 1), à recalculer l'énergie potentielle du système V_2 (pour la position 2 perturbée) et à moyenner l'exponentielle (de l'expression ci-dessus) dans le temps selon le principe ergodique (hypothèse selon laquelle le comportement d'un grand nombre de particules est le même que la moyenne sur tous les temps d'un petit nombre de particules).

Cette procédure est effectuée pour chaque pas discret λ et nous permet d'obtenir le profil d'énergie libre.

Chapitre 4

Etude théorique du mécanisme de la réaction atmosphérique Acétone + OH

Etude théorique du mécanisme de la réaction atmosphérique Acétone + OH

4.1 Introduction

Nous avons vu au chapitre 1, que l'acétone se trouve en concentration relativement élevée dans l'atmosphère, par rapport à l'échelle de la quantité des polluants. Des solvants à base d'acétone sont très utilisés dans l'industrie et une certaine proportion se retrouve dans l'atmosphère. La dégradation atmosphérique de ce composé organique volatil est initiée par photodissociation ou par réaction avec le radical OH et participe au cycle de production d'ozone troposphérique. Par ce fait, il est alors nécessaire de comprendre les voies de dégradation de cette molécule pour savoir comment intervient l'acétone dans la pollution troposphérique que nous retrouvons dans les grandes villes. Les paramètres ainsi déterminés peuvent être introduits dans les modèles atmosphériques. De plus, au cours de la dégradation de l'acétone, des radicaux OH et HO₂ sont produits [11] [12] [13]. Ces radicaux sont très actifs et participent grandement aux réactions atmosphériques.

Différentes études théoriques et expérimentales de la réaction entre la molécule d'acétone et le radical OH ont été effectuées durant ces dernières années. Pour bien comprendre la problématique liée à ce sujet et nos choix scientifiques, nous allons développer la bibliographie et présenter nos résultats concernant cette réaction, dans l'ordre chronologique de la parution des études sur ce sujet. Il est à noter qu'au début de notre étude théorique, et à notre connaissance, aucune donnée théorique n'était disponible et que seulement quelques études expérimentales existaient sur le sujet.

Pour plus de clarté, nous reportons, à la fin du chapitre 4 page 143, un index des différentes réactions étudiées.

4.2 Les premières études expérimentales sur la réaction Acétone + OH (jusqu'en 2001)

4.2.1 Les travaux expérimentaux de Wallington *et al.* (1987)

Ces auteurs ont effectué l'étude de réactions d'une série de cétones aliphatiques, dont l'acétone, avec le radical OH, sur une gamme de températures allant de 240 K à 440 K [58]. La Figure 21 représente la dépendance en température pour la réaction globale de disparition : Acétone + OH → Produits [58] :

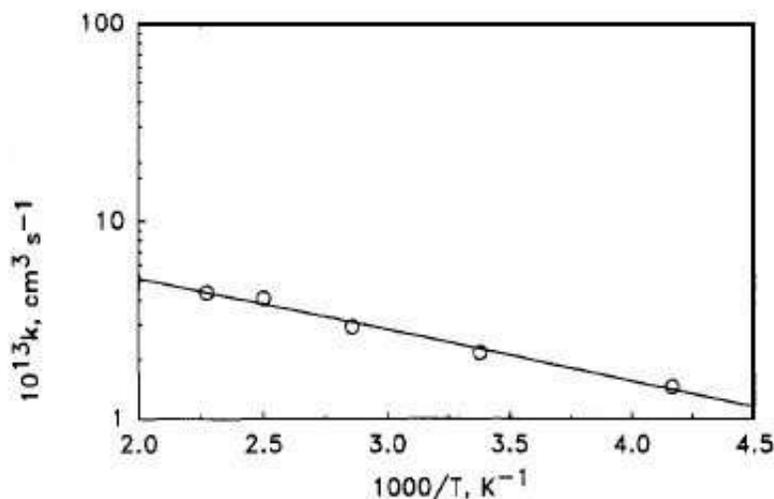
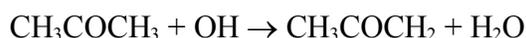


Figure 21 : Résultats expérimentaux de l'équipe de Wallington : représentation d'Arrhénius pour la réaction Acétone + OH

Sur cette Figure est représenté le logarithme de la constante de vitesse globale en fonction de l'inverse de la température (1/T) (représentation d'Arrhénius). La constante de vitesse diminue lorsque la température diminue et cela de façon linéaire. De plus, le facteur préexponentiel (A) et l'énergie d'activation (Ea) déterminés dans leur travail sont du même ordre de grandeur que ceux déterminés pour les réactions d'abstractions impliquant l'alcane correspondant (donc sans double liaison), et le radical OH. Ces paramètres issus de la représentation d'Arrhénius montrent donc typiquement l'existence d'une réaction d'abstraction et nous renseignent sur la nature des produits de réaction.

Il s'agit ici de la réaction d'abstraction d'un hydrogène de l'acétone par le radical OH, formant une molécule d'eau et le radical méthylvinoxyle comme représenté par la réaction suivante :



La constante de vitesse obtenue pour la réaction Acétone + radical OH → Produits dérive de l'expression d'Arrhénius à deux paramètres :

$$k = A e^{(-E_a / RT)}$$

et par régression linéaire, les auteurs ont déterminé une valeur de la constante de vitesse k en fonction de la température sous la forme :

$$k = (1,7 \pm 0,4) \cdot 10^{-12} \exp[-(600 \pm 75)/T] \text{ (cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}\text{)}$$

4.2.2 Les travaux expérimentaux de Le Calvé *et al.* (1998)

Après la parution d'une revue de Atkinson *et al.* [59] et d'un article de Bott *et al.* [60], Le Calvé *et al.* ont effectué l'étude cinétique de réactions impliquant le radical OH avec une série de cinq cétones dont l'acétone [61] dans une gamme de températures allant de 243 K à 372 K. La constante de vitesse ainsi obtenue ne dépend pas de la pression totale du système (entre 100 et 300 Torr).

La constante de vitesse, dérivée de l'expression d'Arrhénius, se présente sous la forme :

$$k = (1,25 \pm 0,22) \cdot 10^{-12} \exp[(-561 \pm 57)/T] \text{ (cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}\text{)}$$

A partir de l'expression d'Arrhénius à deux paramètres, les auteurs obtiennent une variation considérée aussi comme linéaire (Figure 22) [61] :

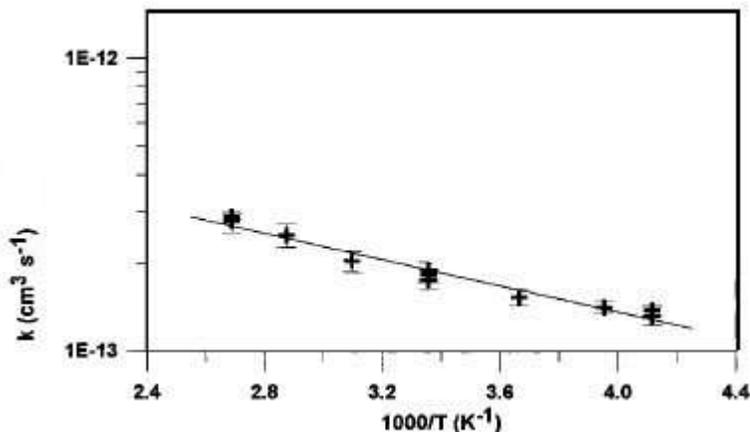


Figure 22 : Résultats expérimentaux de Le Calvé *et al.*

Dans cet article, les auteurs fournissent les constantes de vitesse globales mais ne donnent pas d'informations d'ordre mécanistique.

En ce qui concerne les implications atmosphériques, les auteurs définissent un temps de vie de 63 jours pour l'acétone dans une atmosphère troposphérique ayant une concentration en radicaux OH égale à 10^6 cm^{-3} , ce temps de vie ne tenant pas compte de la disparition de l'acétone par voie de photodécomposition.

4.2.3 Les travaux expérimentaux de Wollenhaupt *et al.* (2000)

Ces auteurs ont été les premiers à examiner la réaction atmosphérique à des températures très basses, leur plage d'étude allant de 202 K à 395 K [62]. Dans un premier temps, ils ont mesuré la constante de vitesse globale par suivi dans le temps de la disparition du radical hydroxyle.

Nous présentons ci-dessous le graphique d'Arrhénius obtenu par ces expérimentateurs (Figure 23) [62] :

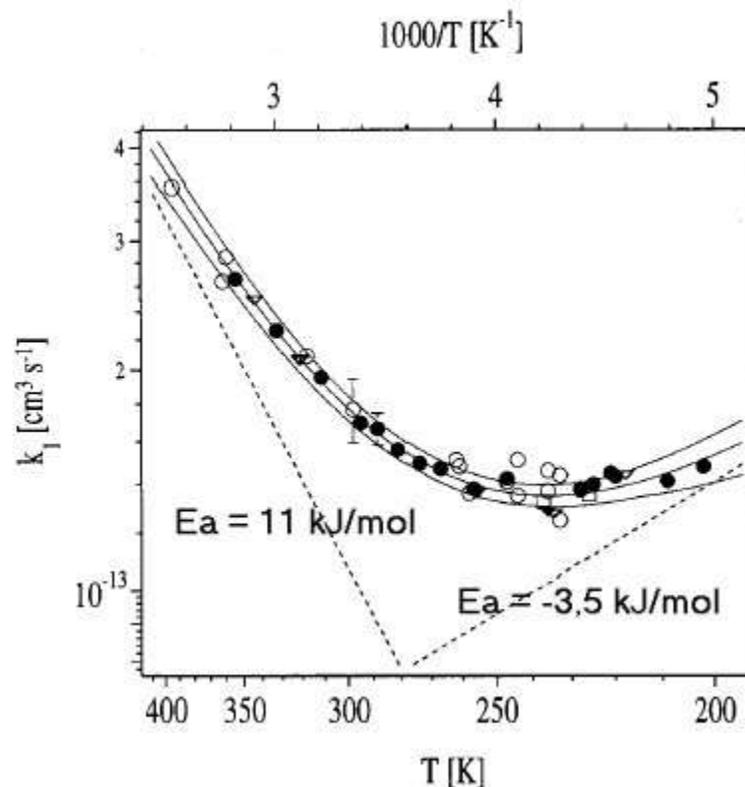


Figure 23 : Résultats expérimentaux de Wollenhaupt *et al.*
(Les différents symboles correspondent à des conditions expérimentales différentes)

Sur la Figure 23, nous observons cette fois deux parties avec une cassure vers 270 K.

La partie gauche du graphique ($T > 270 \text{ K}$) représente typiquement pour les expérimentateurs l'abstraction d'un hydrogène de l'acétone par le radical OH, formant une molécule d'eau et le radical méthylvinoxyle. La constante de vitesse globale diminue quand la température diminue. Cette abstraction est caractérisée par une énergie d'activation positive (pente négative).

La partie droite du graphique ($T < 270 \text{ K}$) où l'on observe un changement de pente, représente généralement pour les expérimentateurs un changement de mécanisme. La constante de vitesse globale augmente quand la température diminue. Ils obtiennent une énergie d'activation négative (pente positive).

Cette non-linéarité de la représentation d'Arrhénius, sur tout le domaine de température, est appelé **comportement non-Arrhénius de la constante de vitesse en fonction de la température.**

Les auteurs montrent que ce comportement non-Arrhénius peut être exprimé par la somme de deux expressions d'Arrhénius valable entre 202 K et 395 K, donnant le valeur de k :

$$k = (8,8 \pm 3,6) \cdot 10^{-12} \exp[(-1320 \pm 163)/T] + (1,7 \pm 0,9) \cdot 10^{-14} \exp[(423 \pm 109)/T] \text{ (cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}\text{)}$$

Les lignes en pointillés sur la Figure 23 représentent donc les contributions individuelles à partir de la dépendance positive ($E_a = 11 \text{ kJ/mol}$) et négative ($E_a = -3,5 \text{ kJ/mol}$) de la constante de vitesse globale en fonction de la température.

De nouveau, aucune dépendance en pression (entre 20 et 100 Torr) n'a été observée lors de cette étude.

Les résultats obtenus par Wollenhaupt *et al.* sont en bon accord avec les études précédentes de Wallington *et al.* et Le Calvé *et al.* (Figure 24) dans l'intervalle de température commun à ces études.

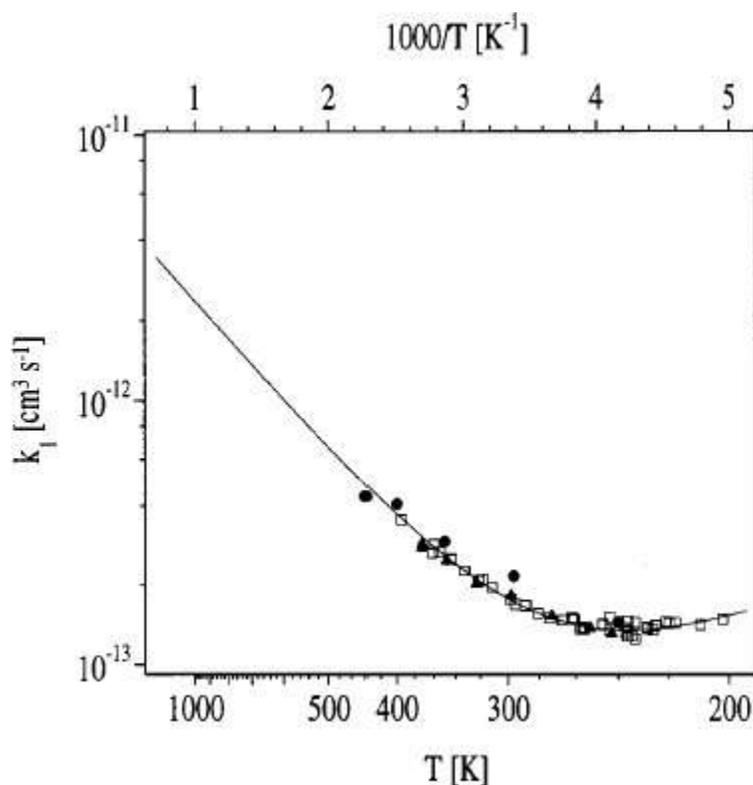


Figure 24 : Etudes expérimentales de Wollenhaupt *et al.*, Wallington *et al.* et Le Calvé *et al.*

□ Wollenhaupt *et al.* [62], ● Wallington *et al.* [58], ▲ Le Calvé *et al.* [61]

Les auteurs pensaient que la courbure observée sur la représentation d'Arrhénius à basse température était révélatrice d'un changement de mécanisme entre les partenaires acétone et OH. De plus, ils ont suggéré que la réaction ne passait pas par une voie d'abstraction directe mais par un "complexe" entre la molécule d'acétone et le radical OH qui soit suffisamment stabilisé à basse

température pour ouvrir une nouvelle voie de réaction menant à d'autres produits de réaction. Ils pensaient que cet autre mécanisme correspondait à une voie d'addition du radical OH sur le carbone de la fonction carbonyle de l'acétone formant ce "complexe d'association" $[\text{CH}_3\text{CO}(\text{OH})\text{CH}_3]^\ddagger$ (adduit). Après cette étape d'addition, l'adduit pourrait se décomposer pour former la molécule d'acide acétique et le radical CH_3 .

Pour résumer, les deux voies de réaction proposées par ces auteurs sont :

- une voie d'abstraction :



- et une voie vers la formation du radical méthyle et de l'acide acétique :



Pour les auteurs, le comportement non-Arrhénius observé pouvait être expliqué par la formation d'un adduit (addition du radical OH sur la fonction carbonyle de l'acétone) ouvrant une voie réactionnelle vers la formation de l'acide acétique et du radical CH_3 par décomposition de cet adduit.

Remarque : L'énergie d'activation selon Arrhénius pour le mécanisme supposé à basse température est estimée à $E_a = -3,5 \text{ kJ/mol}$. Cette énergie d'activation laisse présager la présence d'un intermédiaire de réaction, de plus basse énergie, entre les réactifs et l'état de transition comme représenté Figure 25.

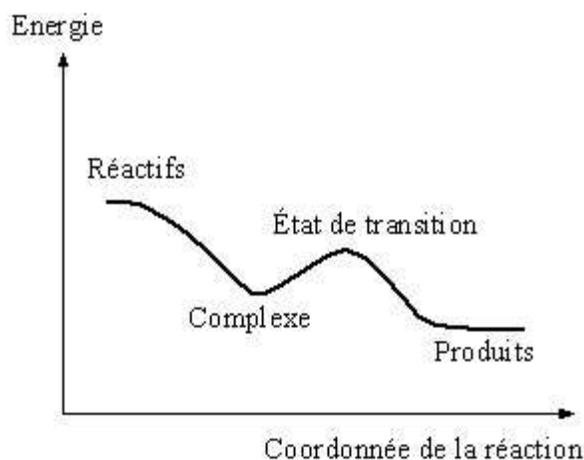


Figure 25 : Schéma décrivant un processus ayant une énergie d'activation négative

4.2.4 Les travaux expérimentaux de Wollenhaupt et Crowley (2000)

Dans le paragraphe précédent nous avons vu que Wollenhaupt *et al.* [62] ont procédé à la détermination de la constante de vitesse globale à différentes températures pour la réaction acétone + radical OH et ils ont observé un comportement non-Arrhénius.

Afin de confirmer leur hypothèse de mécanisme à basse température (addition-élimination), Wollenhaupt et Crowley [63] ont effectué des études complémentaires à la température de 297 K et à la température de 233 K.

En suivant l'apparition du radical CH₃, il s'agissait de confirmer la présence de la voie d'addition-élimination et de quantifier sa contribution par rapport à la réaction globale.

Ils ont mesuré un rapport de branchement (rapport entre la constante de vitesse de la voie de formation du radical méthyle et la constante de vitesse globale de la réaction) de $0,3 \pm 0,1$ à 233 K et de $0,5 \pm 0,15$ à 297 K. Ils semblaient donc confirmer l'existence d'une voie concurrente conduisant au radical CH₃.

4.2.5 Les travaux expérimentaux de Dobé et al. (2001)

L'équipe du Professeur S. Dobé à Budapest, avec qui nous collaborons, étudie expérimentalement des réactions d'intérêts atmosphériques. Ils ont effectué notamment l'étude de la réaction atmosphérique entre l'acétone et le radical hydroxyle à une température de 298 K [22].

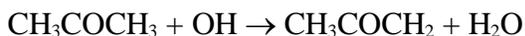
Dans un premier temps, ils ont étudié la réaction globale, en suivant l'évolution temporelle du radical hydroxyle. Ils obtiennent une constante de vitesse globale (k_{globale}) correspondant à la réaction globale :



$$k_{\text{globale}}(298 \text{ K}) = 1,73 \cdot 10^{-13} \text{ (cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}\text{)}$$

A la température de 298 K, cette constante de vitesse k_{globale} est cohérente avec la valeur donnée par Wallington *et al.* [58] ($k_{\text{globale}} = 2,27 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) et est en très bon accord avec les résultats de Le Calvé *et al.* [61] ($k_{\text{globale}} = 1,90 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) et de Wollenhaupt *et al.* [62] ($k_{\text{globale}} = 1,75 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$).

Dans un deuxième temps, ils ont étudié à la température de 298 K une des voies réactionnelles possibles (la voie d'abstraction d'un hydrogène de l'acétone par le radical OH) :



Ceci a été réalisé en suivant dans le temps la formation du radical CH_3COCH_2 (radical méthylvinoxyle). Pour cette voie d'abstraction, ils obtiennent une constante de vitesse $k_{\text{abstraction}}$.

Le rapport de branchement ($k_{\text{abstraction}}/k_{\text{globale}}$) obtenu est égal à 0,5 à une température de 298 K. En d'autres termes, le processus d'abstraction serait concurrent d'une autre voie réactionnelle à la hauteur de 50 % à une température de 298 K, ce qui était cohérent avec les 50 % pour la voie d'addition obtenus, à la même température, par Wollenhaupt *et al.* [63].

4.2.6 Intérêt de l'étude théorique pour cette réaction

Deux voies réactionnelles avaient donc été étudiées expérimentalement : une voie d'abstraction d'un hydrogène de l'acétone par le radical hydroxyle par Dobé *et al.* [22] et une voie vers la formation du radical CH_3 par Wollenhaupt *et al.* [63] (avec un rapport de branchement de 0,5 à 298 K pour chaque voie).

Au vu de ces résultats et de l'absence de données théoriques dans la littérature, nous avons alors commencé une étude théorique sur le mécanisme de la réaction atmosphérique acétone + radical OH \rightarrow Produits. Il était intéressant de savoir si nous pouvions reproduire avec les outils de la Chimie Théorique les résultats expérimentaux cités ci-dessus à savoir :

- est-il possible de reproduire le comportement non-Arrhénius ?
- comment peut se dérouler la formation du radical CH_3 ? En une ou plusieurs étapes ?

Ce travail s'intègre dans le cadre d'une collaboration expérience/théorie avec Monsieur le Professeur S. Dobé de l'Académie des Sciences de Budapest (Hongrie), initiée au laboratoire en 1999.

4.3 Etude théorique du mécanisme de la réaction Acétone + OH → Produits : voies d'abstraction et d'addition

4.3.1 Introduction : détails des calculs

Les calculs *ab initio* ont été effectués en utilisant le logiciel Gaussian 98 [42]. Les structures des réactifs, des complexes, et des états de transition ont été entièrement optimisés en utilisant la méthode MP2 [64] et en utilisant soit la base d'orbitales atomiques 6-31G(d,p) soit la base 6-31++G(d,p). Les calculs pour les réactifs ont été effectués (dans un seul calcul) en plaçant les deux fragments à 100 Å l'un de l'autre. Tous les états de transition ont été caractérisés par une fréquence imaginaire (point selle d'ordre 1) sur la surface d'énergie potentielle (pour information, les fréquences imaginaires des différents états de transition caractérisés lors de cette étude théorique, sont reportées dans le Tableau A.8, page 195). Des précautions particulières ont été prises pour déterminer le chemin d'énergie minimum, en effectuant des calculs IRC au niveau MP2/6-31G(d,p), afin de confirmer que les états de transition connectent bien les réactifs aux produits de réaction. Cette méthodologie nous permet dans certains cas, d'obtenir la géométrie de certains complexes moléculaires que nous ne pouvons pas obtenir par une simple optimisation de géométrie.

Les fréquences de vibration sont calculées sur toutes les géométries au même niveau de théorie.

Nous avons utilisé pour notre étude, la méthodologie "Dual-Level" avec deux mariages différents : des calculs d'énergie ont été effectués à deux niveaux de calcul en utilisant les paramètres géométriques obtenus précédemment au niveau MP2/6-31G(d,p). Ainsi, les énergies électroniques ont été obtenues (1) au niveau MP4(SDTQ) incluant les simples, doubles, triples et quadruples excitations (2) en prenant en compte la contamination de spin par la méthode des projections incluses dans le logiciel Gaussian 98 pour des structures à couche ouverte (méthode qui est désignée sous le sigle PMP4) et (3) en employant la méthode CCSD(T) incluant les simples et doubles excitations et une perturbation estimée pour les triples excitations [65] qui est devenue une méthode de choix, pour le calcul précis de l'énergie de petites molécules, en Chimie Quantique. De plus larges bases d'orbitales atomiques (6-311G(d,p) et 6-31++G(d,p)) ont été utilisées pour ces calculs d'énergies. L'approximation "Frozen-Core" a été appliquée pour les calculs Moller-Plesset et CCSD(T) ce qui implique que les électrons situés dans les couches de cœur sont exclus dans l'estimation de l'énergie de corrélation. Si aucune précision n'est donnée, les énergies que nous présenterons dans nos discussions seront données au niveau de théorie CCSD(T)/6-311G(d,p)//MP2/6-31G(d,p). Enfin, aucune correction BSSE n'a été effectuée dans ce travail.

Le système acétone + OH est un système doublet à couche ouverte (41 électrons). Il est à noter qu'il est plus délicat techniquement d'effectuer l'étude d'un système à couche ouverte que l'étude d'un système à couche fermée. Les premières tentatives d'exploration de la SEP de ce système ont été réalisées en DFT (BLYP et B3LYP principalement). Les problèmes fréquents de mauvaises fonctions d'onde et de convergence sur l'énergie nous ont obligés à utiliser une autre méthode pour les calculs d'optimisation de géométrie (MP2).

4.3.2 Voies d'abstraction et d'addition [22]

La surface d'énergie potentielle a été explorée afin de déterminer les chemins de réaction possibles et en particulier une voie d'abstraction d'un hydrogène de l'acétone par le radical hydroxyle et une voie d'addition du radical OH sur le carbone de la fonction carbonyle de l'acétone. Sur le chemin de réaction de ces deux voies, nous avons caractérisé des complexes OH...acétone précurseurs des états de transition correspondants.

Le profil énergétique en CCSD(T)/6-311G(d,p)//MP2/6-31G(d,p) est donné Figure 26.

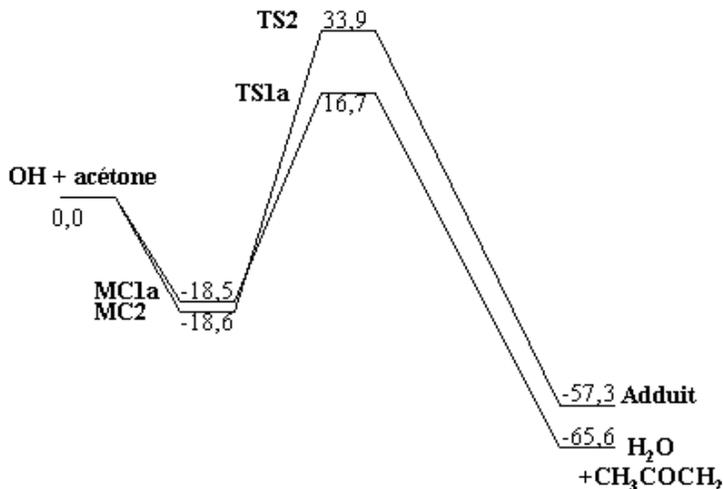


Figure 26 : Profil énergétique des voies d'abstraction et d'addition
Energies (kJ/mol) CCSD(T)/6-311G(d,p)//MP2/6-31G(d,p). Avec correction ZPE.

Les énergies relatives (en kJ/mol) des points stationnaires se trouvant sur la voie d'abstraction et la voie d'addition sont reportées dans le Tableau 6.

	<i>PMP2</i>	<i>PMP4 (SDTQ)</i>	<i>CCSD(T)</i>
OH+Acétone	0,0 (0,0)	0,0 (0,0)	0,0 (0,0)
MC1a	-25,7 (-34,7)	-25,4 (-34,4)	-18,5 (-27,5)
TS1a	11,7 (17,1)	15,0 (20,5)	16,7 (22,2)
MC2	-18,9 (-26,3)	-18,7 (-26,1)	-18,6 (-26,0)
TS2	27,2 (15,5)	28,4 (16,7)	33,9 (22,2)
Adduit	-53,1 (-72,3)	-50,2 (-69,4)	-57,3 (-76,5)
Acétonyle+H ₂ O	-80,3 (-81,1)	-66,9 (-67,7)	-65,6 (-66,5)

Tableau 6 : Energies relatives des points stationnaires se trouvant sur la voie d'abstraction et la voie d'addition
Les énergies sont données en kJ/mol. La valeur entre les parenthèses n'inclut pas le ZPE. Les énergies sont calculées sur une géométrie MP2/6-31G(d,p)

Abstraction :

Nos investigations théoriques ont révélé un premier chemin de réaction correspondant à l'abstraction d'un hydrogène de l'acétone par le radical OH, et le mécanisme peut être vu par les équations suivantes :



(TS : "Transition State" et MC : "Molecular Complex")

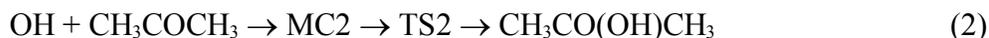
où MC1a et TS1a désigne respectivement un complexe moléculaire stabilisé par liaisons hydrogènes et l'état de transition d'abstraction. Les géométries des points stationnaires de la voie d'abstraction (1a) sont reportées en Annexe 1 (Figure A.1 et Tableau A.1). Le complexe MC1a a été caractérisé comme un minimum local sur la surface d'énergie potentielle et il possède une énergie de stabilisation de 18,5 kJ/mol, par rapport aux réactifs (acétone + OH). Dans ce complexe, les deux partenaires s'orientent de telle façon à former un cycle à six atomes entre le radical OH et les atomes H (1), C(2), C(1), et O(1) de l'acétone. Les calculs prédisent une structure pratiquement plane entre le radical OH et le plan C(2)C(1)C(3) de l'acétone. Dans un travail précédent au nôtre, Aloisio et Francisco [66] avaient caractérisé le même complexe en utilisant la méthode de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Leur meilleur niveau de calcul [B3LYP/6-31++G(3df,3pd)] donne une

énergie de stabilisation, pour ce complexe, de 19,3 kJ/mol.

La structure du TS1a ressemble étroitement au complexe MC1a. L'état de transition est pratiquement "préformé" par l'intermédiaire du complexe stabilisé par liaisons hydrogènes. La barrière est de 16,7 kJ/mol au-dessus des réactifs. Traditionnellement, les réactions impliquant un transfert d'un hydrogène, telle que la voie (1a), sont considérées comme étant une voie directe avec une simple barrière et un état de transition. Il y a de plus en plus d'informations, à partir d'études théoriques [67] [68] par exemple, pour dire que la cinétique peut être influencé par la formation de complexes moléculaires [69].

Addition :

Dans nos calculs théoriques, l'addition sur l'atome de carbone de la fonction C=O de l'acétone se produit à travers la formation d'un complexe moléculaire MC2, et d'un état de transition TS2 pour mener à la formation d'un radical adduit (α -hydroxyl-i-propoxyle) suivant la réaction :



Les géométries des points stationnaires de la voie d'addition (2) sont reportées en Annexe 2 (Figure A.2 et Tableau A.2).

Le radical OH [O(2)H(7)] approche du site C(1) de l'acétone presque perpendiculairement par rapport au plan des carbones de l'acétone C(2)C(1)C(3) (l'angle dièdre O(2)C(1)C(2)C(3) est estimé à $-99,5^\circ$). Comme dans le cas du complexe d'abstraction MC1a, des liaisons hydrogènes intermoléculaires sont formées, dans le complexe MC2, entre l'atome d'hydrogène H(7) du radical OH et l'atome d'oxygène O(1) de l'acétone (H(7)-O(1) = 2,012 Å) et entre l'atome d'oxygène O(2) du radical OH et l'atome d'hydrogène H(5) de l'acétone (H(5)-O(2) = 2,749 Å). L'énergie de stabilisation du complexe MC2 a été estimée à 18,6 kJ/mol par rapport à l'énergie des réactifs. Ce complexe est aussi stable que le complexe d'abstraction (18,5 kJ/mol).

Dans la structure du TS2, le radical OH approche de l'atome C(1) de l'acétone toujours presque perpendiculairement (O(2)C(1)C(2)C(3) = $-107,0^\circ$) et le radical OH forme avec les atomes C(1) et O(1) de l'acétone un cycle de quatre atomes. La distance O(2)C(1) est estimée à 1,836 Å dans l'état de transition. Cette longueur de liaison est très proche de celle calculée par Soto et Page [70] au niveau de théorie CASSCF(3,3)/DZP (O(2)C(1) = 1,834 Å) dans leur étude concernant l'exploration de la surface d'énergie potentielle pour l'addition du radical OH sur l'atome de carbone du formaldéhyde. La hauteur de barrière calculée pour l'addition du radical OH sur l'acétone est estimée à 33,9 kJ/mol ce qui est cohérent avec la barrière de 29,2 kJ/mol prédite par Soto et Page [70] au niveau de théorie MRCI/DZP pour l'addition du radical OH sur le formaldéhyde.

Nous tenons à préciser, de plus, que l'addition du radical OH sur l'oxygène de la fonction carbonyle de l'acétone est très endothermique (171,0 kJ/mol) et n'intervient pas dans les conditions de température ambiante [70].

Discussion :

Comme nous l'avons vu précédemment, la dépendance en température de la constante de vitesse globale mesurée expérimentalement a été décrite par Wollenhaupt *et al.* [62] par une double exponentielle :

$$k(202-395K) = (8,8 \pm 3,6) \cdot 10^{-12} \exp[(-11,0 \pm 1,4 \text{ kJ/mol})/RT] \\ + (1,7 \pm 0,9) \cdot 10^{-14} \exp[(3,5 \pm 0,9 \text{ kJ/mol})/RT] \text{ (cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}\text{)}$$

Ils attribuent le premier terme à l'abstraction directe de l'atome d'hydrogène et le second à l'addition du radical OH. **La barrière corrigée du ZPE calculée dans notre travail en CCSD(T), pour la voie d'abstraction (16,7 kJ/mol), est d'environ 6 kJ/mol plus grande que l'énergie d'activation expérimentale (11 kJ/mol), ce qui est en accord raisonnable, dans les incertitudes des calculs théoriques.** Par contre, la haute barrière calculée pour la voie d'addition du radical OH sur la fonction carbonyle de l'acétone (33,9 kJ/mol) est clairement incompatible avec l'énergie d'activation expérimentale négative (-3,5 kJ/mol). Cela nous mène à dire que l'hypothèse expérimentale d'une voie d'addition-élimination rapide à température ambiante [62] [63] est incohérente avec nos résultats théoriques. Le résultat expérimental de Wollenhaupt *et al.* [63] donnant une grande quantité de radical méthyle, nous avons cherché un mécanisme ne passant pas par la formation de l'adduit. Il n'était pas déraisonnable de penser, par exemple, à l'existence d'un mécanisme concerté pour la réaction acétone + OH → Produits menant directement au radical méthyle via un processus possédant une basse énergie d'activation.

Concernant la voie d'abstraction (1a), nos résultats théoriques sont en accord raisonnable avec les résultats expérimentaux. L'hypothèse d'une voie d'addition (2) est incompatible avec nos résultats (révélant une barrière très importante par rapport à la voie d'abstraction (1a)). Toujours dans le but d'expliquer le comportement non-Arrhénius et de réconcilier l'expérience avec la théorie, nous avons orienté nos travaux afin d'essayer de caractériser une autre voie vers la formation du radical méthyle.

4.4 Résultats expérimentaux et théoriques de Vanderberk *et al.* et résultats expérimentaux de Tyndall *et al.* (2002)

Entre temps, une étude expérimentale et théorique paraissait dans la littérature (Vanderberk *et al.* [71]).

Partie expérimentale :

Les auteurs ont étudié la voie d'addition (2) en détectant, dans le temps, l'acide acétique. Ils observent un rapport de branchement ($k_{\text{formation acide acétique}}/k_{\text{globale}}$) égal à 0,05 ($T=290$ K) pour la voie de formation de cet acide carboxylique, suggérant que cette voie est négligeable.

Partie théorique :

Les auteurs ont exploré la surface d'énergie potentielle du système acétone + OH au niveau CCSD(T)/6-311++G(2d,2p)//B3LYP/6-311G(d,p). Ils ont caractérisé trois voies de réaction :

- une voie directe d'addition (sans complexe précurseur de l'état de transition) du radical OH sur le carbone de la fonction carbonyle de l'acétone (typiquement sur le carbone C_1 représenté Figure 27).

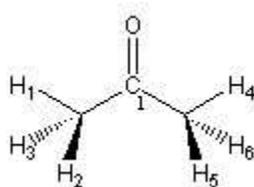
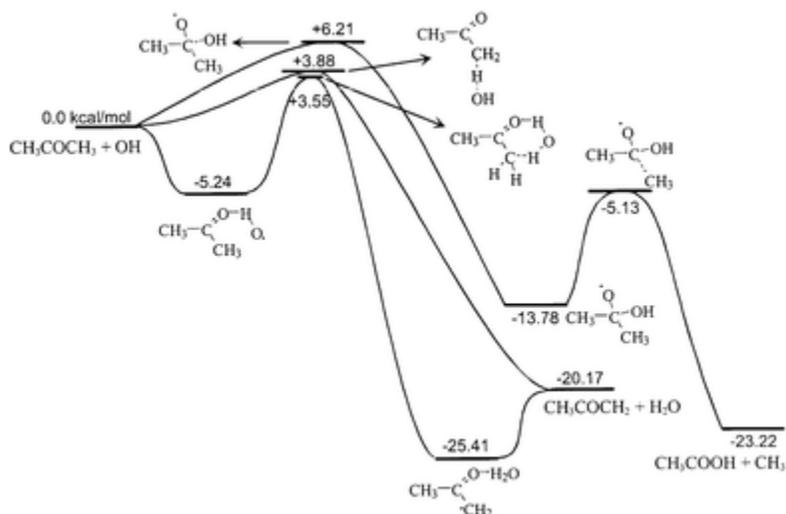


Figure 27 : Molécule d'acétone

- une voie directe d'abstraction (sans complexe précurseur de l'état de transition) d'un hydrogène de l'acétone en dehors du plan des carbones de l'acétone (typiquement l'hydrogène H₂ ou H₃ ou H₅ ou H₆ représentés Figure 27).

- une voie indirecte d'abstraction (passant par un complexe situé avant l'état de transition) de l'hydrogène se trouvant dans le plan des carbones de l'acétone (typiquement l'hydrogène H₁ ou H₄ représentés Figure 27).

Vanderberk *et al.* obtiennent donc le profil énergétique suivant (Figure 28) :



**Figure 28 : Profil énergétique obtenu par Vanderberk *et al.*
Les énergies sont données en kcal/mol**

Voie d'addition :

Concernant la voie d'addition, ces auteurs ont calculé une barrière relativement importante de 26,0 kJ/mol.

Les auteurs n'ont pas effectué les calculs des différents chemins de réaction (IRC) de part et d'autre des états de transition. Ils n'ont pas non plus mis en évidence la présence du complexe MC2. Il faut souligner que la détermination de la géométrie de ce complexe est très délicate, et ne peut pas se faire, pour le moment, par une simple optimisation de géométrie. La surface d'énergie potentielle est très certainement, relativement plate à cet endroit, et nous avons dû pousser à son terme le calcul du chemin de réaction afin d'accéder à la géométrie de ce complexe moléculaire.

Voies d'abstraction :

La barrière calculée (14,8 kJ/mol) concernant la voie d'abstraction dans le plan (1a) est en bon accord avec notre résultat (16,7 kJ/mol). La voie d'abstraction hors du plan (1b) présente, quant à elle, une barrière très voisine de 16,2 kJ/mol.

Par contre, les auteurs n'ont pas caractérisé de complexe précurseur sur la voie d'abstraction (1b) en dehors du plan.

Nouvelle étude expérimentale :

Une étude complémentaire de Tyndall *et al.* [72] montrait la même année, que la quantité d'acide acétique formé lors de la réaction est inférieure à 10 %, suggérant aussi une seule et unique voie de réaction sur la gamme de température allant de 251 K à 296 K.

4.5 Résultats théoriques de Masgrau *et al.* (2002)

Masgrau *et al.* [73] ont été les premiers à effectuer des calculs de constantes de vitesse au niveau VTST incluant une correction d'effet tunnel sur le système Acétone + OH → Produits (sur une large gamme de température allant de 150 K à 1500 K). La surface d'énergie potentielle a été explorée au niveau CBS-RAD//B3LYP/6-31G(d). Ils ont caractérisé trois voies de réaction (deux voies d'abstraction (1a) et (1b) et une voie d'addition (2)).

Ils déduisent de leurs calculs que la constante de vitesse globale de la réaction dépend des deux voies d'abstraction et que la contribution de la voie d'addition est négligeable.

Leurs résultats sont en accord avec ceux de Vanderberk *et al.* [71] puisqu'ils ont également montré qu'il peut exister deux voies d'abstraction (1a) et (1b) et une voie d'addition (2), cette dernière étant moins favorable.

Ces trois nouvelles études confirmaient nos premiers calculs en montrant que la voie d'addition-élimination était plutôt négligeable. A cette époque, il apparaissait donc une contradiction mécanistique entre les diverses études expérimentales. C'est cette contradiction qui nous a conduit à poursuivre l'étude théorique par une exploration de la SEP plus approfondie.

4.6 Extension de l'étude théorique [23]

Comme nous l'avons vu précédemment, les résultats expérimentaux obtenus sur les produits de réaction [22] [63] [71] [72] sont contradictoires. D'une part, Wollenhaupt et Crowley [63] donnaient un rapport de branchement ($k_{\text{addition/élimination}}/k_{\text{globale}}$) de 0,5 (à $T=297$ K) concernant la production en radical méthyle et Vasvari *et al.* reportaient 0,5 ($k_{\text{abstraction}}/k_{\text{globale}}$) (à $T=298$ K) concernant la production en radical acétonyle. Ces deux rapports de branchement pouvaient être raisonnablement considérés comme complémentaires, à température ambiante : la formation du radical méthyle était reliée à la voie d'addition-élimination et la formation du radical acétonyle était reliée, quant à elle, à la voie d'abstraction. D'autre part, Vanderberk *et al.* [71] observaient expérimentalement une toute petite quantité en acide acétique (5 % à $T=290$ K) et concluaient que la voie d'abstraction était largement majoritaire. Tyndall *et al.* [72] émettaient la même conclusion (sur une gamme de température allant de 251 K à 296 K). Enfin, Masgrau *et al.* [73] ont montré, par leurs calculs théoriques, que la constante de vitesse dépend des deux voies d'abstraction (1a) et (1b) et que la contribution de la voie d'addition (2) est négligeable.

Afin d'essayer de mieux comprendre le mécanisme (notamment les voies réactionnelles menant au radical méthyle) de cette réaction et d'apporter de nouvelles données théoriques, nous avons continué l'exploration de la surface d'énergie potentielle. Ce travail est exposé dans ce qui suit.

4.6.1 Voies d'abstraction d'un hydrogène de l'acétone

Nous présentons dans ce paragraphe un complément sur la voie d'abstraction d'un hydrogène (du paragraphe 4.3).

L'abstraction d'un hydrogène de l'acétone par le radical OH a été caractérisée comme un mécanisme complexe. En effet, il n'y a aucune indication, à partir de nos calculs, pour dire que ces voies de réaction se déroulent de façon directe et qu'elles sont caractérisées par une simple barrière entre les réactifs et les produits. Deux mécanismes complexes ont été établis :



et



Les détails de ces deux mécanisme sont discutés dans les sections suivantes :

Géométries :

Les géométries optimisées impliquées dans la réaction d'abstraction (réactifs, produits, états de transition, et les complexes moléculaires) sont présentées dans l'Annexe 1 (Figure A.1, Tableau A.1). Deux structures possibles d'états de transition décrivent le transfert de l'atome d'hydrogène de l'acétone, impliquant soit une abstraction d'un atome d'hydrogène dans le plan des carbones de l'acétone (pour les atomes H(1) et H(4)), TS1a (décrit au paragraphe 4.3) soit une abstraction d'un atome d'hydrogène en dehors du plan des carbones de l'acétone (pour les atomes H(2), H(3), H(5) et H(6)), TS1b.

Le radical OH [O(2)H(7)] approche du site H(1) ou H(4) de l'acétone de façon presque parallèle par rapport au plan des carbones de l'acétone C(2)C(1)C(3) pour TS1a, alors que pour TS1b, le radical hydroxyle s'approche de l'atome d'hydrogène (H(2) ou H(3) ou H(5) ou H(6)) en dehors du plan des carbones de l'acétone C(2)C(1)C(3). Les deux géométries des états de transition contiennent chacun une liaison hydrogène intermoléculaire. Plus explicitement, dans le TS1a, les deux partenaires s'orientent de façon à former un cycle à six atomes entre le radical OH et les atomes H(1), C(2), C(1), et O(1) de l'acétone (la liaison hydrogène H(7)-O(1) est estimée à 2,117 Å). TS1b implique aussi une liaison hydrogène O(2)-H(5) (estimée à 2,666 Å). Les paramètres structuraux (Annexe 1, Tableau A.1) ne dépendent que très légèrement de la base d'orbitales atomiques utilisée (6-31G(d,p) ou 6-31++G(d,p)). L'application de fonctions diffuses tend à rendre la structure de l'état de transition légèrement plus proche de la structure des réactifs.

Contrairement aux résultats de Vanderberk *et al.* [71], nos calculs IRC en MP2/6-31G(d,p) ont révélé que le chemin d'énergie minimum connecte chacun des deux états de transition TS1a et TS1b à des complexes moléculaires. En effet, TS1a et TS1b sont connectés à un complexe HO...acétone (respectivement, MC1a et MC1b), du côté des réactifs, et à un complexe H₂O...Acétonyle (respectivement, MC4a et MC4b) du côté des produits.

Le profil de réaction, complété par la voie d'abstraction (1b) est donné sur la Figure 29. et les énergies reportées ont été calculées en CCSD(T)/6-311G(d,p)//MP2/6-31G(d,p).

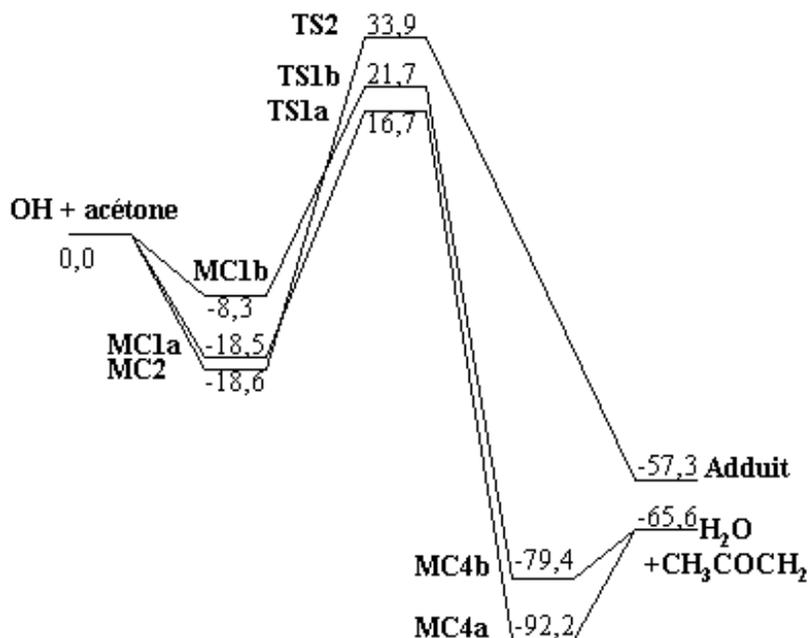


Figure 29 : Profil énergétique des deux voies d'abstraction et de la voie d'addition Energies (kJ/mol) CCSD(T)/6-311G(d,p)//MP2/6-31G(d,p). Avec correction ZPE.

La structure du complexe moléculaire MC1a préfigure bien la géométrie de l'état de transition TS1a. Le radical OH se trouve dans les deux structures presque dans le plan des carbones de l'acétone où la différence caractéristique est la création d'une nouvelle liaison O(2)-H(1), plus courte dans l'état de transition que dans le complexe (1,240 Å comparé à 2,535 Å). Nos résultats, concernant le complexe MC1a sont en accord avec ceux de Aloisio et Francisco [66] (paragraphe 4.3). La structure du complexe MC1a a été confirmée par Vanderberk *et al.* [71]. Aloisio et Francisco [66] ont montré un effet de base significatif sur la liaison O(2)-H(1) en cours de formation, dans leur calcul HF-DFT (B3LYP). Un comportement similaire a été observé dans nos calculs MP2 : la distance O(2)-H(1) a été estimée à 2,535 Å en utilisant la base 6-31G(d,p) et à 2,863 Å en utilisant la base 6-31++G(d,p) sur le complexe MC1a. Nous constatons que l'introduction d'orbitales diffuses dans la base d'orbitales atomiques, rend les distances plus longues pour les deux méthodes DFT et MP2. Une des conséquences supplémentaires est que l'utilisation de fonctions diffuses casse la symétrie C_s dans nos optimisations de géométrie (les angles dièdres pour H(1)C(2)C(1)O(1) et H(4)C(3)C(1)O(1) passent de 0° à -8°).

De la même manière, la structure du complexe MC1b ressemble à la structure du TS1b. Les complexes MC1a et MC1b sont significativement différents l'un de l'autre dans leur orientation et dans la localisation de leur liaison hydrogène intermoléculaire.

Les produits des voies d'abstraction (le radical acétonyle et une molécule d'eau) sont issus des complexes moléculaires MC4a et MC4b. Dans ces deux complexes (situés entre l'état de transition et les produits), la molécule d'eau occupe une position similaire à celle du radical OH dans les complexes MC1a et MC1b. Les deux complexes MC4a et MC4b présentent chacun deux liaisons hydrogènes : O(1)-H(7) (1,928 Å) et O(2)-H(2) (2,355 Å) dans le complexe MC4a, et O(2)-H(3) (2,445 Å) et O(2)-H(5) (2,582 Å) dans le complexe MC4b. MC4a correspond au complexe H₂O...Acétonyle de Vanderberk *et al.* [71].

Energies :

Nous reportons dans le Tableau 7, les énergies (en kJ/mol) des points stationnaires des voies d'abstraction. Les énergies sont données par rapport aux réactifs (acétone + OH).

	<i>PMP2</i> <i>géom1</i>	<i>PMP2</i> <i>géom2</i>	<i>PMP4</i> <i>(SDTQ)</i> <i>géom1</i>	<i>PMP4</i> <i>(SDTQ)</i> <i>géom2</i>	<i>CCSD(T)</i> <i>géom1</i>	<i>CCSD(T)</i> <i>geom2</i>
OH+Acétone	0,0 (0,0)	0,0 (0,0)	0,0 (0,0)	0,0 (0,0)	0,0 (0,0)	0,0 (0,0)
MC1a	-25,7 (-34,7)	-22,2 (-29,7)	-25,4 (-34,4)	-22,2 (-29,7)	-18,5 (-27,5)	-20,9 (-28,4)
MC1b	-8,4 (-11,3)		-8,5 (-11,4)		-8,3 (-11,3)	
TS1a	11,7 (17,1)	18,4 (23,8)	15,0 (20,5)	22,6 (28,0)	16,7 (22,2)	21,3 (26,8)
TS1b	17,5 (21,4)		20,1 (24,0)		21,7 (25,6)	
MC4a	-109,5 (-119,9)		-94,4 (-104,8)		-92,2 (-102,6)	
MC4b	-95,6 (-100,2)		-81,1 (-85,7)		-79,4 (-84,0)	
Acétonyle+H ₂ O	-80,3 (-81,1)	-85,7 (-85,3)	-66,9 (-67,7)	-69,8 (-69,4)	-65,6 (-66,5)	-69,0 (-68,6)

Tableau 7 : Energies relatives des points stationnaires se trouvant sur les deux voies d'abstraction.

La valeur entre parenthèses n'inclut pas le ZPE. Les énergies sont calculées sur une géométrie MP2/6-31G(d,p) (géom1) et sur une géométrie MP2/6-31++G(d,p) (géom2). Valeurs en kJ/mol.

Nos calculs PMP4 et CCSD(T) sont très cohérents. Par exemple, les barrières pour TS1a diffèrent seulement de 1,7 kJ/mol et l'enthalpie de réaction à 0 K, pour la voie (1a), est estimée à -70 kJ/mol, en employant ces deux méthodes de calculs. De façon similaire, l'énergie de stabilisation des complexes MC4a et MC4b sont en très bon accord.

L'énergie de stabilisation du complexe MC1a (18,5 kJ/mol) est en accord avec les résultats d'Aloisio et Francisco (19,3 kJ/mol) [66] et les résultats de Vanderberk *et al.* (21,9 kJ/mol) [71]. La comparaison de ces résultats montre que l'utilisation de larges bases d'orbitales atomiques, en particulier des bases incluant des fonctions diffuses, doivent être faites, pour mieux décrire la structure et l'énergie des complexes moléculaires (Tableau 7). Or, l'introduction de ces fonctions diffuses rend

les calculs beaucoup plus lourds (il est à noter que l'utilisation de fonctions diffuses ne change en rien, dans notre cas, à l'ordre relatif des différentes barrières).

TS1a est connecté aux produits de réaction par l'intermédiaire du complexe MC4a qui est plus stable de 26,6 kJ/mol que les produits. Présentant une notable stabilité, le complexe MC4a est formé pendant la réaction acétone + OH, mais les deux partenaires se séparent pour former les produits de réaction car une énergie importante est libérée.

Discussion :

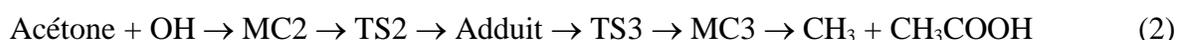
Vanderberk *et al.* [71] ont présenté deux voies de réaction d'abstraction dans leur travail théorique : une voie directe d'abstraction et une voie indirecte sur laquelle se trouve deux complexes moléculaires (dont le complexe MC4a que nous avons présenté ci-dessus). La voie indirecte correspond à notre voie d'abstraction (1a), que nous avons exposée ci-dessus. Concernant la voie directe de Vanderberk *et al.* [71], nous n'avons pas caractérisé une telle voie en explorant la SEP. Quoiqu'il en soit, nous avons déterminé un second mécanisme complexe passant par la formation d'un intermédiaire MC1b entre les réactifs (acétone + OH) et l'état de transition TS1b (voie 1b). Il n'y a pas beaucoup d'informations disponibles dans le travail de Vanderberk *et al.* [71] (concernant les géométries des points stationnaires), mais nous pouvons penser que leur état de transition correspond à notre état de transition TS1b. Notre calcul du chemin de réaction (IRC) a confirmé que le complexe MC1b est lié au TS1b. La barrière du TS1b est plus haute de 5 kJ/mol par rapport à la barrière du TS1a, et le complexe MC1b a une énergie de stabilisation plus faible de 10,2 kJ/mol par rapport au complexe MC1a. **Ces deux facteurs indiquent que le mécanisme d'abstraction légèrement prédominant est la voie (1a) (voir paragraphe 4.6.4 sur le rôle des complexes).**

Les informations expérimentales étaient controversées. Il était évident que davantage de travaux expérimentaux (sur une gamme de température plus large), étaient nécessaires avant qu'un schéma cinétique soit mis au point. Cependant, aucun désaccord n'était à noter concernant la constante de vitesse globale. Expérimentalement, un comportement non-Arrhénius avait été constaté, avec une dépendance négative à basse température. Mais du point de vue théorique, cette dépendance en température ne pouvait pas être attribuée à un changement de mécanisme en faveur d'une voie d'addition (2), d'après la hauteur de la barrière que nous avons obtenue théoriquement.

4.6.2 Voie concurrente de l'abstraction et formant le radical méthyle : mécanisme d'addition-élimination ?

Théoriquement, l'étape d'addition (paragraphe 4.3) peut être suivie par une étape d'élimination formant le radical méthyle (le radical méthyle ayant été détecté expérimentalement).

Nous avons caractérisé, sur la SEP du système Acétone + OH, un tel chemin d'addition-élimination, mais sans obtenir les caractéristiques observées expérimentalement, à savoir, celles d'un processus rapide à basse et moyenne température. Une fois encore, des complexes intermoléculaires jouent un rôle dans le mécanisme de la réaction. Deux complexes ont été identifiés par calculs IRC et ils sont connectés aux réactifs, états de transition, et aux produits comme présenté ci-dessous :



L'adduit correspond au radical α -hydroxyl-i-propoxyle.

Géométries :

Dans l'étape d'addition, le radical adduit (α -hydroxyl-i-propoxyle) est formé (discuté au paragraphe 4.3.2). **L'étape suivante est la décomposition de cet adduit par rupture β -C-C caractérisé par le TS3. Avant les produits (radical méthyle et acide acétique), se trouve le complexe MC3 sur la surface d'énergie potentielle.**

Energies :

Les énergies relatives aux étapes d'addition et d'élimination sont reportées dans le Tableau 8 et le profil d'énergie potentielle (en CCSD(T)/6-311G(d,p)//MP2/6-31G(d,p)) est donné Figure 30.

	<i>PMP2</i> <i>geom1</i>	<i>PMP2</i> <i>geom2</i>	<i>PMP4</i> (<i>SDTQ</i>) <i>geom1</i>	<i>PMP4</i> (<i>SDTQ</i>) <i>geom2</i>	<i>CCSD(T)</i> <i>geom1</i>	<i>CCSD(T)</i> <i>geom2</i>
OH+Acétone	0,0 (0,0)	0,0 (0,0)	0,0 (0,0)	0,0 (0,0)	0,0 (0,0)	0,0 (0,0)
MC2	-18,9 (-26,3)		-18,7 (-26,1)		-18,6 (-26,0)	
TS2	27,2 (15,5)	25,9 (13,8)	28,4 (16,7)	27,2 (15,0)	33,9 (22,2)	31,4 (19,2)
Adduit	-53,1 (-72,3)	-51,4 (-70,6)	-50,2 (-69,4)	-49,7 (-69,0)	-57,3 (-76,5)	-58,1 (-77,3)
TS3	-30,7 (-43,9)		-20,4 (-33,5)		-17,6 (-30,7)	
MC3	-119,4 (-121,4)		-106,9 (-108,9)		-102,2 (-104,3)	
CH ₃ COOH+CH ₃	-116,0 (-114,3)		-103,3 (-101,6)		-99,0 (-97,1)	

Tableau 8 : Energies relatives des points stationnaires de la voie d'addition-élimination. La valeur entre parenthèses n'inclut pas le ZPE. Les énergies sont calculées sur une géométrie MP2/6-31G(d,p) (geom1) et sur une géométrie MP2/6-31++G(d,p) (geom2). Valeurs en kJ/mol.

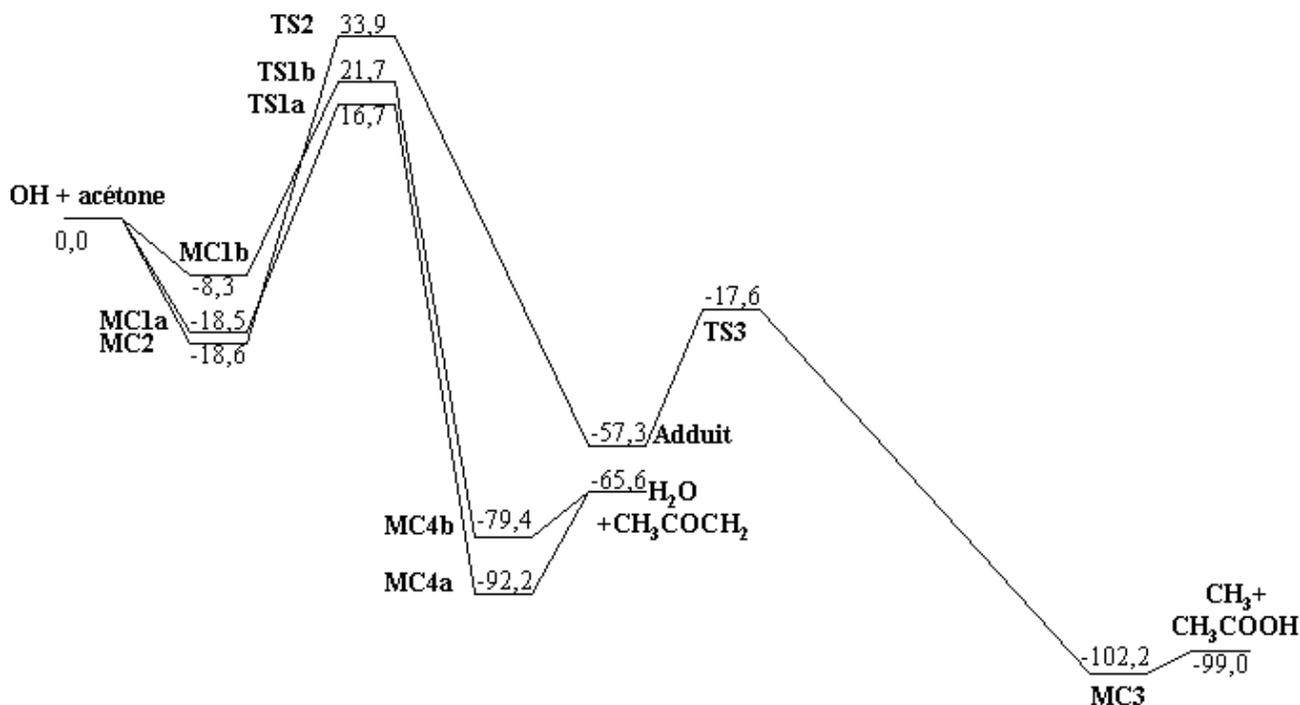


Figure 30 : Profil énergétique des deux voies d'abstraction et de la voie d'addition-élimination Energies (kJ/mol) CCSD(T)/6-311G(d,p)//MP2/6-31G(d,p). Avec correction ZPE.

Le résultat principal est que l'étape d'addition est l'étape limitante pour la formation du radical méthyle. En effet, la barrière d'addition (TS2) est estimée à 33,9 kJ/mol par rapport aux réactifs, au niveau CCSD(T)/6-311G(d,p)//MP2/6-31G(d,p), contre -17,6 kJ/mol pour l'étape d'élimination. Les résultats PMP2 et PMP4(SDTQ) (avec une base 6-311G(d,p)) sont cohérents : la barrière est estimée à 27,2 kJ/mol et à 28,4 kJ/mol par rapport aux réactifs.

La hauteur de la barrière d'élimination est en accord avec celle reportée par Vanderberk *et al.* [71] (-21,4 kJ/mol par rapport aux réactifs) au niveau CCSD(T)//HF-DFT(B3LYP).

Discussion :

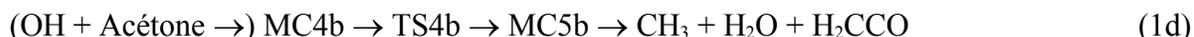
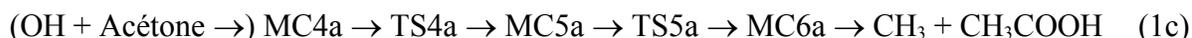
Vanderberk *et al.* [71] ont effectué des calculs de constantes de vitesse par la théorie de l'état de transition, afin d'estimer la constante de vitesse de l'étape d'addition. Les auteurs arrivent à la conclusion que la voie d'addition est négligeable dans la réaction du radical OH avec l'acétone. Nos résultats énergétiques *ab initio* [22] [23] suggèrent la même conclusion. Nous avons caractérisé **une hauteur de barrière pour l'étape d'addition qui est significativement plus haute que pour l'étape d'abstraction (TS1a)** au trois niveaux de théorie [PMP2, PMP4(SDTQ), et CCSD(T)] en utilisant différentes bases d'orbitales atomiques. Il est à noter, quoi qu'il en soit, que nos barrières d'addition

calculées sont probablement un tout petit peu moins précises que les barrières d'abstraction. Une des sources systématiques d'erreur est la contamination de spin qui est plus importante pour les états de transition d'addition (en UHF, $\langle S^2 \rangle = 0,90$) que pour les états de transition d'abstraction (en UHF, $\langle S^2 \rangle = 0,78$). Ceci implique que la méthode CCSD(T) est probablement plus adéquate, pour la détermination des voies d'addition, que la méthode Moller-Plesset couplée à la technique de projection de spin (PMP2, PMP4), qui fournit des barrières d'énergie plus basses. De plus la correction ZPE sur la barrière d'addition correspond à environ 50 % de l'énergie électronique et peut apporter une erreur substantielle. Des observations similaires ont été données par Alvarez-Idaboy *et al.* dans leur étude théorique sur le système OH + formaldéhyde [74].

Dans ce qui suit, nous avons tenté de déterminer si d'autres mécanismes plus favorables pouvaient conduire à la formation du radical méthyle. Pour cela, nous avons continué à explorer la surface d'énergie potentielle.

4.6.3 Voies concurrentes de la voie d'abstraction et formant le radical méthyle : mécanismes d'abstraction-élimination impliquant des complexes intermoléculaires ?

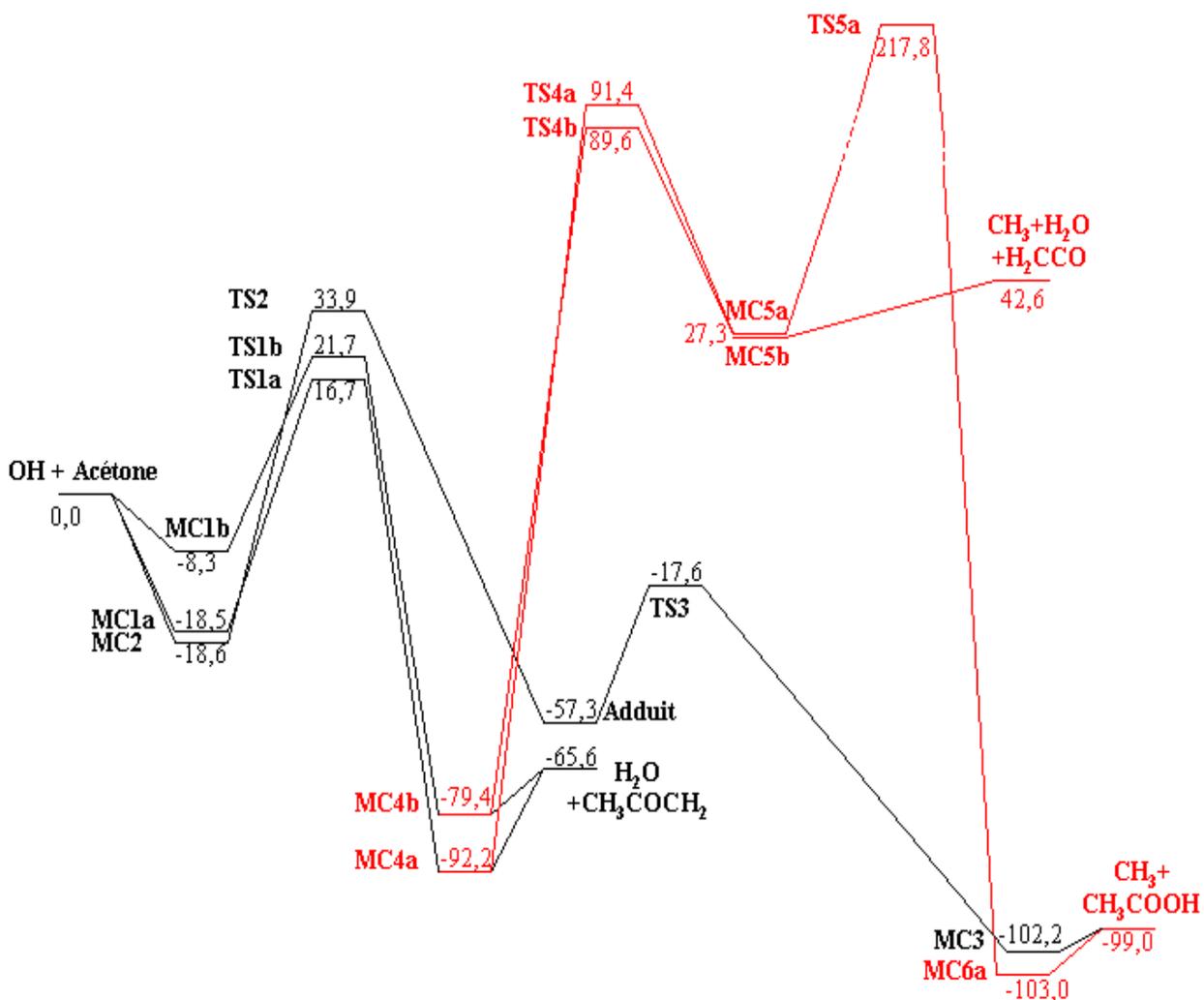
Deux nouveaux chemins de réaction, en deux étapes chacun, ayant comme point de départ les complexes d'abstraction acétonyle...H₂O (MC4a et MC4b), et débutant par l'élimination d'un groupement méthyle, ont été déterminés et confirmés par des calculs IRC et sont représentés par le schéma suivant :



avec MC5a/b : complexes H₂O...H₂CCO...CH₃

et TS4a/b : états de transition d'élimination du radical méthyle

Ces deux mécanismes ont été déterminés sur la SEP et passent par de grandes barrières d'énergie potentielle. Par conséquent, ils peuvent être considérés comme étant encore moins important par rapport à la voie d'addition-élimination que nous avons discutée ci-avant. Ainsi, ces résultats seront décrit brièvement. Les structures moléculaires et les paramètres géométriques sont reportés en Annexe 3 (Figure A.3, Tableau A.3). Le profil d'énergie potentielle est présenté Figure 31, et les énergies sont données dans le Tableau 9.



**Figure 31 : Profil énergétique des deux voies d'abstraction (1a) et (1b), et des voies vers la formation du radical méthyle.
Energies (kJ/mol) CCSD(T)/6-311G(d,p)//MP2/6-31G(d,p). Avec correction ZPE.**

Dans ces deux mécanismes, l'étape initiale : $MC4a/b \rightarrow TS4a/b \rightarrow MC5a/b$ peut être décrite comme une décomposition unimoléculaire du radical acétonyle assistée par la molécule d'eau (formée dans l'étape d'abstraction de la réaction acétone + OH). Pendant cette étape, les liaisons hydrogènes entre la molécule d'eau et le fragment organique sont préservées, ce qui réduit probablement les barrières pour TS4a et TS4b. Dans ce cas, quoi qu'il en soit, les barrières restent excessivement hautes (environ 90 kJ/mol par rapport aux réactifs). Les complexes MC5a et MC5b ($H_2O \dots H_2CCO \dots CH_3$) ont été identifiés comme minima sur la SEP.

En fait, cette partie de la surface d'énergie potentielle révèle que la réaction acétone + OH peut mener au radical CH₃ sans qu'il y ait formation d'acide acétique :



L'existence de cette réaction (1d), si elle avait été rapide, aurait pu réconcilier les expériences dans lesquelles l'acide acétique a été détecté en faible quantité [71] [72] avec celle où le radical méthyle a été détecté en grande quantité [63]. Cette réaction faisant intervenir de hautes barrières, ce nouveau mécanisme ne peut pas jouer un rôle dans la réaction acétone + OH.

Cependant, la dernière étape du mécanisme (1c) : MC5a → TS5a → MC6a → CH₃ + CH₃COOH correspond à l'addition de la molécule d'eau sur la molécule CH₂CO. Ce mécanisme concerté passe par une grande barrière de 217,8 kJ/mol, ce qui implique que cette voie est défavorisée.

	<i>PMP2</i>	<i>PMP4 (SDTQ)</i>	<i>CCSD(T)</i>
OH + Acétone	0,0 (0,0)	0,0 (0,0)	0,0 (0,0)
MC4a	-109,5 (-119,9)	-94,4 (-104,8)	-92,2 (-102,6)
MC4b	-95,6 (-100,2)	-81,1 (-85,7)	-79,4 (-84,0)
TS4a	71,6 (72,4)	83,3 (84,1)	91,4 (92,2)
TS4b	69,6 (70,3)	82,0 (82,7)	89,6 (90,3)
MC5a	8,6 (26,9)	18,7 (37,0)	27,3 (45,6)
MC5b	7,4 (25,2)	17,8 (35,6)	27,3 (45,1)
TS5a	187,3 (206,9)	198,4 (218,0)	217,8 (237,4)
MC6a	-110,0 (-122,6)	-112,8 (-110,2)	-103,0 (-105,6)
CH ₃ COOH+CH ₃	-116,0 (-114,3)	-103,3 (-101,6)	-99,0 (-97,1)
CH ₃ + H ₂ CCO + H ₂ O	23,7 (50,3)	34,1 (60,7)	42,6 (69,2)

Tableau 9 : Energies relatives des points stationnaires se trouvant sur la voie vers la formation du radical méthyle.

La valeur entre les parenthèses n'inclut pas le ZPE. Les énergies sont calculées sur une géométrie MP2/6-31G(d,p). Valeurs en kJ/mol

La formation du radical méthyle, avec ou sans le coproduit acide acétique, en passant par la voie d'abstraction et les complexes intermoléculaires n'est pas favorable.

4.6.4 Caractérisation et rôle des complexes intermoléculaires

Nous notons que pour les complexes liés par liaisons hydrogènes, ou plus généralement les complexes de Van der Waals, un peu plus d'attention leur est portée à cause de leur importance atmosphérique [75] [76] et à cause du rôle fondamental que les complexes jouent dans la cinétique [77] et la dynamique [78] des processus élémentaires.

Neuf complexes moléculaires ont été caractérisés dans notre étude et nous les avons présentés ci-avant. Ces nombreux complexes montrent l'importance des interactions à longues distances (et plus spécifiquement des liaisons hydrogènes) sur la surface d'énergie potentielle du système OH + acétone. Ces complexes sont formés entre les réactifs (OH + acétone : MC1a, MC1b et MC2), entre les intermédiaires (Acétonyle + H₂O : MC4a et MC4b; CH₂CO + CH₃ + H₂O : MC5a et MC5b) et entre les produits (CH₃ + CH₃COOH : MC3 et MC6a). Tous ces complexes sont de types radicalaires, et la plupart d'entre eux a comme partenaire soit le radical OH soit la molécule d'eau. Ils peuvent être classifiés comme système "conventionnel" [79] [80]. Ils présentent des similarités, en particulier avec OH...HNO₃ [81] [82] et HO_x...H₂O [75]. Au moins une liaison hydrogène se trouve dans chaque complexe étudié et elle est mise en évidence, expérimentalement, par l'apparition, dans un spectre IR, d'un nouveau mouvement intermoléculaire (dû à une perturbation par rapport au système initial). Dans le Tableau 10 sont reportées le déplacement des fréquences pour les vibrations d'élongation de OH et de H₂O se trouvant dans les complexes, les fréquences de certaines vibrations intermoléculaires, avec leur intensité IR calculée, les distances des plus petites liaisons hydrogènes, et les énergies de stabilisation (par rapport aux fragments isolés). L'attribution des vibrations intermoléculaires dans le Tableau 10 est basée sur l'analyse des modes normaux, et elle a été effectuée à l'aide du programme de visualisation MOLDEN [83]. Toutes les valeurs des fréquences de vibration sont reportées dans le Tableau A.4 (en Annexe 3). La discussion ci-dessous porte sur plusieurs sous-groupes de complexes.

Les tendances prévisibles sont clairement vues dans le Tableau 10 concernant les complexes OH...acétone (MC1a, MC1b et MC2) : plus la liaison hydrogène est petite, plus la fréquence intermoléculaire et le déplacement IR de l'élongation OH sont grands. On constate que le déplacement IR dépend beaucoup de la nature des liaisons hydrogènes mises en jeu. Le déplacement IR est petit si le groupement OH est H-accepteur (le complexe MC1b : $\Delta\nu_{\text{O-H}} = -5 \text{ cm}^{-1}$). Ce déplacement est plus grand si le groupement OH est H-donneur (MC2 : $\Delta\nu_{\text{O-H}} = -74 \text{ cm}^{-1}$) et une plus large perturbation a lieu quand : le groupe OH est à la fois H-donneur et H-accepteur lorsqu'il y a deux liaisons hydrogènes (MC1a : $\Delta\nu_{\text{O-H}} = -136 \text{ cm}^{-1}$). Le complexe OH...acétone contenant le plus de liaisons hydrogènes fortes est le complexe MC1a. Comme ce complexe possède de grands déplacements IR et de fortes vibrations intermoléculaires, il serait peut être possible de le détecter par des expériences. Comme nous l'avons mentionné ci-avant, Aloisio et Francisco [66] ont caractérisé le complexe MC1a dans leur étude en HF-

DFT(B3LYP) sur des complexes stabilisés par liaisons hydrogènes avec des radicaux OH et HO₂ et des groupements carbonyles. Les valeurs des fréquences de vibration harmoniques intermoléculaires reportées par ces auteurs pour le complexe MC1a sont similaires à celles que nous avons déterminées au niveau MP2, mais nous ne sommes pas d'accord avec certaines attributions de leur modes normaux. C'est notamment le cas avec la plus grande fréquence intermoléculaire qu'Aloisio et Francisco ont interprétée comme une vibration d'élongation et que nous pensons être un mode de pliage (bending). Il est à noter, quoi qu'il en soit, que les fréquences et les intensités calculées sont en accord : $\nu_{O...H} = 618 \text{ cm}^{-1}$ (83,6 km.mol⁻¹ [66]) et $\nu_{O...H} = 534 \text{ cm}^{-1}$ (136,1 km.mol⁻¹ dans notre travail).

Les complexes H₂O...acétonyle, MC4a et MC4b, présentent des ressemblances proches avec leurs complexes respectifs OH...acétone, MC1a et MC1b, qui ont déjà été discutés en détail. En effet, le Tableau 10 montre les mêmes tendances entre les vibrations intermoléculaires et les déplacements IR présentés. Concernant le complexe MC4a, la fréquence symétrique d'élongation du groupement H₂O correspond à un déplacement IR de 132 cm⁻¹ par rapport à la fréquence d'élongation d'une molécule d'eau isolée. Le déplacement est seulement de 6 cm⁻¹ pour le complexe MC4b où la molécule d'eau sert seulement de H-accepteur d'un des atomes d'hydrogènes de l'acétone.

Dans ce qui suit, nous exposons brièvement comment la formation de complexes intermoléculaires peut affecter la cinétique et le mécanisme de la réaction d'abstraction d'un hydrogène de l'acétone par le radical OH. Nous rappelons qu'aucune voie directe (sans complexe) n'a été caractérisée dans nos études théoriques. Si l'on prend l'exemple de la voie (1a), le complexe MC1a préforme l'état de transition TS1a, ces deux derniers comportant un cycle à six atomes. Ainsi, il est raisonnable de penser que le complexe aide à la progression de la réaction.

Par ailleurs, il apparaît que les complexes formés accroissent l'effet tunnel pour la voie d'abstraction. Cela a été reporté dans des travaux récents [74] [84] [85] [86], comme par exemple, Yu et Nymann [86] qui ont effectué l'étude de la réaction entre le radical OH et la molécule HCl. Les auteurs ont montré que la liaison hydrogène du complexe intermoléculaire accroît l'effet tunnel. Des résultats théoriques de la littérature (sur des réactions entre le radical OH et des aldéhydes) [74] [85] nous suggèrent que l'effet tunnel pourrait être significatif dans notre cas (pour la réaction d'abstraction entre le radical OH et l'acétone). Ainsi, un comportement non-Arrhénius pourrait être prédit à basse température pour la réaction acétone + OH.

Complex	$\Delta\nu_{O-H}^b$	$\nu_{O...H}^c$	$R_{O...H}^d$	D_0^e
MC1a	$O-H$: -136	O(1)-H(7)-O(2) bend : 534 (136.1) H(7)-O(1) stretch : 167 (4.6)	H(7)...O(1) : 1.933	-18.5
MC1b	$O-H$: -5	intermolecular torsion : 167 (8.4) ^f H(2)-O(2) stretch : 91 (10.2)	H(2)...O(2) : 2.636	-8.3
MC2	$O-H$: -74	H(7)-O(1) stretch : 162 (5.3)	H(7)...O(1) : 2.012	-18.6
MC3		intermolecular torsion : 209 (2.8) ^f H(1)-O(2) stretch : 83 (0.1)	H(1)...O(2) : 2.582	-3.2 ^g
MC4a	$HO-H$: -132 ⁱ	intermolecular torsion : 665 (238.8) H(7)-O(1) stretch : 166 (7.9)	H(7)...O(1) : 1.928	-26.6 ^h
MC4b	$HO-H$: -6 ⁱ	intermolecular torsion : 152 (21.6) ^f H(3)-O(2) stretch : 97 (49.9)	H(3)...O(2) : 2.445	-13.8 ^h
MC5a	$HO-H$: -10 ⁱ	intermolecular torsion : 292 (0.1) H(4)-O(1) stretch : 59 (0.6)	H(4)...O(1) : 2.889	-15.3 ^j
MC5b	$HO-H$: -12 ⁱ	intermolecular torsion : 279 (31.1) H(3)-O(2) stretch : 108 (4.0)	H(3)...O(2) : 2.370	-15.3 ^j
MC6a		intermolecular torsion : 232 (3.2) H(4)-O(1) stretch : 88 (0.8)	H(4)...O(1) : 2.504	-4 ^g

Tableau 10 : Comparaison des liaisons hydrogènes se trouvant dans les complexes caractérisés sur la SEP ^a

^a : fréquences de vibration harmoniques données en cm⁻¹ et distances en Å. (MP2/6-31G(d,p), les fréquences ont été ajustées par un facteur 0,95) ; ^b : différence entre la fréquence d'élongation désignée dans le complexe et dans le monomère isolé (OH ou H₂O) ; ^c : fréquence de la vibration intermoléculaire ayant la plus grande énergie et le mode d'élongation associé avec la plus courte liaison hydrogène. Les intensités IR sont données entre parenthèses en km.mol⁻¹ ; ^d : distance de la plus courte liaison hydrogène en Å ; ^e : énergie de stabilisation du complexe MC1a, MC1b et MC2 en kJ/mol par rapport à OH + acétone si rien n'est spécifié (CCSDT(T)/6-311G(d,p) correction ZPE incluse) ; ^f : avec la contribution du mode de rotation interne du méthyle ; ^g : relatif à l'acide acétique et au radical méthyle (MC3 et MC6a) ; ^h : relatif à l'acétonyle et la molécule d'eau (MC4a et MC4b) ; ⁱ : élongation symétrique H-O-H ; ^j : relatif à CH₃ + H₂CCO + H₂O (MC5a et MC5b)

De nombreux complexes de Van der Waals stabilisés par liaisons hydrogènes (MC1a/b, MC2, MC3, MC4a/b, MC5a/b et MC6a) sont présents sur la surface d'énergie potentielle (du système Acétone + OH), ils peuvent être le point de départ d'autres voies réactionnelles.

Remarque sur la caractérisation de certains complexes sur la SEP : dans certains cas, nous avons eu du mal à caractériser par une simple optimisation, la géométrie de certains complexes stabilisés à longue distance par ponts hydrogènes. En effet, à certains endroits de la SEP, nous avons des régions plates et des déplacements quadratiques importants font plonger l'algorithme d'optimisation dans des minima plus profonds et moins plats.

Par exemple, nous n'avons pas pu obtenir le complexe (MC2) par une simple optimisation de géométrie. Ce complexe ne peut être obtenu qu'en poussant à son terme le calcul du chemin de réaction (IRC) vers les réactifs et cela à partir de l'état de transition d'addition (TS2). Par optimisation directe, l'algorithme plonge dans un minimum correspondant au complexe (MC1a). Ce problème a déjà été rencontré par des théoriciens effectuant des calculs sur le même système moléculaire. Par exemple dans leurs travaux, Yamada *et al.* [87] ne présentent pas le complexe MC2 dans leur profil énergétique suite à l'exploration de la surface d'énergie potentielle.

A ce stade de l'étude du système Acétone + OH, en 2003, la théorie prédit [22] [23] [71] [73] que la voie d'abstraction est la voie la plus favorable pour la réaction acétone + OH, et surtout que l'addition est caractérisée par une barrière importante. La barrière théorique d'abstraction a été estimée à environ 17 kJ/mol, mais il est difficile de réconcilier l'expérience et la théorie concernant la dépendance négative en température pour la réaction globale à basse température. Le radical méthyle a été observé en grande quantité comme produit de réaction [63], mais d'un autre côté, l'acide acétique (supposé comme co-produit du radical méthyle) a été détecté en quantité plus faible [71] [72]. Nous avons identifié beaucoup de complexes moléculaires sur la surface d'énergie potentielle qui pourraient faire l'objet de mesures expérimentales.

4.6.5 Voies concurrentes de la voie d'abstraction : mécanismes réactionnels à partir des complexes MC1a, MC1b et MC2

Nous avons vu que la voie d'abstraction est en accord avec les résultats expérimentaux à une température supérieure à 300 K. Par contre la voie d'addition-élimination et les voies vers la formation du radical méthyle à partir des complexes MC4a et MC4b ne sont pas favorables.

Nous avons continué à explorer la surface d'énergie potentielle afin de comprendre le mécanisme de cette réaction atmosphérique que nous détaillons dans les paragraphes suivants. En d'autres termes, nous avons essayé de relier les complexes précurseurs des états de transition (1a), (1b) et (2) à une voie de réaction vers la formation du radical méthyle.

Nous avons déjà vu que la présence de complexes sur la surface d'énergie potentielle (MC4a et MC4b) pouvaient ouvrir de nouvelles voies de réaction. Il ne paraît pas déraisonnable de penser que la présence des complexes MC1a/b, et MC2 peut ouvrir de nouvelles voies de réaction nous menant :

- aux produits de réaction : acide acétique et radical méthyle
- à l'adduit : il serait alors facile d'obtenir le radical méthyle par l'intermédiaire du TS3 (état de transition d'élimination du radical méthyle à partir de l'adduit).

Nous avons donc cherché les états de transition de voies de réaction à partir :

- du complexe MC1a (complexe précurseur du TS1a)
- du complexe MC1b (complexe précurseur du TS1b)
- du complexe MC2 (complexe précurseur du TS2)

A partir de ces trois complexes, aucun état de transition, menant à de nouvelles voies réactionnelles, n'a été caractérisé. L'élongation de la liaison C-CH₃ pour l'élimination du radical méthyle (vers la formation de OH + CH₃CO + CH₃), présente un comportement asymptotique sur la SEP.

Par exemple, à partir du complexe MC1a, nous avons étiré l'un et l'autre des deux groupements CH₃ afin de caractériser des états de transition correspondant à la cassure de la liaison C(1)-C(2) et de la liaison C(1)-C(3) de l'acétone (Figure 32).

Nous présentons Figure 33, le profil d'énergie potentielle correspondant à l'élongation de la liaison C(1)-C(3) du complexe MC1a (Figure 33).

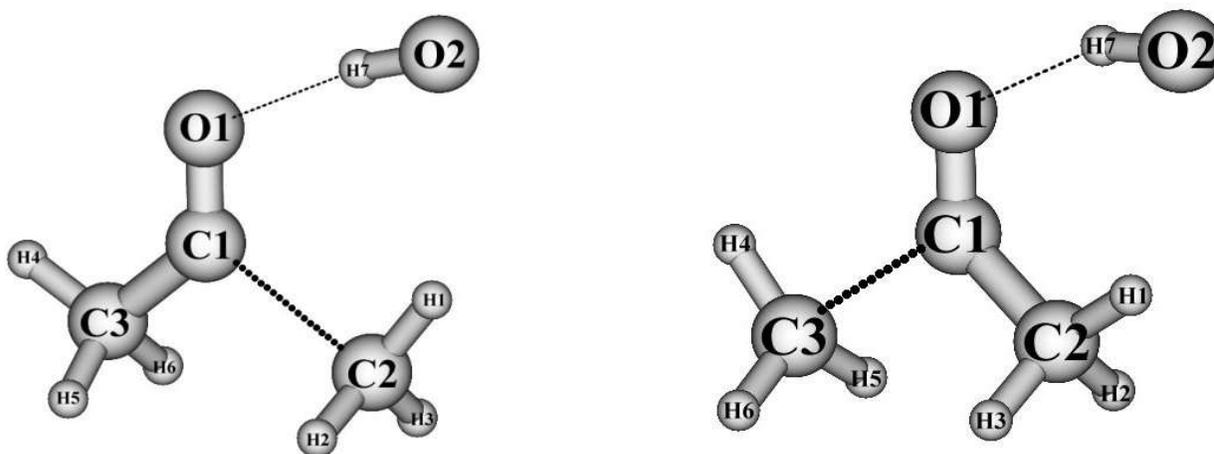


Figure 32 : Elongation de la liaison C(1)-C(2) et C(1)-C(3) à partir du complexe MC1a

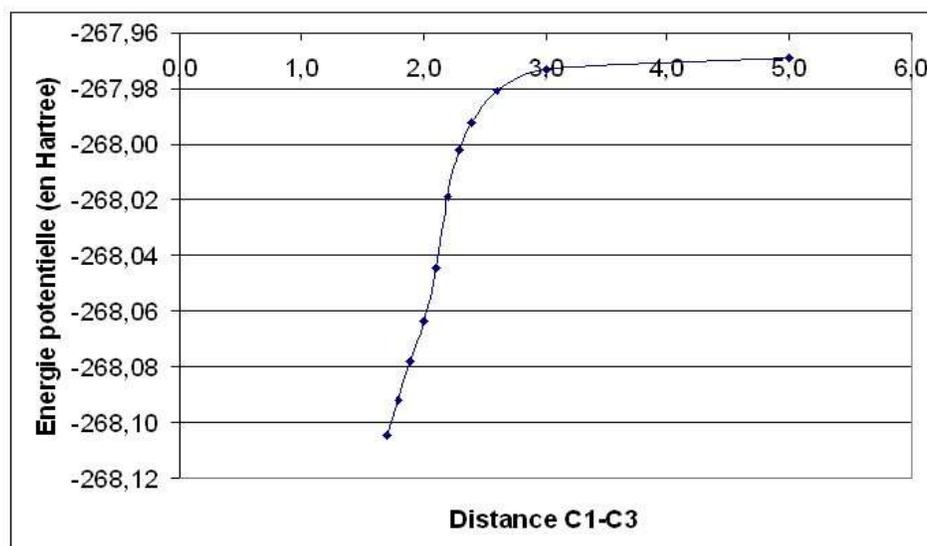


Figure 33 : Profil d'énergie potentielle pour l'élongation de la liaison C(1)-C(3) à partir du complexe MC1a.
(Energie UMP2/6-31G(d,p) en Hartree et distance en Angström)

La différence d'énergie entre le complexe MC1a et le haut de l'asymptote a été estimée à environ 390 kJ/mol en UMP2 6-31G(d,p), pour les deux élongations C(1)-C(2) et C(1)-C(3), ce qui écarte cette voie (un même comportement asymptotique a été constaté pour les élongations C-CH₃ à partir des complexes MC1b et MC2).

La formation du radical méthyle, par l'intermédiaire des complexes MC1a/b et MC2 est très défavorable.

4.6.6 Addition concertée de la molécule d'eau sur le radical acétonyle

En partant du complexes MC4b issus de la voie d'abstraction (1b) (complexe entre le radical acétonyle et molécule d'eau), nous avons cherché :

- un chemin pouvant conduire à la voie de formation du radical méthyle, via la formation d'un adduit $\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})_2\text{CH}_2$ (cet intermédiaire ainsi formé, pourrait mener par la suite du radical adduit $\text{CH}_3\text{CO}(\text{OH})\text{CH}_3$ (vu précédemment) par un réarrangement intramoléculaire) (1e)
- et un chemin menant directement à l'adduit $\text{CH}_3\text{CO}(\text{OH})\text{CH}_3$ (1f)



Si la formation de l'adduit $\text{CH}_3\text{CO}(\text{OH})\text{CH}_3$ peut se faire facilement par une autre voie que la voie d'addition (2), alors la production de radical méthyle pourrait se produire via l'état de transition TS3, à partir de l'adduit $\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})_2\text{CH}_2$ (comme vu précédemment).

Nous avons exploré la surface d'énergie potentielle et nous avons caractérisé une voie vers la formation de l'adduit $\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})_2\text{CH}_2$ (1e) et une nouvelle voie vers la formation de l'adduit $\text{CH}_3\text{CO}(\text{OH})\text{CH}_3$ (1f) (Figure 34).

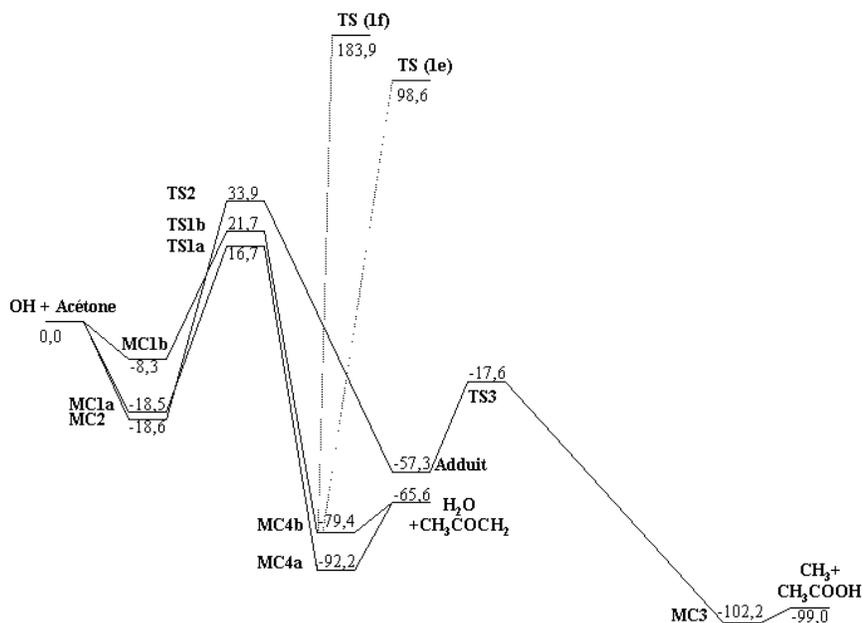


Figure 34 : Profil énergétique des deux voies (1e) et (1f)
Energies (kJ/mol) CCSD(T)/6-311G(d,p)//MP2/6-31G(d,p). Avec correction ZPE.

1) Addition de la molécule d'eau sur la fonction carbonyle de l'acétonyle (1e)

Nous présentons Figure 35 la géométrie de l'état de transition d'addition de la molécule d'eau sur la fonction carbonyle du radical acétonyle.

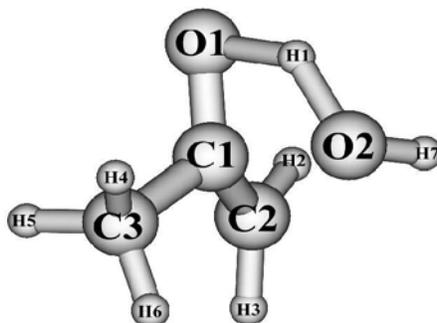


Figure 35 : Géométrie de l'état de transition d'addition de la molécule d'eau sur la fonction carbonyle de l'acétonyle

La géométrie MP2/6-31G(d,p) de cet état de transition est reportée en Annexe 4 (Tableau A5) et les énergies sont présentées dans le Tableau 11.

Il s'agit ici d'un état de transition concerté. Pour arriver à l'intermédiaire $\text{CH}_3(\text{OH})_2\text{CH}_2$, il y a simultanément dans l'état de transition, cassure de la liaison O(2)-H(1) et création des liaisons C(1)-O(2) et O(1)-H(1) menant à la forme "tautomère" de l'adduit $\text{CH}_3\text{CO}(\text{OH})\text{CH}_3$. L'énergie électronique d'activation (corrigée du ZPE) mise en jeu dans cette réaction élémentaire est de 98,6 kJ/mol en CCSD (T)/6-311G(d,p).

La barrière d'énergie est très élevée, impliquant que ce processus n'est pas favorable. Ce n'est donc pas une voie favorable à la formation du radical méthyle.

2) Addition concertée de la molécule d'eau sur la liaison C(1)-C(2) de l'acétonyle (1f)

Toujours dans le but de trouver une voie vers la formation du radical méthyle via la formation de l'adduit, nous avons caractérisé un état de transition d'addition (Figure 36) de la molécule d'eau sur la liaison C-C de l'acétonyle.

La géométrie MP2/6-31G(d,p) de l'état de transition est reportée en Annexe 4 (Tableau A5).

Les énergies sont présentées dans le Tableau 11.

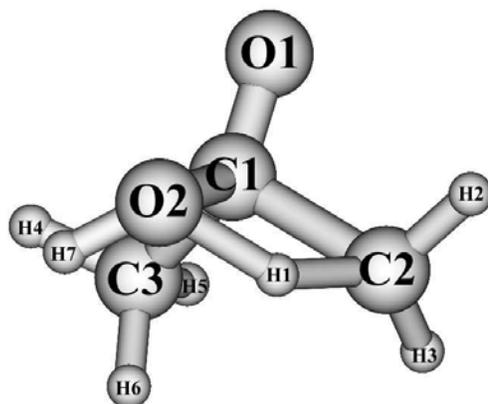


Figure 36 : Géométrie de l'état de transition d'addition de la molécule d'eau sur la fonction C-C de l'acétonyle

Il s'agit d'un état de transition concerté. Il y a simultanément cassure de la liaison O(2)-H(1) et création des liaisons O(2)-C(1) et C(2)-H(1).

La barrière d'énergie (corrigée du ZPE) mise en jeu dans cette réaction élémentaire est de 183,9 kJ/mol au niveau CCSD(T)/6-311G(d,p). L'énergie de cet état de transition est très élevée, impliquant que ce processus n'est pas favorable et la production de radical méthyle ne peut se faire par cette voie.

	<i>PMP2</i>	<i>PMP4</i>	<i>CCSD(T)</i>
TS d'addition de la molécule d'eau sur la fonction carbonyle de l'acétonyle (1e)	79,3 (80,7)	94,1 (95,6)	98,6 (100,0)
TS d'addition de la molécule d'eau sur la fonction C-C de l'acétonyle (1f)	164,0 (164,9)	176,1 (177,0)	183,9 (184,8)

Tableau 11 : Energies relatives des états de transition d'addition de la molécule d'eau sur la fonction carbonyle ou la liaison C-C de l'acétonyle par rapport aux réactifs (acétone + OH) pris à l'infini l'un de l'autre. La valeur entre parenthèses n'inclut pas le ZPE. Les énergies sont calculées sur une géométrie MP2/6-31G(d,p). Valeurs en kJ/mol.

4.6.7 Mécanisme concerté entre le radical OH et l'acétone

Afin de caractériser un autre mécanisme vers la formation du radical méthyle et de trouver une explication au comportement non-Arrhénius déterminé par les expérimentateurs, nous avons cherché un état de transition concerté où, dans le même acte élémentaire, il y aurait cassure de la liaison C(1)-C(2) de l'acétone (Figure 37) et création de la liaison C(1)-(O2) formant le radical méthyle et l'acide acétique directement.

Pour ce faire nous avons effectué de nombreuses relaxations sous contraintes pour différentes valeurs des distances gelées C(1)-O(2) et C(1)-C(2), afin de partir d'une bonne géométrie pour une recherche d'état de transition. Cette recherche a été effectuée en MP2/6-31G(d,p) et en BLYP/6-31G(d,p).

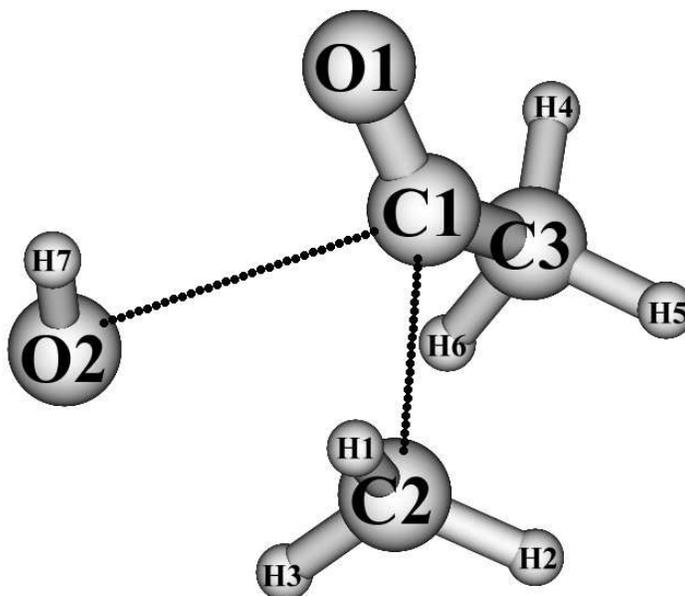


Figure 37 : Recherche d'un état de transition concerté entre la molécule acétone et le radical OH

Après environ un an d'essais, en parallèle d'autres recherches, aucun état de transition n'a été caractérisé ici.

4.6.8 Voie énolique

Nous avons identifié deux voies d'énolisation (1g) et (1h), dont une est assistée par le radical hydroxyle :



Les énergies sont reportées dans le Tableau 12, et les paramètres structuraux sont donnés en Annexe 5 (Tableau A.6). Le profil énergétique est donné Figure 38.

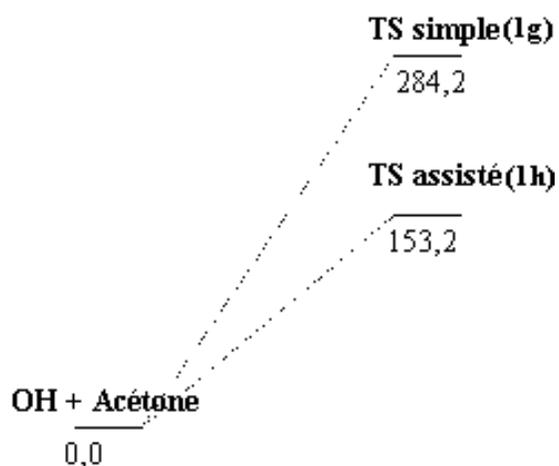


Figure 38 : Profil énergétique des deux voies d'énolisation

Energies (kJ/mol) CCSD(T)/6-311G(d,p)//MP2/6-31G(d,p). Avec correction ZPE.

Enolisation simple (1g) : Il s'agit ici d'un mécanisme intramoléculaire à quatre centres. Il y a simultanément cassure de la liaison C(2)-H(1) et création de la liaison O(1)-H(1) et de la double liaison C(2)-C(1).

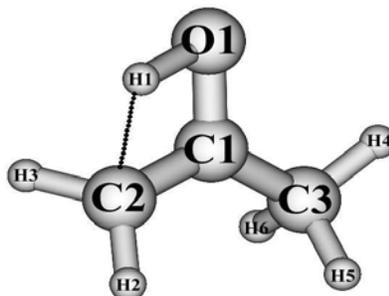


Figure 39 : Etat de transition intramoléculaire d'énolisation à partir de l'acétone

L'énergie potentielle (corrigée du ZPE) mise en jeu dans cette réaction élémentaire est de 284,2 kJ/mol.

La barrière est très élevée, impliquant que ce processus n'est pas favorable, comme nous pouvons nous y attendre en phase gazeuse.

Nous avons pensé que la présence du radical OH à proximité de la molécule d'acétone pouvait assister ce processus d'énolisation et pouvait mener à la formation de l'énol et du radical OH via la formation d'un état de transition concerté. Nous présentons cette voie de réaction dans le paragraphe suivant.

Enolisation assistée par le radical OH (1h) : Il s'agit ici d'un mécanisme concerté à six centres. Il y a simultanément cassure des liaisons C(2)-H(1) et O(2)-H(7) et formation des liaisons O(2)-H(1), O(1)-H(7) et d'une double liaison C(2)-C(1).

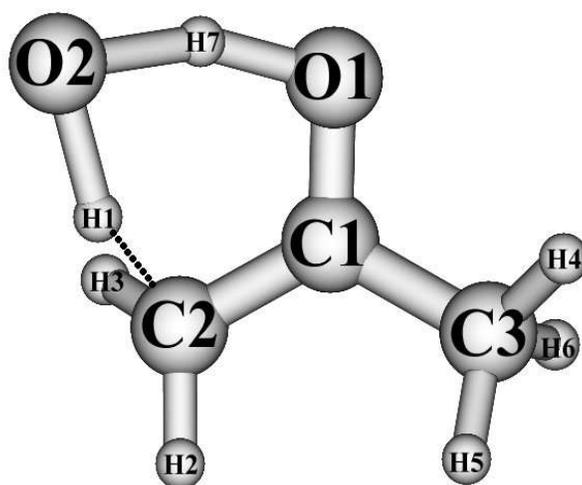


Figure 40 : Etat de transition concerté menant à l'énol et au radical OH à partir de l'acétone et du radical OH

La barrière corrigée du ZPE mise en jeu dans cette réaction élémentaire est de 153,2 kJ/mol et elle est plus faible que celle obtenue sans assistance du radical OH.

Il va de soi ici que cette barrière reste très élevée, impliquant que ce processus n'est pas favorable non plus.

	<i>PMP2</i>	<i>PMP4</i>	<i>CCSD(T)</i>
Enolisation simple (1g)	277,6 (291,7)	281,3 (295,5)	284,2 (298,4)
Enolisation assistée par le radical OH (1h)	152,0 (156,9)	156,5 (161,4)	153,2 (158,1)

**Tableau 12 : Energies relatives des états de transition menant à l'énol.
La valeur entre parenthèses n'inclut pas le ZPE. Les énergies sont calculées sur une géométrie MP2/6-31G(d,p). En kJ/mol.**

Le processus d'énolisation sans l'assistance du radical OH (1g) met en jeu une barrière de 284,2 kJ/mol. Dans le processus d'énolisation assisté par le radical OH (1h), cette barrière est de 153,2 kJ/mol. Nous pouvons constater que l'assistance du radical OH permet de diminuer la barrière de 131,0 kJ/mol, ce qui est un effet important mais insuffisant pour rendre la voie favorable. Par contre ces deux voies réactionnelles ne peuvent être prises en compte afin d'expliquer le mécanisme de la réaction acétone + OH, car les deux barrières sont hautes en énergie.

4.7 Résultats expérimentaux de Turpin *et al.*, de Gierczak *et al.*, de Talukdar *et al.*, et de Yamada *et al.* (2003)

Turpin *et al.* [88] ont effectué l'étude de la voie d'abstraction en détectant dans le temps la formation du radical acétonyle à une température de 298 K. Pour cette voie et à cette température, les auteurs obtiennent un rapport de branchement compris entre 0,8 et 1,0 en radical acétonyle.

Gierczak *et al.* [89] ont mesuré la constante de vitesse globale de la réaction acétone + radical OH (199 K < T < 383 K). Ces résultats confirment les résultats de mesure de constante de vitesse Wollenhaupt *et al.*, retrouvent le comportement non-Arrhénius de la constante de vitesse en fonction de la température.

Sur un large domaine de température, Talukdar *et al.* [69] ont mesuré la formation de l'acétonyle ((1a) et (1b)) (de 242 à 350 K) et celle de l'acide acétique (2) (de 237 à 353 K). Leurs résultats montrent que les rapports de branchement sont : < 0,01 pour l'acide acétique et 0,96 pour l'acétonyle. Ils montrent que le comportement non-Arrhénius peut être expliqué en ne considérant que la voie d'abstraction (1), en proposant le modèle cinétique suivant (Figure 41) :

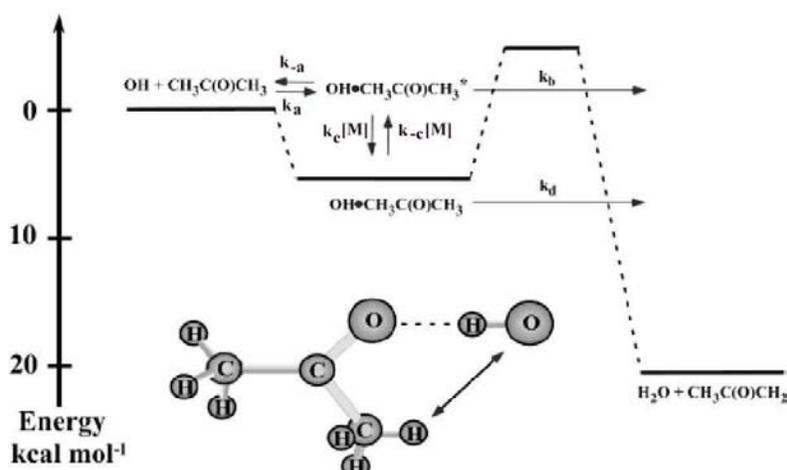


Figure 41 : Mécanisme choisi par Talukdar *et al.* pour modéliser la cinétique de la réaction OH+Acétone et impliquant le complexe pré-réactif MC1a

Ce schéma cinétique prend en compte un intermédiaire excité faiblement lié (MC1a). Ce schéma conduit à une expression théorique de la constante de vitesse globale k_1 [69] :

$$k_1 = k_a \left(\frac{k_b + K_{eq} k_d}{k_{-a} + k_b + K_{eq} k_d} \right)$$

k_a , k_b et k_d sont représentés Figure 41. K_{eq} est la constante d'équilibre entre l'état excité et stabilisé du complexe (k_c/k_{-c}). En utilisant les données de la littérature pour le calcul des différents termes de l'expression ci-dessus, les auteurs obtiennent le graphique suivant (Figure 42) :

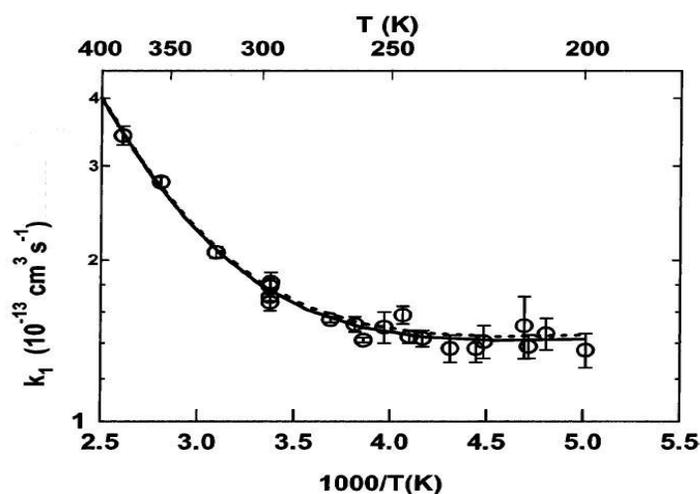


Figure 42 : constante de vitesse en fonction de la température calculée par Talukdar *et al.*

Sur le graphique, la courbe en trait plein représente un ajustement sur les valeurs expérimentales (petits cercles). La courbe en pointillée représente un ajustement sur les valeurs calculées à l'aide de la formule ci-dessus.

Dans ce modèle, c'est la stabilisation de l'intermédiaire à basse température, MC1a caractérisé théoriquement, couplé à un effet tunnel, qui permet de rendre compte de l'écart au comportement arrhénius à basse température.

D'autres expériences, ont été menées par Yamada *et al.* [87] et ils ont déterminé expérimentalement la constante de vitesse globale de la réaction acétone + OH sur une gamme de température allant de 298 K à 832 K. Leurs résultats sont en bon accord avec la littérature. Des calculs *ab initio* ont été effectués en CBS-QB3. La voie d'addition ainsi caractérisée a été déterminée comme négligeable et des calculs théoriques de constantes de vitesse (au niveau VTST) montrent que les produits dominants sont les produits d'abstraction (le radical acétonyle et la molécule d'eau).

Ces résultats sont en accord avec notre travail théorique.

Enfin, Carr *et al.* [90] ont étudié expérimentalement la réaction globale entre la molécule d'acétone et le radical OH. La constante de vitesse globale de cette réaction est estimée à $2,2 \cdot 10^{13}$ $\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ à $T=298$ K, et à une pression de 760 torr.

4.8 Voie vers la formation du méthanol [24]

Comme dit précédemment, Talukdar *et al.* [69] ont mis en évidence expérimentalement que la production d'acide acétique, pour la réaction Acétone + OH → produits, est négligeable entre 237 K et 353 K. Dans leur discussion, les auteurs mentionnent une possible voie exothermique (-33,4 kJ/mol) qui pourrait entrer en compétition dans le mécanisme de la réaction soit,



Dans leurs expériences, la détection du méthanol n'a pas été effectuée, mais les auteurs ont conclu que la formation de méthanol se faisait en toute petite quantité, le rapport de branchement de la voie d'abstraction approchant 1. Ainsi, afin de confirmer les conclusions de Talukdar *et al.* [69], nous avons examiné la voie vers la formation du méthanol.

La formation du méthanol pourrait se dérouler par deux voies de réaction différentes :

- une voie en deux étapes : addition du radical OH sur le carbone de la fonction carbonyle de l'acétone (2) (formant l'adduit, déjà étudié ci-avant), suivi d'une étape d'élimination de la molécule de méthanol.
- une voie directe d'élimination du radical méthyle formant ensuite la molécule de méthanol et le radical acyle (CH₃CO) (3).

Les résultats de travaux théoriques ([22] [23] [71] [24]) écartent le mécanisme en deux étapes. En effet, l'addition du radical OH sur la molécule d'acétone a été caractérisée [22] [23] [71] comme un mécanisme ayant une grande barrière (33,9 kJ/mol), comparée à la barrière d'abstraction (16,7 kJ/mol). **Par conséquent, la formation du méthanol ne peut pas se faire par la voie d'addition-élimination (2).**

Concernant la voie directe, la géométrie optimisée de l'état de transition est donnée Figure 43 et les paramètres géométriques sont donnés en Annexe 6 (Tableau A.7) pour l'état de transition et les produits de réaction (CH₃OH, CH₃CO).

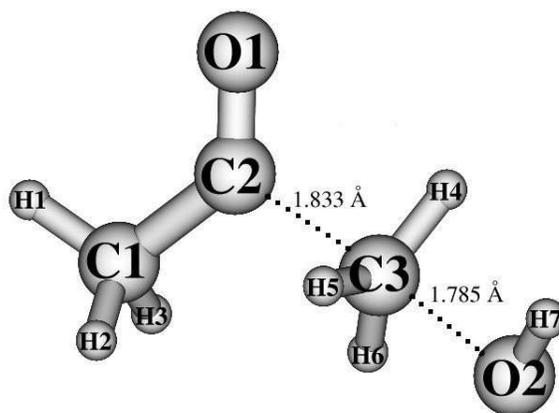


Figure 43 : Géométrie de l'état de transition de la voie vers la formation du méthanol

Les énergies relatives (incluant la correction ZPE) des réactifs, de l'état de transition et des produits sont reportées dans le Tableau 13. Le profil d'énergie potentielle est présenté Figure 44.

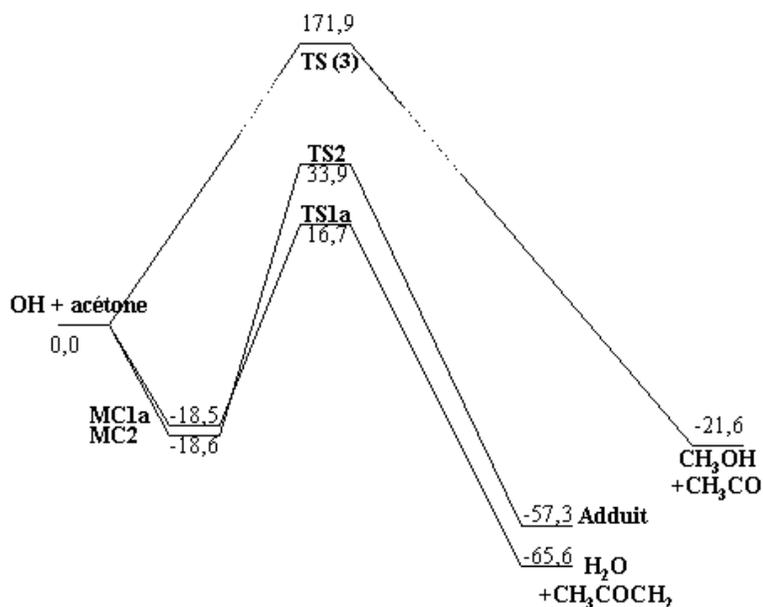


Figure 44 : Profil d'énergie potentielle des voies d'abstraction (1a) et d'addition (2), et de la voie vers la formation du méthanol
Energies CCSD(T)/6-311G(d,p)//MP2/6-31G(d,p). Avec correction ZPE (kJ/mol).

Nous avons observé une large contamination de spin de la fonction UHF ($\langle S^2 \rangle = 0,88$) sur l'état de transition, et par ce fait nous avons reporté les énergies PMP2 et PMP4 pour tous les résultats Moller-Plesset. Les résultats PMP4 et CCSD(T) sont en très bon accord. La réaction a été déterminée comme étant exothermique (-21,6 à -34,0 kJ/mol), ce qui est en accord avec la chaleur de réaction donnée par Talukdar *et al.* [69] (-33,4 kcal/mol). Comme nous pouvons le voir dans le Tableau 13 et Figure 44, l'énergie de l'état de transition est très élevée (171,9 kJ/mol).

Nos résultats montrent que le mécanisme de la formation du méthanol (3) passe par une barrière trop élevée, et cette voie ne peut être envisagée comme une autre voie possible de la réaction acétone + radical OH → Produits, ce qui confirme les prévisions de Talukdar *et al.* [69].

	<i>PMP2</i>	<i>PMP4</i>	<i>CCSD(T)</i>
Réactifs	0.0 (0.0)	0.0 (0.0)	0.0 (0.0)
TS	162.1 (154.1)	164.4 (156.4)	171.9 (163.9)
Produits	-34.0 (-40.8)	-26.6 (-33.5)	-21.6 (-28.5)

Tableau 13 :Energies relatives de l'état de transition et des produits de réaction de la voie de formation du méthanol.

La valeur entre parenthèses n'inclut pas le ZPE. Les énergies sont calculées sur une géométrie MP2/6-31G(d,p). Valeurs en kJ/mol.

4.9 Etat des connaissances sur le mécanisme de la réaction Acétone + radical OH

Nous avons effectué l'étude théorique du mécanisme de la réaction atmosphérique acétone + radical hydroxyle.

Nous avons exploré théoriquement différentes voies de réaction :

- deux voies d'abstraction
- une voie d'addition élimination
- différentes voies à partir des complexes moléculaires se trouvant sur la surface d'énergie potentielle vers la formation du radical méthyle
- deux voies concertées entre le radical acétonyle et une molécule d'eau
- une voie passant par la formation d'un éno
- une voie vers la formation du méthanol

D'un point de vue théorique, la voie qui est de loin la plus favorable (que nous avons déterminée) est la voie d'abstraction d'un hydrogène de l'acétone par le radical hydroxyle. L'énergie électronique d'activation corrigée du ZPE est égale à 16,7 kJ/mol au niveau CCSD(T)/6-311G(d,p)//MP2/6-31G(d,p), et elle est en bon accord avec la valeur expérimentale donnée par Wollenhaupt *et al.* (11 kJ/mol).

D'un point de vue expérimental, le suivi de différents produits de réaction a permis à la communauté des cinéticiens de conclure sur la voie majoritaire de la réaction acétone + OH. En suivant l'acide acétique, Vanderberk *et al.* [71], Tyndall *et al.* [72] et Talukdar *et al.* [69] ont des résultats convergents et le rapport de branchement est estimé respectivement à : 0,05 (à 290 K), < 0,10 (de 251 à 296 K), et < 0,01 (de 242 à 350 K). Ces auteurs et Yamada *et al.* [87] ont montré que la voie d'addition est négligeable. En suivant le radical acétonyle, Turpin *et al.* [88] ont montré que la voie d'abstraction est majoritaire (80 à 100 % de radical acétonyle formé).

En effet, le mécanisme que Wollenhaupt *et al.* [62] et de Vasvari *et al.* [22] avaient supposé pour cette réaction était :

- au-dessus de 270 K : voie d'abstraction majoritaire
- au-dessous de 270 K : une concurrence de la voie d'addition-élimination et de la voie d'abstraction

Comment expliquer les deux résultats contradictoires de Wollenhaupt *et al.* [62] et de Vasvari *et al.* [22] ?

Plus précisément, Wollenhaupt *et al.* [63] ont détecté expérimentalement le radical méthyle (30 % à 233 K et 50 % à 297 K) et pensaient que le coproduit de ce radical est l'acide acétique. Pourtant, l'acide acétique n'a pas été détecté par les autres expérimentateurs ou alors en très faible quantité. Nous pouvions penser que si le coproduit du radical méthyle n'était pas l'acide acétique, alors l'expérience de Wollenhaupt *et al.* [62] restait valable. Nous avons cherché des voies de réaction vers la formation du radical méthyle où le coproduit n'était pas l'acide acétique. Ce sont les voies à partir des complexes moléculaires MC4a et MC4b (respectivement (1c) et (1d)). Nous avons bien caractérisé de telles voies de réaction mais elles présentent de larges barrières d'énergie et ne sont pas favorables. **Wollenhaupt *et al.* [63] ont détecté le radical méthyle de façon indirecte et cette méthode présente peut-être certains inconvénients expérimentaux pour de telles études et pour la détermination de ce rapport de branchement.**

Quant aux résultats expérimentaux de Vasvari *et al.* [22], aucune information disponible ne nous permet à ce jour de rationaliser ce résultat contradictoire, excepté peut-être la présence d'eau dans la réalisation de cette étude. Cet aspect est abordé juste après.

Talukdar *et al.* [69] ont montré que le comportement non-Arrhénius peut être expliqué en ne considérant que la voie d'abstraction (1).

4.10 Effet de l'eau

4.10.1 Etude du mécanisme du système moléculaire Acétone + OH + Eau [25]

L'eau est un composé présent dans l'atmosphère terrestre. Au niveau terrestre, la concentration en eau dans un air saturé est d'environ $5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ et elle décroît rapidement avec l'altitude, mais reste grande dans la troposphère. De manière surprenante, des mesures récentes dans le proche infrarouge ont révélé une grande concentration de dimères d'eau ($6 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$) dans l'atmosphère [91]. Ces résultats ont bien été reproduits par une étude théorique récente [92] qui prédit également que les trimères cycliques d'eau, les tétramères et les pentamères pourraient être observés directement dans la troposphère. Plusieurs travaux, publiés ces dernières années, suggèrent que la réaction chimique en phase gazeuse peut être catalysée par des molécules d'eau et des clusters d'eau [75] [76] [77] [91] [92] [93] [94] [95] [96] [97] [98] [99] [100] [101] [102] [103] [104]. Par exemple, Loerting et Klaus [93] ont montré que pour un composé SO_3 hydraté, la présence des molécules d'eau réduit l'énergie d'activation pour la conversion du SO_3 en H_2SO_4 . Le rôle suggéré des molécules d'eau dans les réactions en phase gazeuse, hormis le grand intérêt théorique, peut être riche de conséquences également en chimie atmosphérique puisque $(\text{H}_2\text{O})_x$ est présent en grande quantité dans l'atmosphère. La molécule d'eau affecte les réactions via les liaisons hydrogènes qu'elle peut créer. Le rôle et l'importance, des complexes intermoléculaires stabilisés par liaisons hydrogènes, sur la cinétique et la dynamique de radicaux libres en phase gazeuse ont un intérêt commun (en recherche fondamentale) pour les expérimentateurs et les théoriciens. Les nouveaux résultats dans ce domaine ont "... changé nos perspectives des mécanismes moléculaires des réactions radical-molécule et de leur impact sur la chimie atmosphérique" [104]. Au vue de ces intérêts en recherche fondamentale (et des possibles implications atmosphériques) en cinétique, nous avons examiné l'effet de la présence d'une molécule d'eau sur la réaction acétone + OH au niveau théorique. Concernant les résultats théoriques effectués par différents groupes, ces dernières années, les principales caractéristiques du mécanisme de la réaction acétone + OH (sans molécule d'eau) ont été clarifiées [22] [23] [71] [73] [87] [24] ; des désaccords parmi les différents groupes demeurent seulement sur quelques points mineurs du mécanisme. Nous avons proposé le mécanisme suivant [23] :



Ces trois voies réactionnelles passent par la formation de complexes, MC1a, MC1b, et MC2 (nous ne parlerons pas dans ce paragraphe des complexes du côté des produits et des voies consécutives de réaction [23]); TS1a, TS1b et TS2 désignent les états de transition respectifs. Il y a deux voies d'abstraction d'hydrogène. Rappelons que dans le cas de la voie d'abstraction (1a), l'attaque du radical OH a lieu dans le plan du squelette carboné C-C(=O)-C de l'acétone (que l'on appellera "voie dans le plan"), et la voie (1b) correspond à une abstraction d'un hydrogène en dehors du plan des carbones de l'acétone (que l'on appellera dans la suite : "voie en dehors du plan"). L'addition du radical OH sur l'atome de carbone du groupe carbonyle de l'acétone (2) a été caractérisée par des calculs théoriques : cette voie passe par une barrière d'activation qui est significativement grande par rapport aux voies d'abstraction et on ne s'attend pas à avoir un effet cinétique significatif de cette voie de réaction.

Dans ce travail, nous reportons les géométries, les énergies électroniques et les enthalpies libres pour les réactifs, les états de transition, les intermédiaires réactionnels, et les produits que nous avons caractérisés théoriquement *pour la réaction acétone + OH en présence d'une molécule d'eau*. Des calculs *ab initio* et des calculs statistiques ont été effectués. Les résultats seront comparés avec ceux de la réaction acétone + OH sans molécule d'eau [22] [23] [25].

Nous avons conservé la même désignation que pour les études précédentes, et nous ajoutons seulement la lettre "w" pour désigner les nouveaux points stationnaires (w : water, en présence d'une molécule d'eau). Les enthalpies libres et les constantes d'équilibre ont été calculées en utilisant le logiciel KISTHEP [21].

Résultats et discussion :

Géométries :

Les structures moléculaires optimisées pour les voies d'abstraction et la voie d'addition sur la liaison C=O pour la réaction acétone + OH, en présence d'une molécule d'eau, sont présentées en Annexe 7, Figure A.4 (complexes intermoléculaires) et Figure A.5 (états de transition). Premièrement, nous tenons à noter que nous avons localisé, sur la surface d'énergie potentielle du système acétone + OH + eau, des complexes moléculaires pré-réactifs contenant une molécule d'eau (complexes ternaires) qui sont les homologues des complexes que nous avons localisés dans le mécanisme sans eau [22] [23]. Un des changements caractéristiques concerne les liaisons hydrogènes impliquant le radical OH. Elles deviennent plus longues dans les complexes moléculaires en présence d'une molécule d'eau, excepté pour le complexe MC1bw (ceci peut être dû à un changement significatif de l'orientation du radical OH dans ce complexe par rapport à MC1b). Plus précisément, comparé aux complexes sans eau, la liaison HO...HC est plus longue de 0,14 Å dans la structure du complexe MC1aw et plus courte de 0,2 Å dans la structure du complexe MC1bw. Dans chaque structure, la molécule d'eau fait deux liaisons hydrogènes : la molécule d'eau est simultanément H-donneur et H-accepteur, et un atome d'hydrogène de la molécule d'eau n'intervient pas dans les liaisons hydrogènes.

Dans les structures des états de transition, la longueur de la liaison HO...HC est approximativement égale dans la structure de l'état de transition d'abstraction dans le plan avec et sans molécule d'eau, respectivement TS1aw et TS1a [23] [25], ce qui implique des chemins de réaction similaires. D'autre part, l'état de transition d'abstraction en dehors du plan assisté par une molécule d'eau, TS1bw, et celui d'addition assisté par une molécule d'eau, TS2w, sont plus proches des produits comparé aux états de transition sans molécule d'eau : la liaison HO...HC est plus courte de 0,03 Å dans le TS1bw et la liaison HO...CO est plus courte de 0,04 Å dans le TS2w. Les structures que nous avons obtenues pour les complexes binaires HO...H₂O et acétone...H₂O sont en bon accord avec celles connues dans la littérature ce qui indique que nos méthodes de calcul sont cohérentes avec ces références [105] [106].

En examinant la structure des complexes ternaires, il apparaît pour chacun d'eux qu'ils peuvent être vus comme des complexes binaires en interaction avec une molécule dans des combinaisons variables : (MC1a + H₂O) ou (acétone...H₂O + OH) qui forment le complexe MC1aw, (MC1b + H₂O) ou (HO...H₂O + acétone) ou (acétone...H₂O + OH) qui forment le complexe MC1bw, et (MC2 + H₂O) ou (HO...H₂O + acétone) qui forment le complexe MC2w. Ces possibilités seront discutées ci-dessous.

Energies électroniques :

Les énergies relatives (incluant la correction ZPE) pour les voies d'abstraction et pour la voie d'addition sont données dans le Tableau 14. Dans la partie haute de ce tableau, nous présentons les valeurs calculées pour la réaction assistée d'une molécule d'eau, et afin de comparer, dans la partie basse, nous reportons les valeurs pour la réaction sans eau [23]. Dans le Tableau 14, et à travers cette discussion, les énergies relatives sont données par rapport aux réactifs (OH + acétone ou OH + acétone + H₂O). Au passage, nous noterons que l'enthalpie de la réaction que nous avons déterminée pour la réaction $\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HO}\dots\text{H}_2\text{O}$ (-24,2 kJ/mol à 0 K) est en bon accord avec celles calculées par Uchimaru *et al.* [106] (de -17 à -18 kJ/mol) ce qui indique que nos calculs sont cohérents.

	Avec une molécule d'eau			
	PMP4/6-311G(d,p)	CCSD(T)/6-311G(d,p)	G_{298}^0	G_{220}^0
OH+acétone+H ₂ O	0.0 (0.0)	0.0 (0.0)	0.0	0.0
Acétone...H ₂ O+OH	-24.6 (-33.8)	-24.2 (-33.3)	9.1	-0.1
HO...H ₂ O+acétone	-21.3 (-30.8)	-21.1 (-30.5)	2.3	-4.7
MC1aw	-42.4 (-58.4)	-42.2 (-58.2)	19.5	2.5
MC1bw	-58.6 (-78.0)	-57.9 (-77.3)	8.9	-10.0
MC2w	-58.4 (-77.3)	-57.5 (-76.4)	12.4	-7.3
TS1aw	-7.7 (-11.2)	-5.8 (-9.3)	63.5	43.8
TS1bw	-26.4 (-34.6)	-24.0 (-32.1)	49.1	27.9
TS2w	-8.7 (-34.2)	-3.7 (-29.1)	75.6	52.3
CH ₃ COCH ₂ +2H ₂ O	-66.9 (-67.7)	-65.6 (-66.5)	-67.6	-67.2
Adduit+H ₂ O	-50.2 (-69.4)	-57.3 (-76.5)	-15.5	-28.1
	Sans molécule d'eau			
	PMP4/6-311G(d,p) H[0 K] (E)	CCSD(T)/6-311G(d,p) H[0 K] (E)	G_{298}^0	G_{220}^0
OH+acétone	0.0 (0.0)	0.0 (0.0)	0.0	0.0
MC1a	-25.4 (-34.4)	-18.5 (-22.5)	13.0	4.1
MC1b	-8.5 (-11.4)	-8.3 (-11.3)	14.0	8.5
MC2	-18.7 (-26.1)	-18.6 (-26.0)	9.6	1.8
TS1a	15.0 (20.5)	16.7 (22.2)	52.7	42.2
TS1b	20.1 (24.0)	21.7 (25.6)	55.4	45.7
TS2	28.4 (16.7)	33.9 (22.2)	74.8	62.6
MC4a	-94.4 (-104.8)	-92.2 (-102.6)	-59.4	-68.5
MC4b	-81.1 (-85.7)	-79.4 (-84.0)	-55.4	-61.4
CH ₃ COCH ₂ +H ₂ O	-66.9 (-67.7)	-65.6 (-66.5)	-67.6	-67.2
Adduit CH ₃ C(O)(OH)CH ₃	-50.2 (-69.4)	-57.3 (-76.5)	-15.5	-28.1

Tableau 14 : Energies relatives et enthalpies libres pour la réaction Acétone + OH sans molécule d'eau et avec une molécule d'eau

Les énergies sont données en kJ/mol, pour les réactifs, les complexes intermoléculaires, les états de transition, et les produits (MP2/6-31G(d,p)). Les valeurs entre parenthèses sont calculées sans correction ZPE.

Comme nous pouvons le voir dans le Tableau 14, la présence d'une molécule d'eau abaisse significativement l'énergie des complexes acétone...OH, mais de manière irrégulière. Par exemple, au niveau CCSD(T), les complexes contenant une molécule d'eau MC1aw, MC1bw et MC2w ont été caractérisés comme plus stables (par rapport aux complexes sans eau) de 23,7 kJ/mol, 49,6 kJ/mol et 38,9 kJ/mol, respectivement. (des différences similaires peuvent être constatées pour les états de transition dans le Tableau 14). Ces différences d'abaissement en énergie peuvent être expliquées par la nature différente des liaisons hydrogènes (que la molécule d'eau forme dans les différents complexes

intermoléculaires) (Annexe 7). Concrètement, dans le complexe MC1aw, il y a deux liaisons hydrogènes entre l'acétone et H₂O, avec des longueurs de liaisons d'environ 2,03 Å et 2,40 Å, la plus longue correspondant à une interaction faible H₂O...HC. Par contre, dans les complexes MC1bw et MC2w (comportant une liaison hydrogène H₂O-acétone et une liaison hydrogène H₂O-HO), les liaisons hydrogènes sont beaucoup plus courtes (environ 1,8-1,9 Å), ce qui conduit à l'abaissement de l'énergie d'environ 20 kJ/mol par liaison hydrogène (des observations similaires et les énergies de stabilisation ont été reportées, par exemple, par Katrib *et al.* [19] dans une étude portant sur des complexes C₂H₅OH-(H₂O)₂ et par Masella *et al.* [107] pour des complexes CH₃OH-(H₂O)₂).

Un des résultats les plus frappant de notre étude est une réduction substantielle de la hauteur des barrières uniquement par l'introduction d'une seule molécule d'eau dans le système (Tableau 14). La réduction s'élève à environ 23-46 kJ/mol et par ce fait, l'énergie de tous les états de transition devient négative (en dessous des réactifs OH + acétone + H₂O). TS1bw (abstraction en dehors du plan) est de loin le plus bas en énergie (-24,0 kJ/mol), alors que les énergies du TS1aw (abstraction dans le plan) et TS2w (addition sur la fonction C=O) sont du même ordre de grandeur (-5,8 kJ/mol et -3,7 kJ/mol). La différence d'énergie entre le TS1bw et le TS1aw provient de la nature différente des liaisons hydrogènes impliquant H₂O, comme pour les deux complexes correspondants. Par contre, même si les complexes MC1bw et MC2w ont des énergies proches, l'énergie du TS2w est significativement plus grande que pour le TS1bw. Ce changement d'énergie relative peut être dû à une rupture presque complète du système π dans la structure électronique du TS2w, ce qui n'est pas le cas dans le complexe MC2w qui se trouve à l'entrée de la voie d'addition.

Il y a eu un nombre croissant de travaux théoriques, ces dernières années, démontrant qu'une seule molécule d'eau impliquée dans un mécanisme unimoléculaire ou bimoléculaire en phase gazeuse, est capable de réduire la hauteur des barrières et fait penser à un possible effet catalytique important [75] [99] [100] [101] [102] [103] [104].

4.10.2 Enthalpie libre et augmentation de la vitesse de réaction

La formation d'un complexe moléculaire est un processus défavorable d'un point de vue entropique. Afin d'avoir un meilleur aperçu de l'effet de l'eau sur la vitesse de réaction acétone + OH → Produits, nous avons calculé les enthalpies libres standards pour toutes les structures des points stationnaires des différentes voies. Les enthalpies libres standards sont données dans le Tableau 14 dans les deux dernières colonnes à 298 K (température de la basse troposphère) et à 220 K (température de la haute troposphère). Ces enthalpies libres sont obtenues à partir des énergies électroniques au niveau CCSD(T)/6-311G(d,p)//MP2/6-31G(d,p). Le profil d'enthalpie libre est donné Figure 45 à 220 K, température pour laquelle l'effet de l'eau est le plus prononcé.

Le changement le plus notable dans l'enthalpie libre d'activation a lieu à 220 K et pour le processus d'abstraction en dehors du plan (1b) : la présence d'une molécule d'eau réduit l'enthalpie libre

d'activation d'environ 18 kJ/mol (de 45,7 kJ/mol pour le TS1b à 27,9 kJ/mol pour le TS1bw) ce qui peut entraîner un effet possible d'augmentation de la vitesse. On peut s'attendre à ce que cette augmentation de la vitesse, dû à la présence d'eau, s'accroît quand la température décroît (voir respectivement $G^\circ(298\text{ K})$ et $G^\circ(220\text{ K})$ dans le Tableau 14). A 220 K, l'eau change relativement peu l'enthalpie libre d'activation pour la voie d'addition (2) (tout comme pour la voie d'abstraction (1a)). A ces deux température, les valeurs d'enthalpies libres d'activation indiquent que l'abstraction de l'hydrogène est vraisemblablement la voie prédominante de la réaction acétone + OH en présence d'une molécule d'eau. Il apparaît également que, en présence d'une molécule d'eau, la voie d'abstraction en dehors du plan (1b) est favorisée par rapport à la voie dans le plan (1a). Ceci pourrait expliquer l'augmentation de la vitesse pour le système Acétone + OH + eau à basse température.

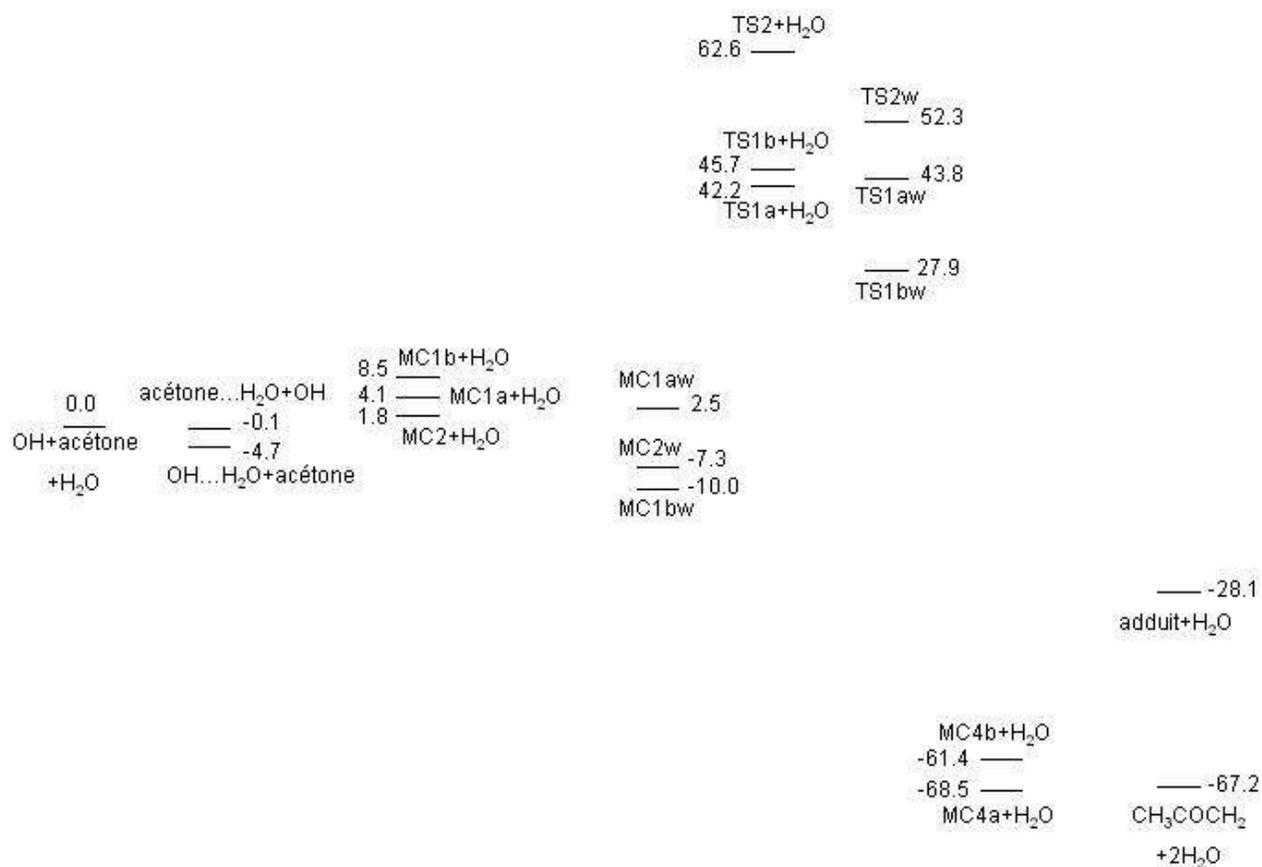


Figure 45 : Profil d'enthalpie libre à 220 K pour la réaction Acétone+OH en présence d'une molécule d'eau sur la base de calculs effectués en CCSD(T)/6-311G(d,p)//MP2/6-31G(d,p). Les enthalpies libres sont données en kJ/mol.

La formation de plusieurs complexes binaires/ternaires incluant une molécule d'eau est spontanée à 220 K (Figure 45). Parmi eux, les complexes MC1bw et MC2w (du type OH...acétone...H₂O), sont particulièrement intéressants, la variation d'enthalpie libre est de -10,0 kJ/mol et de -7,3 kJ/mol, respectivement (par rapport à OH + acétone + H₂O). La stabilité de ces complexes suggère un comportement cinétique non usuel dans les études au laboratoire conduites en présence d'eau. D'ailleurs, ces complexes pourraient certainement être détectés via des études en spectroscopie IR.

Comme nous l'avons précisé ci-dessus, l'abstraction en dehors du plan est probablement la voie contrôlant la réaction, ce qui pourrait expliquer une augmentation de la vitesse, pour le système moléculaire OH + acétone + H₂O à basse température. Ce chemin de réaction a lieu par l'intermédiaire de l'état de transition TS1bw et du complexe préreactif MC1bw. Trois voies thermodynamiquement favorables produisent ce MC1bw à partir : soit de MC2w, ou (HO... H₂O) ou (acétone...H₂O). Parmi ces trois possibilités, deux sont cinétiquement plus favorables en n'impliquant pas la cassure de liaison hydrogène, qui sont, MC2w → MC1bw et HO...H₂O + Acétone → MC1bw. Dans le paragraphe suivant, nous présentons les constantes d'équilibre, K_{eq}, afin d'accéder aux concentrations des trois complexes impliqués, HO...H₂O, MC2w et MC1bw dans la perspective d'études cinétiques expérimentales. Nous estimerons aussi les concentrations atmosphériques de ces trois complexes.

4.10.3 Constantes d'équilibre et implications atmosphériques

Dans le Tableau 15 sont reportées les constantes d'équilibre concernant la formation des complexes MC1bw, MC2w et HO...H₂O calculées à partir de nos données *ab initio* CCSD(T)/6-311G(d,p)//MP2/6-31G(d,p).

Equilibre chimique	K _{eq} (298 K)	K _{eq} (220 K)
Acétone+OH+H ₂ O⇌MC1bw	2.79x10 ⁻²	236
Acétone+OH+H ₂ O⇌MC2w	6.74x10 ⁻³	53.5
OH+H ₂ O⇌OH...H ₂ O	0.399	12.9
MC2w⇌MC1bw	4.14	4.42

Tableau 15 : Constantes d'équilibre théoriques pour les équilibres chimiques de la voie d'abstraction 1b impliquant une molécule d'eau

Afin de valider nos méthodes théoriques employées, nous avons calculé la constante d'équilibre pour la formation du complexe formé dans l'équilibre $\text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HO}_2\cdots\text{H}_2\text{O}$ à trois températures. En appliquant le même niveau de théorie, cité ci-dessus, nous avons estimé les valeurs de K_c : $8,7 \cdot 10^{18} \text{ cm}^3$, $1,8 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^3$ et $0,1 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^3$ à 230 K, 250 K et 298 K, respectivement. Aux mêmes températures, Aloisio *et al.* [95] ont trouvé $(1,7 \pm 0,6) \cdot 10^{-16} \text{ cm}^3$, $(4,1 \pm 1,1) \cdot 10^{-17} \text{ cm}^3$ et en limite supérieure $4 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^3$. L'accord avec ces résultats expérimentaux est tout à fait acceptable, car il ne faut pas oublier que les constantes d'équilibre calculées dépendent fortement des enthalpies de réaction calculées, et dans une moindre mesure, des entropies de réaction [108] [109]. La comparaison de nos données théoriques de ΔH°_{298} et de ΔS°_{298} obtenues pour l'équilibre $\text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HO}_2\cdots\text{H}_2\text{O}$, montre un accord respectable avec la littérature [95] [110] [111] (Tableau 16). Ainsi, nous concluons que les constantes d'équilibre que nous avons déterminées à partir de nos calculs *ab initio* en CCSD(T)//MP2 nous permettent d'estimer la concentration des différents complexes exposés ci-dessus.

	Ce travail	Aloisio <i>et al.</i> [95] (étude expérimentale)	Aloisio <i>et al.</i> [110] (étude théorique)	Hamilton <i>et al.</i> [111] (étude théorique)
ΔH	-39	-36±16	-32	-31
ΔS	-123	-85±40	-107	-103

Tableau 16 : Comparaison des ΔH (kJ/mol) et des ΔS (J/mol.K) à 298 K pour l'équilibre $\text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HO}_2\cdots\text{H}_2\text{O}$

L'ordre de grandeur des constantes d'équilibre présentées dans le Tableau 15 indiquent que les complexes binaires et ternaires peuvent être présents ou préparés en relativement grande concentration dans les conditions de laboratoire.

En utilisant les constantes d'équilibre données dans le Tableau 15, nous avons estimé les concentrations des complexes $\text{HO}\cdots\text{H}_2\text{O}$, MC2w et MC1bw dans les conditions atmosphériques de basse troposphère (298 K) et de haute troposphère (220 K). Les concentrations atmosphériques [11] [112] qui ont été utilisées dans nos calculs sont (cm^{-3}) :

- à 220 K $[\text{H}_2\text{O}] = 1,2 \cdot 10^{14}$, $[\text{OH}] = 1 \cdot 10^6$ et $[\text{Acétone}] = 3,3 \cdot 10^9$;
- à 298 K $[\text{H}_2\text{O}] = 2 \cdot 10^{17}$, $[\text{OH}] = 1 \cdot 10^6$ et $[\text{Acétone}] = 1,2 \cdot 10^{10}$.

Nos calculs ont déterminé de très faibles concentrations pour $\text{HO}\cdots\text{H}_2\text{O}$ et d'extrêmement faibles concentrations pour MC2w et MC1bw, à savoir, respectivement à 220 K et à 298 K (en cm^{-3}) :

- $[\text{HO}\cdots\text{H}_2\text{O}] = 47$ et $3,3 \cdot 10^3$,
- $[\text{MC2w}] = 2,0 \cdot 10^{-8}$ et $2,7 \cdot 10^{-8}$,
- $[\text{MC1bw}] = 8,6 \cdot 10^{-8}$ et $1,1 \cdot 10^{-7}$.

Ainsi, nous prédisons que ces trois complexes ne peuvent pas être détectés dans l'atmosphère et n'ont vraisemblablement pas d'impact sur les réactions atmosphériques.

4.10.4 Conclusions et perspectives sur le mécanisme de la réaction Acétone + OH + Eau

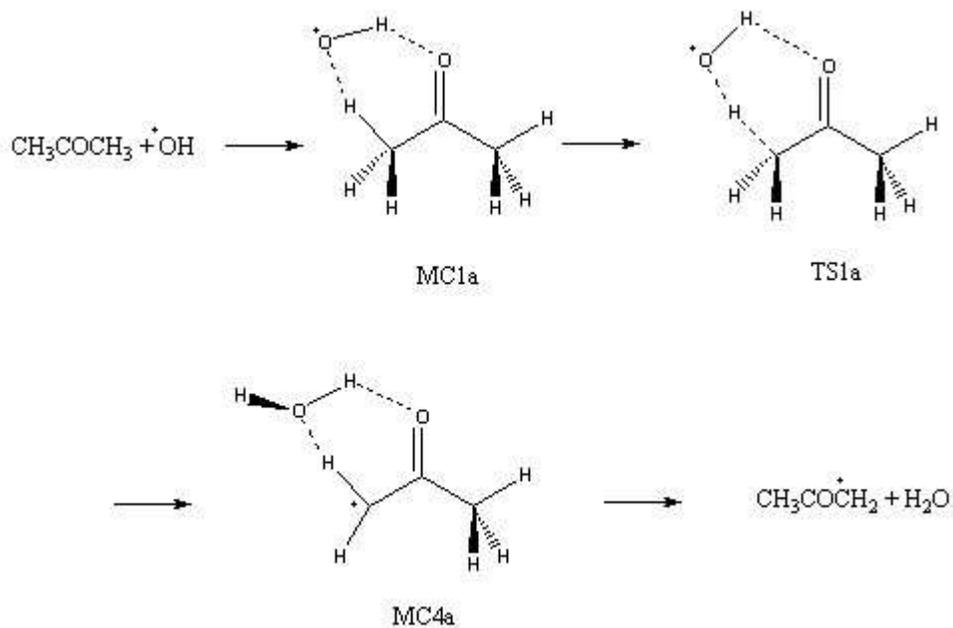
Nos calculs théoriques prédisent que la présence d'une molécule d'eau change significativement l'énergie et le profil d'enthalpie libre de la réaction acétone + OH. La molécule d'eau assiste le processus chimique, formant de nouveaux complexes intermoléculaires et des états de transition d'abstraction et d'addition. La voie d'abstraction est la voie prédominante impliquant que le rapport de branchement pour la formation du radical acétonyle doit être très proche de celui de la réaction Acétone + OH sans présence de molécule d'eau.

Les complexes ternaires OH...acétone...H₂O ont été caractérisés comme étant stables, particulièrement à basse température, de par les énergies, les enthalpies libres et les constantes d'équilibre calculées. Nous avons estimé les concentrations troposphériques des complexes (HO...H₂O, MC2w et MC1bw), qui sont trop basses pour avoir une importance atmosphérique.

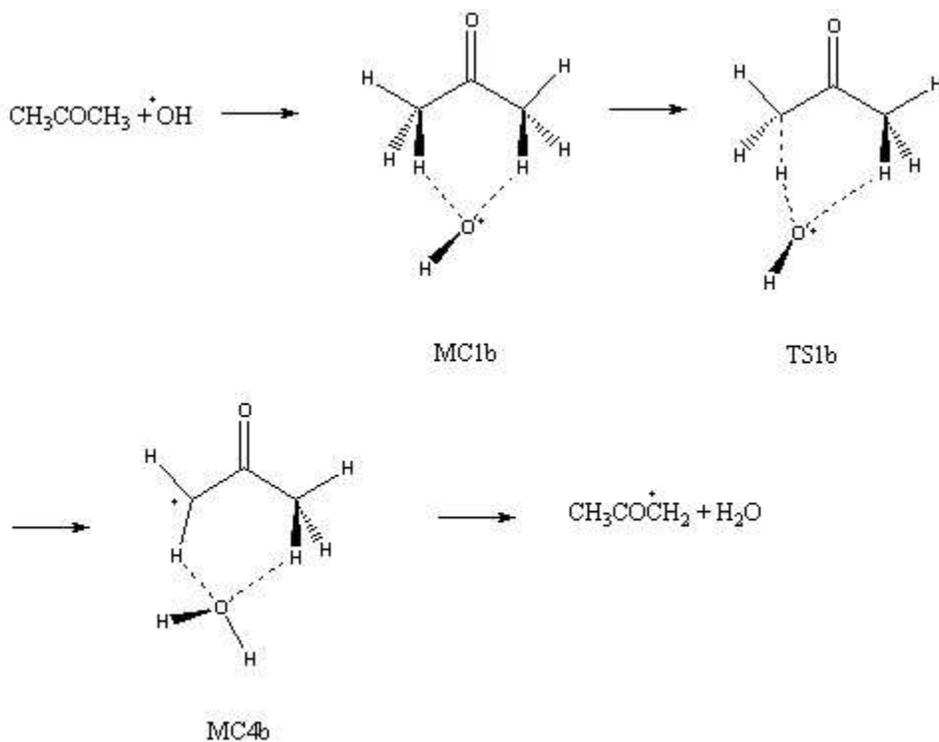
Les enthalpies libres montrent potentiellement un effet catalytique significatif de la molécule d'eau à basse température en augmentant la vitesse de la réaction entre l'acétone et le radical OH. On doit être prudent, quoi qu'il en soit, lorsque l'on formule une conclusion définitive. Dans leur travail théorique, Masgrau *et al.* [73] ont calculé la constante de vitesse en utilisant la théorie variationnelle de l'état de transition, avec le calcul de l'effet tunnel pour le système OH + acétone. Ils ont déterminé un large effet tunnel et un effet variationnel. Au vu de ce résultat théorique, il est toujours possible de se poser une question, à savoir, comment la molécule d'eau affecte les caractéristiques dynamiques de cette réaction. Cette surface d'énergie potentielle du système OH + acétone + H₂O est un formidable challenge pour la cinétique théorique, et il serait aussi intéressant d'effectuer des expériences cinétiques et des calculs VTST en incluant l'effet tunnel, à basse température afin de voir si l'augmentation de la vitesse a lieu ou pas. De plus, tous les complexes impliquant une molécule d'eau obtenus dans ce travail ont une importance pour l'étude atmosphérique de la réaction acétone + OH comme processus hétérogène.

Index des réactions

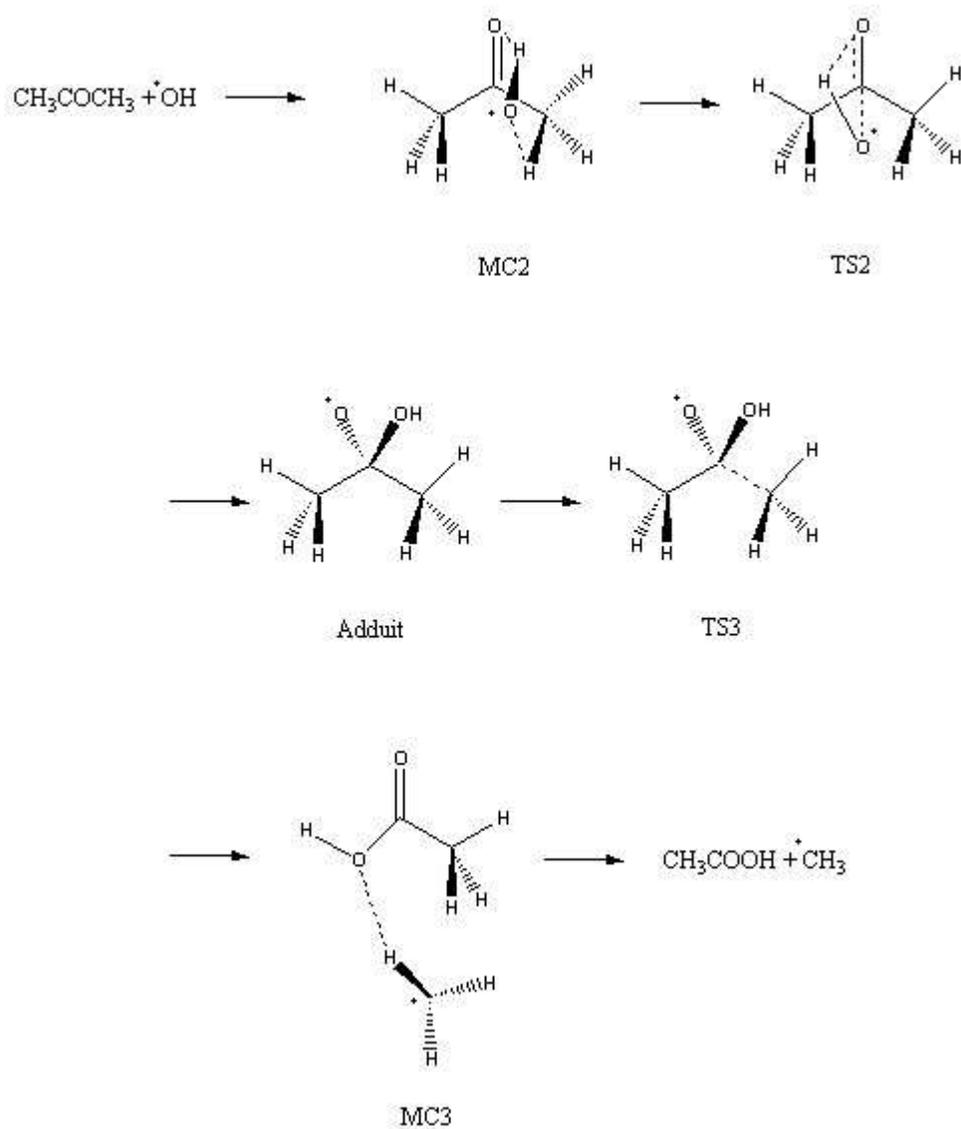
Voie d'abstraction dans le plan (1a) :



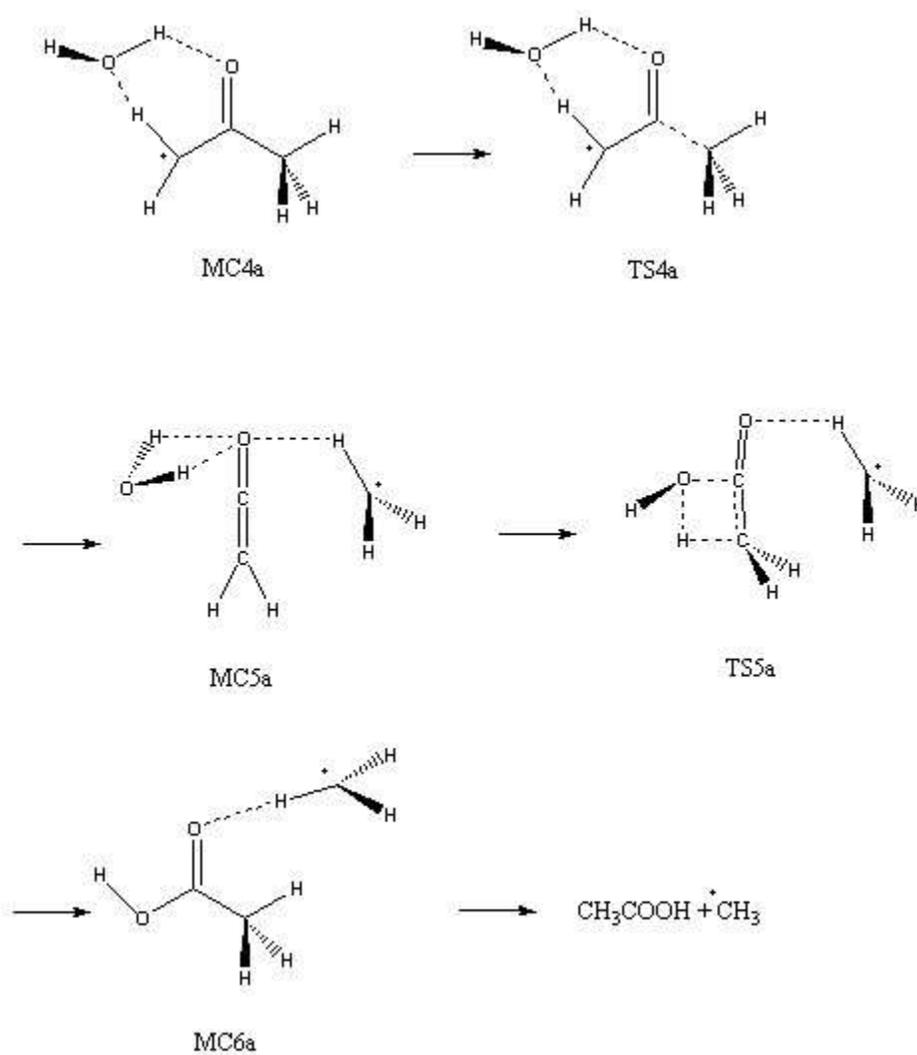
Voie d'abstraction en dehors du plan (1b) :



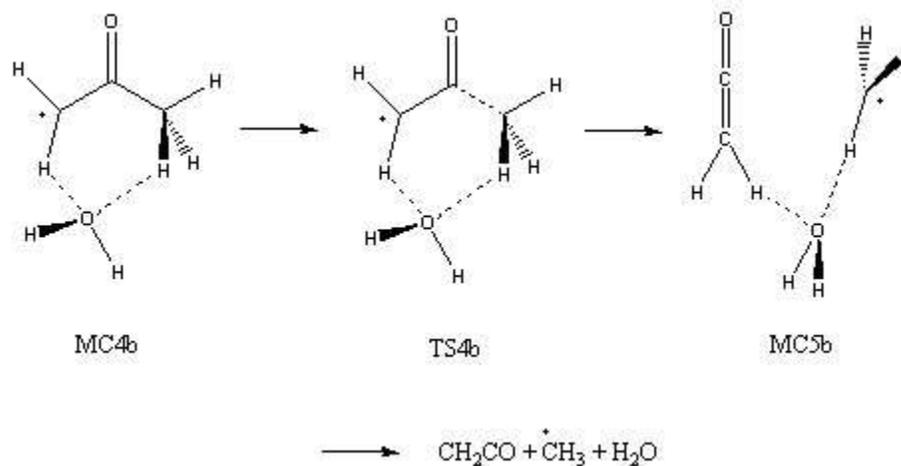
Voie d'addition-élimination (2) :



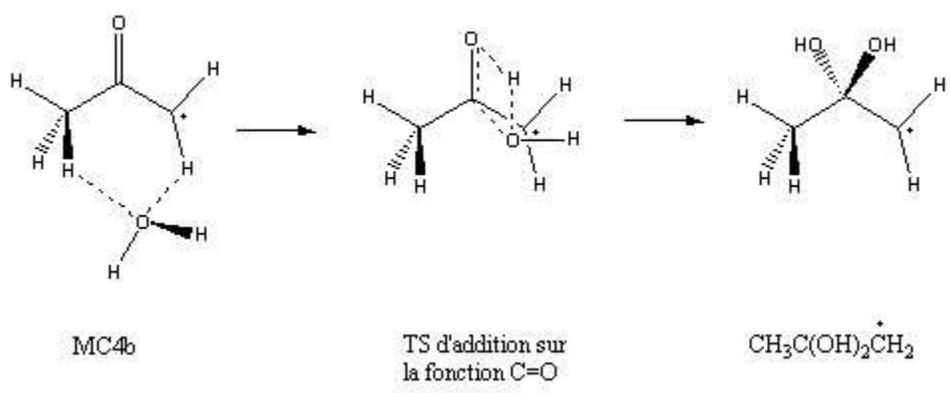
Voie d'abstraction-élimination impliquant le complexe moléculaire MC4a (1c) :



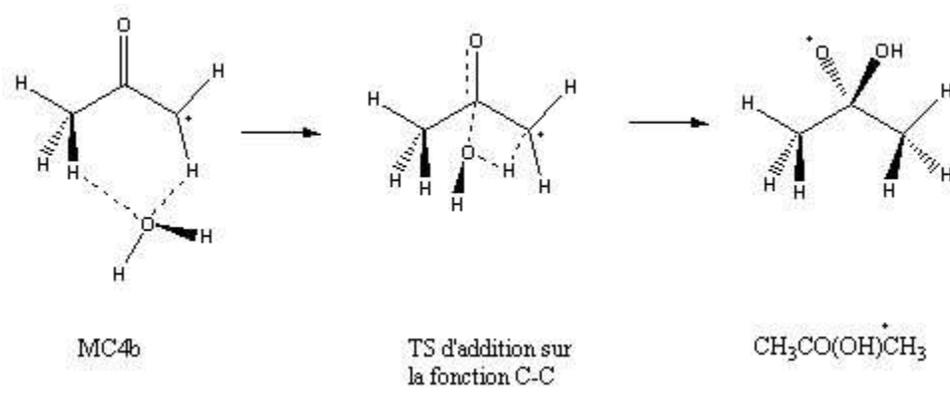
Voie d'abstraction-élimination impliquant le complexe moléculaire MC4b (1d) :



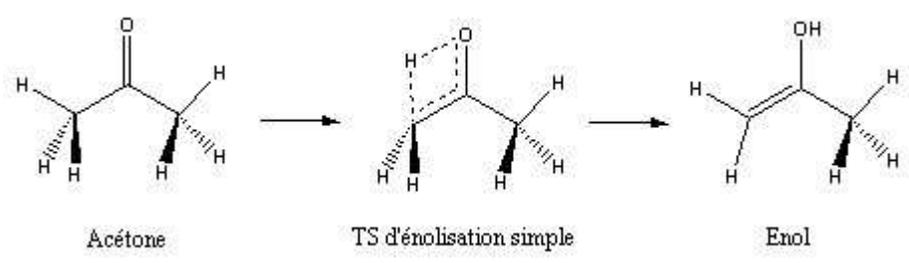
Addition de la molécule d'eau sur la fonction carbonyle de l'acétonyle (1e) :



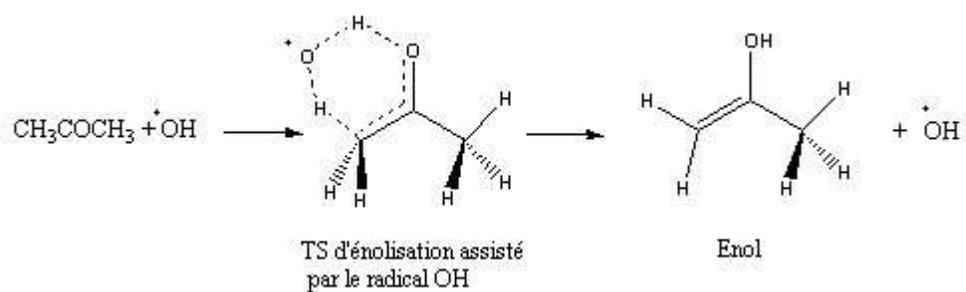
Addition de la molécule d'eau sur la fonction C-C de l'acétonyle (1f) :



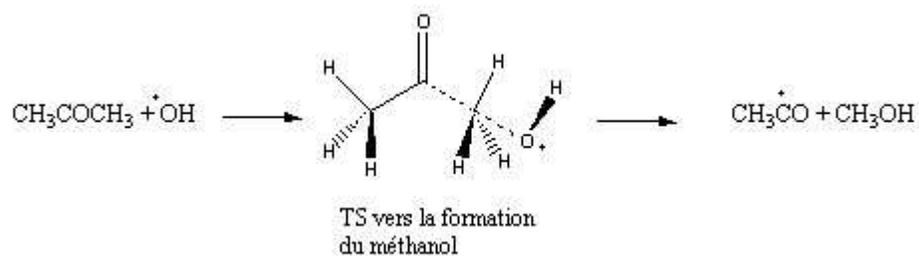
Enolisation simple (1g) :



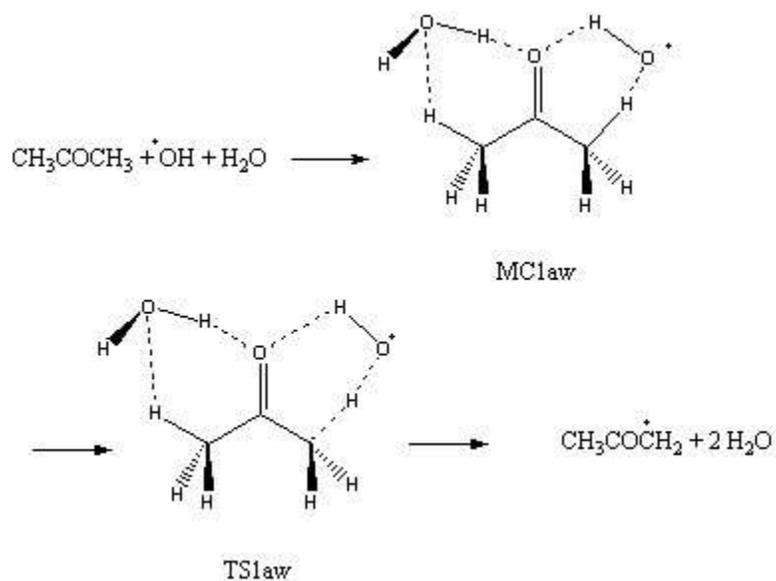
Enolisation assistée par le radical OH (1h) :



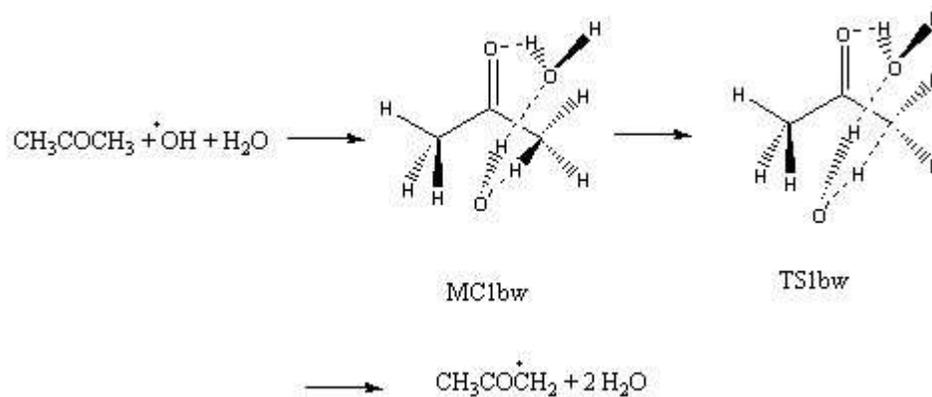
Voie vers la formation du méthanol (3) :



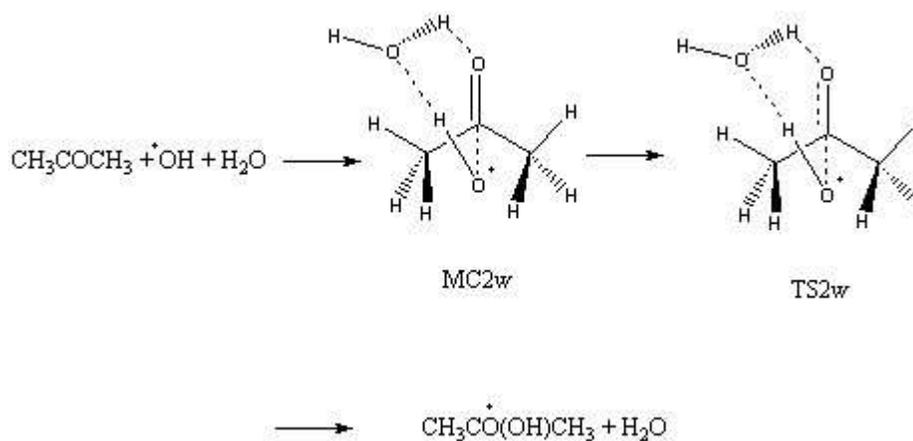
Voie d'abstraction dans le plan en présence d'une molécule d'eau (1aw) :



Voie d'abstraction en dehors du plan en présence d'une molécule d'eau (1bw) :



Voie d'addition en présence d'une molécule d'eau (2w) :



Chapitre 5

**Simulation d'un processus
atmosphérique
hétérogène : Capture d'un
COV par une goutte d'eau**

Simulation d'un processus atmosphérique hétérogène : Capture d'un COV par une goutte d'eau

5.1 Introduction

Dans l'atmosphère, deux types de chimie sont présents : la chimie en phase gazeuse et la chimie en phase hétérogène. Depuis de nombreuses années, beaucoup d'études théoriques et expérimentales ont été menées pour comprendre la chimie en phase gazeuse. Nous avons étudié au chapitre 4 une réaction en phase gazeuse et nous avons vu qu'il était important de prendre en compte l'environnement proche de la molécule. Cette réaction se déroule, certes, en phase gazeuse, mais la présence d'eau dans l'environnement proche fait que des molécules d'eau peuvent interagir pour former des complexes

moléculaires stabilisés par liaisons hydrogènes et favoriser une voie réactionnelle par rapport à une autre.

L'atmosphère est constituée de différents polluants, de radicaux libres, de gouttes d'eau...

Depuis quelque temps, les études expérimentales et théoriques se tournent de plus en plus vers une chimie de type hétérogène afin de mieux modéliser l'atmosphère. Par exemple, un polluant entrant dans une goutte d'eau atmosphérique où se trouvent d'autres composés, peut mener, en phase liquide, à d'autres produits par rapport à la même réaction en phase gazeuse (assistance du solvant ou présence d'autres réactifs dans la goutte d'eau atmosphérique). Les expérimentateurs s'orientent de plus en plus vers ce genre d'études, mais peu de travaux théoriques ont été effectués à ce jour.

Afin de modéliser la capture d'un COV, nous avons mis en place, au laboratoire depuis janvier 2003, un certain nombre d'outils. L'objectif étant bien évidemment de pouvoir accéder à des propriétés mesurables expérimentalement.

Il va de soi qu'il n'est plus possible d'effectuer ce genre de calculs par les méthodes *ab initio* habituelles, car pour prendre en considération explicitement l'environnement liquide de la molécule, les systèmes moléculaires deviennent relativement grand. Les systèmes modèles sont constitués d'un soluté (COV) et de plusieurs centaines de molécules d'eau. Les méthodes de calcul utilisées ici sont celles de la Mécanique Classique (pour le calcul de l'énergie) et de la Dynamique Moléculaire (pour la simulation dans le temps des trajectoires des atomes).

Il nous a fallu importer et nous familiariser avec les outils de Dynamique Moléculaire pour effectuer ces calculs, compétences qui n'existaient pas au laboratoire jusqu'alors. Dans un premier temps, nous avons utilisé le logiciel AMBER version 7 [36], avec le champ de forces GAFF [37] (General Amber Force Field : champ de forces paramétré pour de petites molécules organiques). Ces premiers calculs n'ont pas été concluants et ne reproduisaient pas les résultats théoriques déjà disponibles. De plus, nous avons pu constater que ce logiciel est plus destiné à être utilisé pour des calculs sur des protéines et des macromolécules du vivant que pour le genre de calculs que nous envisageons.

Les résultats que nous présentons sont issus de calculs effectués à l'aide du logiciel MDpol [113] développé par Monsieur Jean-Christophe Soetens de Bordeaux.

Dans la suite de ce chapitre, nous allons présenter les différentes étapes du processus de la capture d'une petite molécule organique (COV) par une goutte d'eau atmosphérique. Nous développerons ensuite un paragraphe bibliographique concernant des études théoriques disponibles dans la littérature, suivi de la méthodologie que nous avons retenue pour simuler l'entrée d'un COV dans une goutte d'eau. Enfin, nous présenterons nos premiers résultats de Dynamique Moléculaire obtenus à l'aide du logiciel MDpol.

5.2 Le transfert d'une molécule organique de la phase gazeuse vers la phase liquide

1) Introduction

L'étude des processus hétérogènes englobe l'étude de :

- l'adsorption et la désorption
- la capture
- l'influence du solvant sur la réaction chimique
- le temps de résidence moyen avant le relargage dans l'atmosphère

Plus précisément, le processus de capture d'un COV par une goutte d'eau peut comporter les étapes suivantes [114] :

- une diffusion de la molécule organique dans la phase gazeuse vers le liquide
- une "accommodation" massique (définie ci-dessous) de la molécule à la surface du liquide
- de possibles réactions chimiques
- une diffusion dans la phase liquide à partir de la surface

Un des paramètres fondamentaux pour quantifier le processus de transfert d'un COV dans une goutte d'eau atmosphérique est le coefficient "d'accommodation" massique α [115]. Un autre paramètre accessible expérimentalement (décrit ci-après) est la valeur de N^* correspondant à la taille des complexes COV-(H₂O)_n.

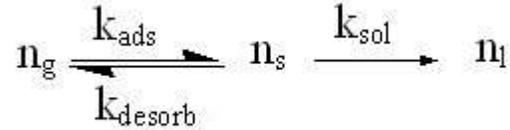
2) Coefficient "d'accommodation" massique α [115]

Ce coefficient est défini comme la probabilité pour une particule ou une molécule frappant la surface, d'entrer dans le liquide et il peut être exprimé par la relation suivante :

$$\alpha = \frac{\text{nombre de molécules entrant dans la phase liquide}}{\text{nombre de molécules frappant la surface}} \leq 1$$

"L'accommodation" peut être vue comme un processus en deux étapes [116] : la molécule gazeuse (1) frappe la surface, est adsorbée, et après cette adsorption, (2) l'espèce peut entrer en solution.

Ce phénomène peut être représenté par le schéma cinétique suivant :



k_{ads} : constante de vitesse d'adsorption à l'interface

k_{desorb} : constante de vitesse de désorption depuis l'interface

k_{sol} : constante de vitesse de solvation d'une particule à la surface passant dans le liquide

Les indices g, s et l représentent respectivement la molécule en phase gazeuse, à la surface et dans le liquide.

Exemple d'ordre de grandeur du coefficient "d'accommodation" massique :

Nathanson *et al.* [17] ont déterminé expérimentalement des coefficients "d'accommodation" massique pour différentes espèces (Tableau 17), à une température de 273 K, pour un système (COV/eau).

<i>COV</i>	<i>α</i>
acétone	0,026
éthanol	0,049
Acide acétique	0,067

Tableau 17 : Exemples de coefficient "d'accommodation" massique pour quelques COV à une température de 273 K

Ces coefficients "d'accommodation" massique sont très faibles. La probabilité pour qu'un COV entre dans une gouttelette d'eau est petite dans notre cas.

3) Expression du coefficient "d'accommodation" massique en fonction de grandeurs thermodynamiques

Dans certaines conditions, Jayne *et al.* [115] définissent expérimentalement un flux de capture par la relation :

$$J = \frac{n_g \alpha c}{4}$$

n_g : densité des particules ou de molécules en phase gazeuse

α : coefficient "d'accommodation" massique (défini ci-avant)

c : vitesse moyenne des particules ou des molécules en phase gazeuse

Jayne *et al.* [115] ont pensé que si la molécule gazeuse, frappant la surface, est adsorbée avec une probabilité de un, alors $k_{ads}=(n_g c)/4$. En absence de saturation du liquide, le processus de capture peut être représenté comme ci-dessous :

Flux de capture = Flux total – Flux repartant en phase gazeuse

$$\text{Flux de capture} = \frac{\alpha n_g c}{4} = \frac{n_g c}{4} - n_s k_{desorb}$$

$$\text{avec } \frac{\alpha n_g c}{4} = n_s k_{solv}$$

$$n_s k_{solv} = \frac{n_s k_{solv}}{\alpha} - n_s k_{desorb}$$

$$\left(\frac{\alpha-1}{\alpha}\right) n_s k_{solv} = -n_s k_{desorb}$$

Et ce coefficient peut être exprimé sous la forme de la relation [116] :

$$\frac{\alpha}{1-\alpha} = \frac{k_{solv}}{k_{desorb}}$$

Dans le cadre de la théorie de l'état de transition pour k_{sol} et k_{desorb} la relation précédente devient [18] :

$$\frac{\alpha}{1 - \alpha} = \frac{k_{sol}}{k_{desorb}} = \frac{\exp\left(\frac{-\Delta G_{sol}^\ddagger}{RT}\right)}{\exp\left(\frac{-\Delta G_{desorb}^\ddagger}{RT}\right)} = \exp\left(-\frac{\Delta(\Delta G^\ddagger)}{RT}\right) \quad (5.1)$$

α : Coefficient d'accommodation massique

ΔG_{sol}^\ddagger : enthalpie libre d'activation de solvation

$\Delta G_{desorb}^\ddagger$: enthalpie libre de désorption

R : constante des gaz parfaits

$\Delta(\Delta G^\ddagger)$: enthalpie libre d'activation pour que la molécule passe de la phase gazeuse vers la phase liquide

4) Profil d'enthalpie libre

Le schéma cinétique vu ci-avant peut être représenté par le schéma suivant (Figure 46 : Taylor *et al.* [18]) :

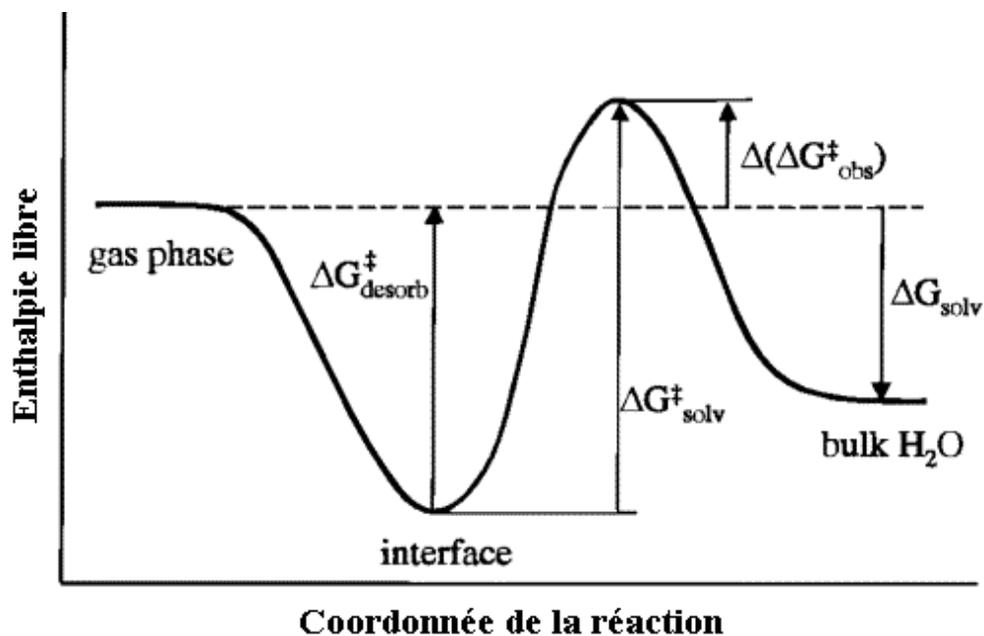


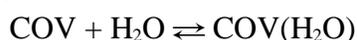
Figure 46 : Profil d'enthalpie libre schématique correspondant au transfert d'une molécule de la phase gazeuse vers la phase liquide

Profil d'enthalpie libre : Lorsque le COV est à l'infini de la surface d'eau, il n'y a aucune interaction entre le COV et les molécules d'eau. En approchant le COV de la surface, l'enthalpie libre ne varie pas. Les interactions entre le soluté et le solvant sont très faibles et sont négligeables (sur un certain domaine de distance entre le COV et la surface) : les molécules d'eau sont seulement en interaction entre elles. Lorsque le COV arrive à une certaine distance de la surface d'eau, il y a alors des interactions supplémentaires entre le COV et les molécules d'eau se trouvant dans la phase gazeuse. En phase gazeuse, ces interactions sont stabilisantes et le COV forme des liaisons hydrogènes avec les molécules d'eau. L'enthalpie libre diminue jusqu'à une certaine distance entre le COV et la surface de l'eau. Une fois que le COV est très près de la surface, il y a deux contributions qui entrent en ligne de compte : (1) un facteur entropique (une cavité doit être formée) (2) un facteur dû aux liaisons hydrogènes qui continuent à se former. Donc, le COV s'approchant plus près de la surface, la partie entropique de l'enthalpie libre prend de plus en plus d'importance car le COV doit se créer une cavité pour entrer dans le liquide. L'enthalpie libre augmente jusqu'à ce que le COV soit totalement solvatoé (le résultat de ces deux facteurs peut se traduire par l'apparition d'un maximum). Une fois ce COV solvatoé, il se déplace dans le liquide et le nombre de couche de solvation augmente autour de lui ce qui fait diminuer l'enthalpie libre (le facteur dû aux liaisons hydrogènes devient plus important que le facteur entropique).

5) Autre paramètre accessible par l'expérience : N*

Pour décrire le processus d'entrée de la molécule organique dans la phase liquide, Nathanson *et al.* [17] et Davidovits *et al.* [116] ont développé un modèle basé sur le concept de la théorie de la nucléation hétéromoléculaire. Ils suggèrent que le processus d'entrée passe par la formation d'un cluster de taille critique formé dans la phase gazeuse à l'interface liquide / gaz.

A l'interface, il y a création et destruction constantes de clusters COV – (H₂O)_n de différentes tailles :



...

Le cluster de taille N* est constitué du composé organique volatil (la molécule organique) et d'un certain nombre de molécules d'eau qui sont liées à ce COV par liaisons hydrogènes. Chaque composé organique volatil forme un cluster de taille bien spécifique (taille critique) et la valeur de N* dépend de la structure de la molécule, c'est-à-dire de la possibilité à former des liaisons hydrogènes avec les molécules d'eau.

Par exemple, pour l'éthanol, Katrib *et al.* [19] ont obtenu expérimentalement une taille critique égale à deux.

5.3 Etude bibliographique sur la manière de simuler le processus de capture

1) Méthodologie pour simuler une interface liquide/vapeur

Nous avons basé notre méthodologie de travail sur ce travail de Taylor *et al.* [117].

Dans le but d'étudier une interface liquide/vapeur, Taylor *et al.* [117] ont effectué des simulations de Dynamique Moléculaire pour étudier la structure de l'interface, les propriétés dynamiques et l'orientation des molécules d'eau, pour une interface d'eau liquide/vapeur en utilisant le modèle d'eau SPC/E [118].

Pour chaque température étudiée (268 K, 283 K, 298 K, 323 K, 348 K, et 373 K), le système moléculaire consiste en une lamelle de molécules d'eau, prise de part et d'autre selon l'axe z, entre deux sections de vide (Figure 47). Les conditions limites périodiques sont appliquées dans les trois directions de l'espace.

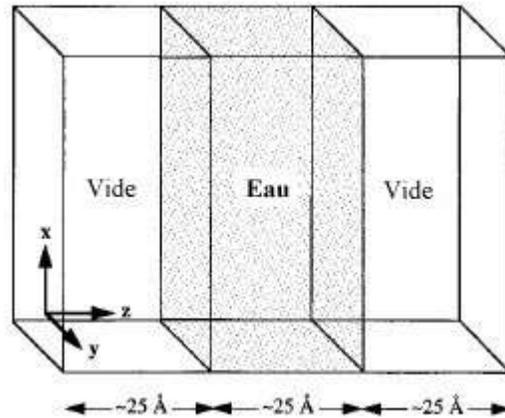


Figure 47 : La cellule de simulation.
Une section rectangulaire d'eau est prise de part et d'autre selon l'axe z entre deux sections de "vapeur". L'axe z est perpendiculaire à la surface libre de l'eau.

Dans ces simulations, le système moléculaire est constitué de 526 molécules d'eau pour toutes les simulations effectuées aux différentes températures et une simulation avec 1052 molécules d'eau a été calculée à 298 K pour caractériser l'effet de la taille du système sur les propriétés calculées. Aucun effet entre ces deux tailles du système n'a été remarqué.

Dans cette étude (Taylor *et al.* [117]), une simulation de 200 ps est effectuée en NPT pour ajuster la densité des molécules d'eau, puis une simulation de 100 ps en NVT est calculée pour atteindre l'équilibre et pour créer l'interface liquide/vapeur. La phase de production est comprise entre 50 et 75 ps.

Le profil de densité du système à une température de 298 K est donné Figure 48. Ce profil est construit en divisant la cellule de simulation par tranche de 1 Å le long de l'axe z, et pour chaque tranche, une valeur de la densité est calculée. Dans le liquide, la masse volumique est voisine de 1 g/cm³. Dans le vide, la masse volumique est égale à 0 g/cm³. Entre ces deux régions (le vide et le liquide), il y a une région où la densité évolue de façon quasi linéaire de 0 g/cm³ à 1 g/cm³. Il s'agit de l'interface liquide/vapeur. Quelques molécules d'eau ont diffusé vers la région où se trouve le vide depuis la phase liquide.

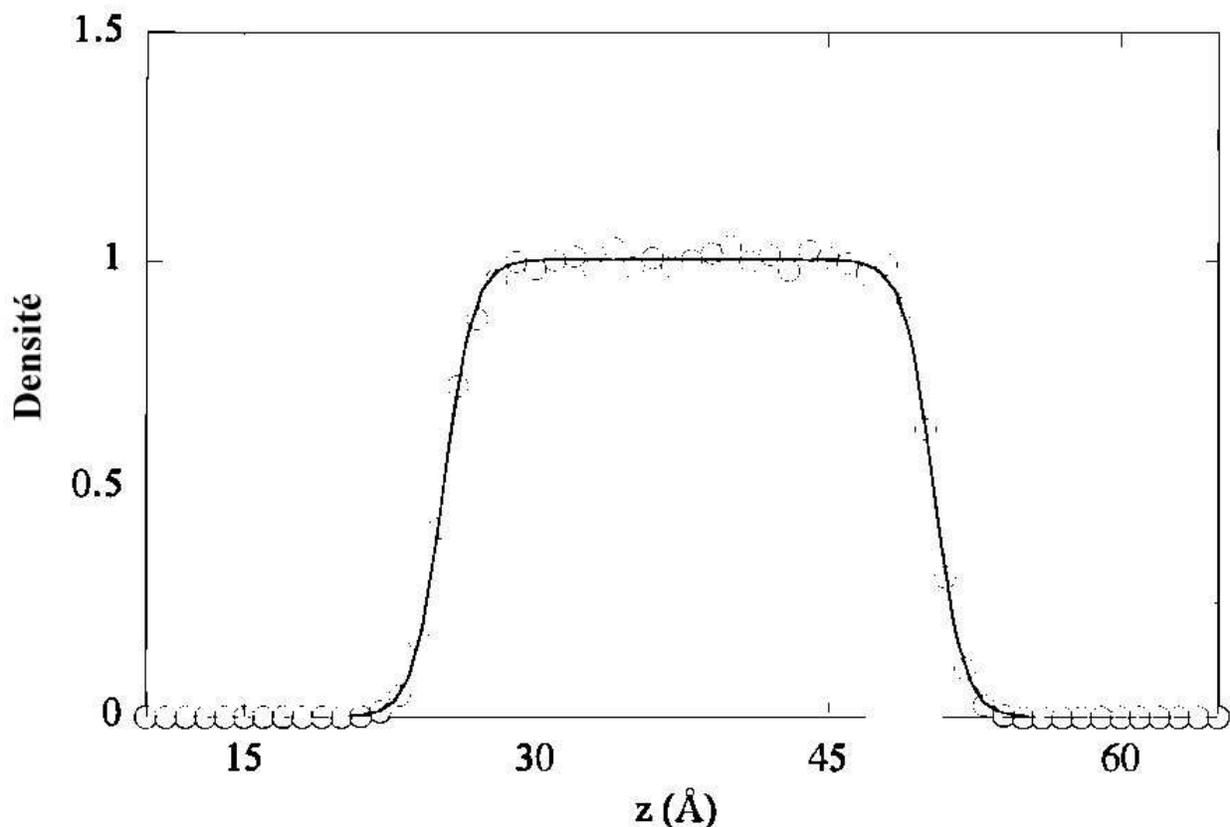


Figure 48 : Profil de densité d'un système moléculaire contenant 526 molécules d'eau équilibrées à la température de 298 K.

Les auteurs trouvent une valeur de la tension de surface calculée avec le modèle d'eau SPC/E comparable à la valeur de la tension de surface expérimentale.

Ils ont déterminé la distribution orientationnelle des molécules d'eau dans l'interface liquide/vapeur. Ils ont remarqué qu'il n'y a pas d'orientation préférée pour les molécules d'eau dans la phase liquide. Par contre dans la phase vapeur, les molécules d'eau se positionnent de telle façon à avoir un hydrogène qui pointe vers l'extérieur de la surface (vers le vide).

2) Méthodologie pour simuler la capture

Dans une autre étude de Taylor *et al.* [119] ont effectué l'étude de la pénétration d'un composé organique volatil, l'éthanol, dans une lamelle d'eau de type SPC/E à la température de 298 K. Ils utilisent les simulations de Dynamique Moléculaire pour déterminer le profil d'énergie libre correspondant à l'insertion de la molécule d'éthanol dans une lame d'eau. Initialement, le COV est placé à 2 Å de la surface d'eau. La coordonnée de réaction (λ) est définie entre le centre de masse des molécules d'eau et le centre de masse du soluté et cette coordonnée de réaction est perpendiculaire à l'interface. Le long de cette coordonnée de réaction est calculée l'énergie d'interaction (d'origine potentielle) entre les différentes molécules et l'énergie libre entre les valeurs successives de la coordonnée de réaction. Ce genre de calculs est appelé Potential of Mean Force (PMF) et est largement utilisé lors d'études de Dynamique Moléculaire.

La différence d'énergie libre calculée entre deux valeurs successives de la coordonnée de réaction, peut être déterminée dans l'ensemble thermodynamique NVT, comme suit (vu ci-avant au paragraphe 3.3) :

$$F_{\lambda(i+1)} - F_{\lambda(i)} = -RT \ln \langle \exp -[(V_{\lambda(i+1)} - V_{\lambda(i)})/RT] \rangle_{\lambda(i)} \quad (5.2)$$

$$\Delta F = F_1 - F_0 = \sum_i (F_{\lambda(i+1)} - F_{\lambda(i)}) \quad (5.3)$$

Le pas (λ) choisi entre deux positions du soluté est de 0,5 Å.

Dans les calculs de Taylor *et al.* [119], la cellule de simulation contient 525 molécules d'eau et est prise de part et d'autre entre deux volumes de (25 Å)³ de vide (Figure 47). Les conditions limites périodiques sont appliquées dans les trois directions de l'espace.

Le profil d'énergie libre ainsi que le profil de densité obtenus par les auteurs sont reportés Figure 49.

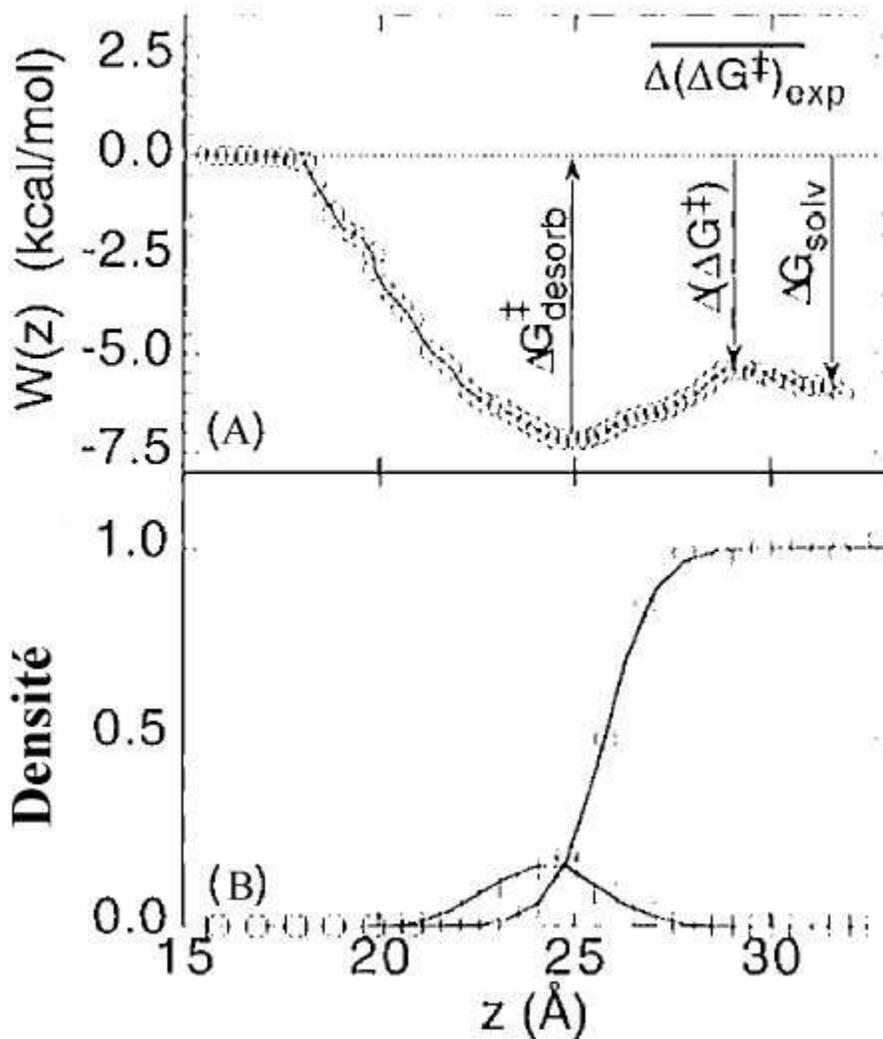


Figure 49 : Profil d'énergie libre d'insertion et profil de densité pour une molécule d'éthanol

(A) Profil d'énergie libre de l'insertion d'une molécule d'éthanol dans une lame d'eau.

(B) Profil de densité d'une boîte de molécule d'éthanol et de 525 molécules d'eau équilibré à 298 K pendant 500 ps

Ils ont déterminé $\Delta G_{\text{desorb}}^{\ddagger} = 7,2$ kcal/mol et $\Delta G_{\text{solv}} = -5,8$ kcal/mol ce qui est en bon accord avec l'expérience de Ben-Naim et Marcus [120] où ils ont obtenu $\Delta G_{\text{solv}} = -5,05$ kcal/mol.

A partir du profil d'énergie libre, Taylor *et al.* [119] ont obtenu une valeur de $\Delta(\Delta G^{\ddagger}) = -5,4$ kcal/mol, et en utilisant la formule de la page 154, ils obtiennent un coefficient "d'accommodation" massique égale à 1,0 à une température de 298 K (ce résultat n'est pas étonnant compte-tenu du signe

négligé trouvé ici de $\Delta(\Delta G^\ddagger)$). La valeur expérimentale, à 298 K, de ce coefficient "d'accommodation" massique est égale à 0,0092 [115] ce qui donnerait une valeur expérimentale de $\Delta(\Delta G^\ddagger) = 2,8$ kcal/mol, d'où une différence de 8,2 kcal/mol entre la valeur théorique et la valeur expérimentale. Les auteurs pensent que cette différence ne provient pas du potentiel utilisé car celui-ci reproduit bien l'énergie libre de solvation.

Une étude identique a été menée sur différents alcools et à différentes températures par Taylor et Garrett [18] pour voir l'effet de la température sur les courbes d'énergie libre (Figure 50).

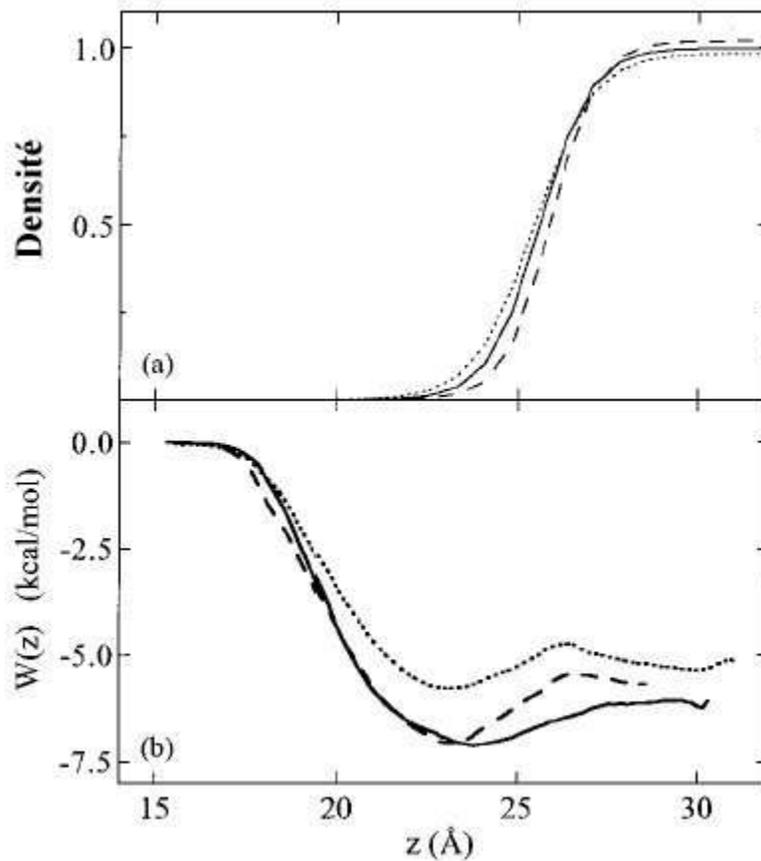


Figure 50 : Profil d'énergie libre d'insertion et profil de densité à différentes températures

- (a) Profil de densité des molécules d'eau. La ligne en pointillés correspond à la température de 268 K, la ligne solide à 298 K et pointillés longs à la température de 323 K.**
- (b) Profil d'énergie libre correspondant à l'insertion d'une molécule d'éthanol à différentes températures (268 K, 298 K, et 323 K)**

Ils constatent que les coefficients "d'accommodation" massique calculés par cette méthode ne sont pas en accord avec les résultats expérimentaux et que d'autres expériences et d'autres calculs doivent être menés pour comprendre la différence entre les résultats théoriques et expérimentaux.

Wilson et Pohorille en 1997 [121] ont effectué des calculs de Dynamique Moléculaire pour déterminer le profil d'énergie libre correspondant à la pénétration d'une molécule de méthanol et d'une molécule d'éthanol à travers une surface de molécules d'eau. Ils obtiennent les profils d'énergie libre suivant :

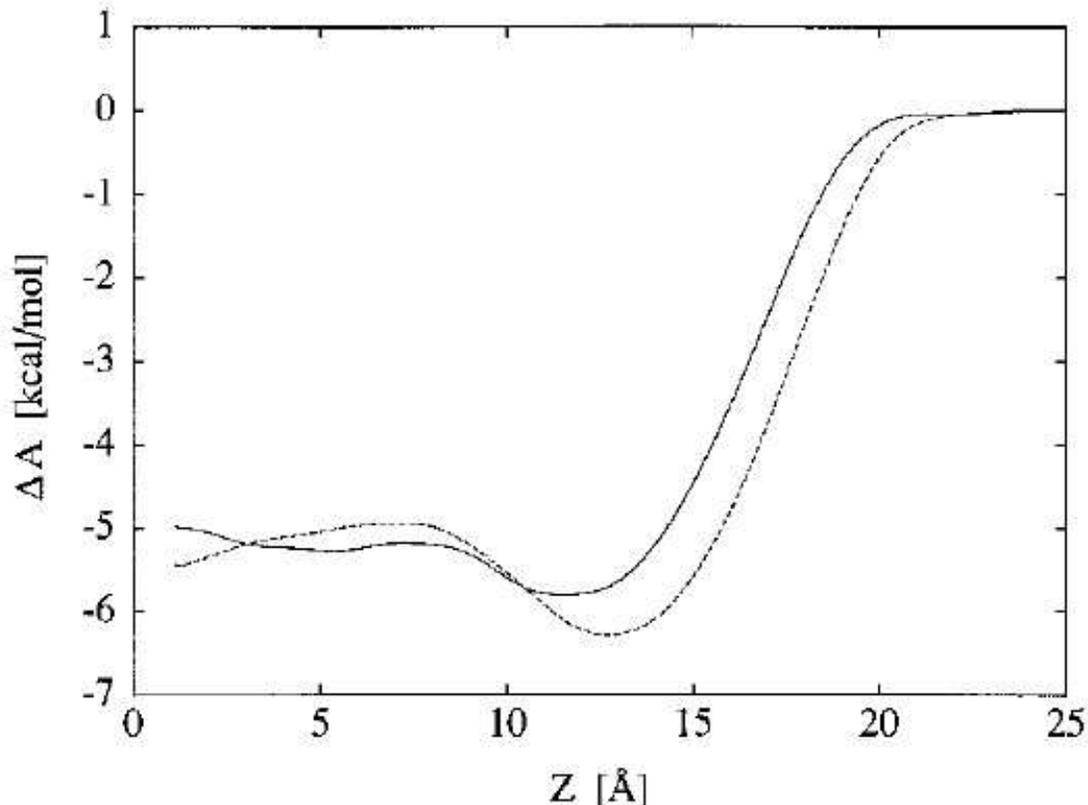


Figure 51 : Profil d'énergie libre d'insertion pour une molécule de méthanol et d'éthanol (méthanol (ligne solide), éthanol (ligne en pointillés)) Insertion à travers une interface liquide/vapeur. La frontière de l'eau liquide se situe à 12,5 Å. La phase liquide se trouve à gauche et la phase gazeuse se situe à droite de la surface.

L'allure de la courbe pour l'éthanol est en bon accord avec les résultats de Taylor *et al.* Ils déterminent un coefficient "d'accommodation" massique $\alpha = 0,98$. Nous pouvons nous apercevoir qu'il y a un mauvais accord (avec l'expérience) sur la valeur de α calculée comme pour les résultats de Taylor *et al.* [18].

Wilson et Pohorille [121] pensent que la différence entre les coefficients "d'accommodation" massique déterminés expérimentalement et ceux déterminés théoriquement provient du fait que la courbe d'énergie libre, qu'ils ont calculé, n'est pas correcte (en effet, cette courbe théorique ne contient pas de barrière d'énergie libre entre la molécule à l'état adsorbé et la molécule totalement solvatée). Pourtant les résultats donnent un bon accord sur les valeurs de l'énergie libre de solvation.

Wilson et Pohorille [121] fournissent la Figure 52 représentant un profil théorique schématique et un profil expérimental schématique.

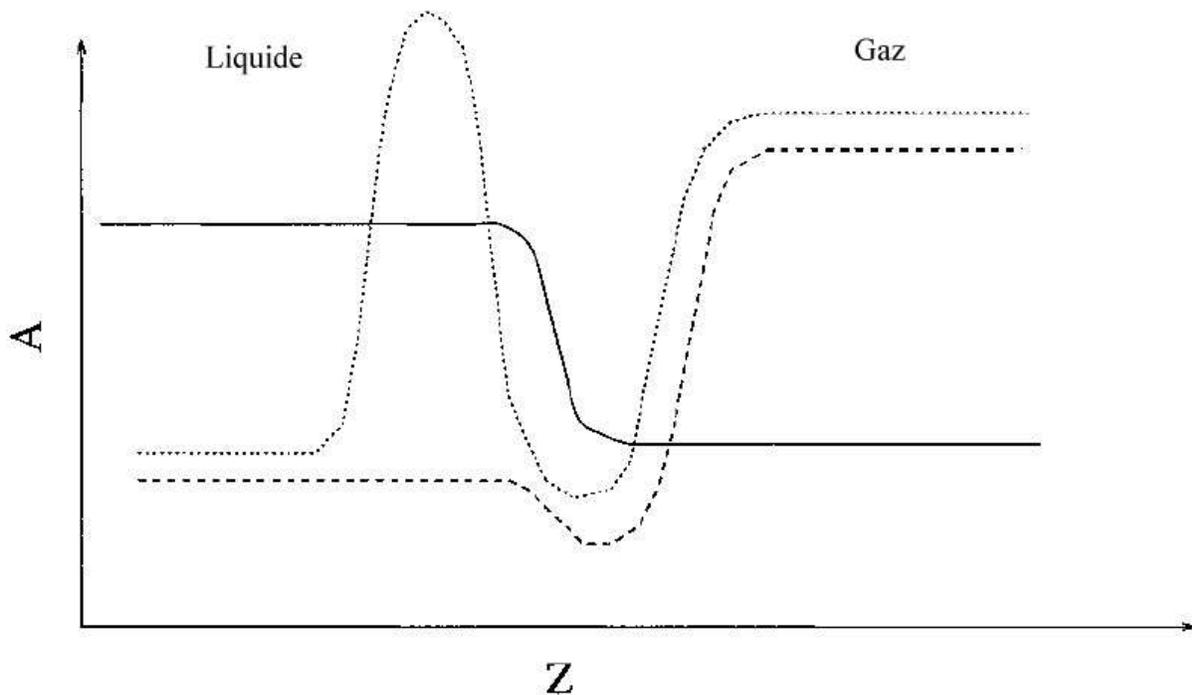


Figure 52 : Courbe d'énergie libre schématique. Le profil schématique de densité est en ligne pleine. Le profil schématique théorique est représenté en grands pointillés. Le profil schématique expérimental idéal est représenté en pointillés fins. (unités arbitraires)

La Figure 52 représente la variation de l'énergie libre, correspondant à l'insertion du COV dans une lame d'eau, en fonction de la coordonnée de l'insertion. Nous nous apercevons que, sur la courbe schématique expérimentale (courbe idéale pour le calcul de α), se trouve une barrière d'énergie libre qui est absente de la courbe d'énergie libre théorique.

Les auteurs pensent que l'absence de barrière d'énergie libre dans les simulations provient de l'utilisation d'un seul soluté en interaction avec la lame d'eau. Dans les conditions expérimentales, à haute concentration en soluté adsorbé sur la surface liquide/vapeur, cette surface peut devenir plus hydrophobe et le coefficient "d'accommodation" massique peut être différent de celui calculé (en prenant en compte cette saturation). La surface d'eau devenant saturée (expérimentalement, avec essentiellement des molécules de soluté adsorbées à l'interface liquide/vapeur), la nature physique de la surface en interaction avec le soluté (qui va entrer dans la lame d'eau), est totalement différente d'une

surface non saturée en interaction avec ce même soluté. On peut penser, par exemple, en considérant une interface liquide/vapeur saturée avec des molécules d'éthanol (solutés adsorbés), que les molécules de soluté s'orientent pour que l'oxygène de l'éthanol puisse créer des liaisons hydrogènes avec les molécules d'eau (de la phase liquide et de la phase liquide/vapeur), rendant l'interface hydrophobe.

Stewart *et al.* [122] ont effectué des calculs théoriques impliquant une lame d'eau contenant des molécules d'éthanol adsorbés sur l'interface liquide/vapeur. Il s'agit de la même étude que celle de Taylor *et al.* [119] (présentée ci-avant), en ajoutant seulement des molécules d'éthanol à l'interface. La valeur de $\Delta(\Delta G^\ddagger)$ obtenue dans cette étude est très peu différente de celle de Taylor *et al.* [119] (sans molécules d'éthanol à l'interface). En d'autres termes, ils n'ont obtenu l'effet souhaité par Wilson et Pohorille [121].

5.4 Etude de la capture d'une molécule organique par une goutte d'eau

Dans ce paragraphe, nous exposons les études préliminaires que nous avons effectuées au laboratoire. Elles ont consisté à importer et à tester les outils de Dynamique Moléculaire pour le calcul de profils d'énergie libre correspondant au transfert d'une molécule organique dans une lame d'eau (présentés ci-avant au paragraphe 5.3). Ces profils d'énergie libre nous ont permis d'estimer la valeur du coefficient "d'accommodation" massique (vu au paragraphe 5.2).

Dans un premier temps, nous nous sommes familiarisés avec le logiciel AMBER version 7 [36] en essayant de reproduire les résultats de Taylor *et al.* [119] sur la capture de la molécule d'éthanol. Nous avons calculé des profils d'énergie libre. Nous n'avons malheureusement pas pu reproduire leurs résultats avec la version standard de AMBER version 7.

Nous nous sommes tournés vers l'utilisation du logiciel MDpol [113] en collaboration avec son auteur, Jean-Christophe Soetens, du Laboratoire de Physico-Chimie Moléculaire (L.P.C.M.) de l'Université des Sciences de Bordeaux 1.

Nous avons étudié les composés organiques suivants à la température de 298 K :

- l'éthanol
- l'acétone
- le benzaldéhyde

5.4.1 Méthodologie pour le calcul de profil d'énergie libre correspondant à l'insertion d'un composé organique volatil dans une lame d'eau

1) Détails des calculs de l'énergie en Mécanique Moléculaire

Le logiciel MDpol [113] permet de considérer les espèces comme des systèmes rigides ou flexibles (nous avons choisi, pour nos calculs, d'utiliser des espèces représentées par un modèle rigide). Dans le cas rigide, le champ de forces se résume à un potentiel d'interaction intermoléculaire. Dans le modèle flexible, il faut définir en plus, dans le champ de forces, les termes intramoléculaires (liaisons, angles et torsions). Pour les modèles rigides ou flexibles, il est obligatoire de placer des charges partielles ponctuelles sur les différents sites atomiques. Nous avons choisi d'utiliser un jeu de charges tirées de nos propres calculs *ab initio* (sauf pour l'éthanol où nous avons repris les charges dans la littérature). Donc, sur la géométrie optimisée en MP2/6-31G(d,p), nous avons effectué un calcul de charges ESP (ElectroStatic Potential Fit) en RHF/6-31G(d).

Nous avons utilisé pour nos études, les paramètres OPLS de Jorgensen [123] [124] [125] pour les paramètres d'interactions intermoléculaires. Nous avons choisi le modèle d'eau SPC/E [118]. Ce modèle d'eau reproduit bien la tension de surface de l'eau et nous permettra de comparer directement nos résultats avec ceux de Taylor *et al.* [18].

2) Détails des calculs de Dynamique Moléculaire

Nous avons choisi d'effectuer nos calculs dans l'ensemble NVE (microcanonique).

Une cellule de simulation contenant 456 molécules d'eau de type SPC/E est agrandie dans une direction (selon z) de part et d'autre de 25 Å (pour créer du vide). Le centre de masse des molécules d'eau est maintenu au centre géométrique de la cellule au cours de la simulation, ce qui évite une dérive du solvant dans la cellule. Les conditions limites périodiques sont appliquées dans les trois directions de l'espace et un cut-off de 11,9 Å est appliqué. Le pas de cette dynamique est de 2 fs.

Nous avons positionné initialement le COV à 20 Å du centre de masse des molécules d'eau dans le vide de la cellule de simulation. Nous avons ensuite défini une coordonnée de réaction entre le centre de masse du soluté et le centre de masse des molécules d'eau. Cette coordonnée de réaction a été divisée en 50 intervalles, ce qui fait un pas (λ) de 0,4 Å. Pour chaque pas, une Dynamique Moléculaire est effectuée : 50 ps d'équilibrage + 200 ps de récolte de données (un exemple de courbe d'équilibrage est présenté en Annexe 9). L'énergie libre est calculée entre deux pas (λ) par les formules (5.2) et (5.3) (page 159) selon la méthode dite de "Potentiel of Mean Force" (PMF : calcul du potentiel de force moyenne).

5.4.2 Validation du choix des paramètres d'interactions dans nos simulations

Dans un premier temps, il était important de vérifier que les paramètres d'interaction utilisés, ici les paramètres OPLS, étaient valables pour décrire les interactions entre le soluté et les molécules d'eau. Pour ce faire, nous avons comparé l'énergie d'interaction (calculée de façon quantique et de façon classique) entre le soluté et une molécule d'eau.

Nous montrons dans les Annexes 8, 9 et 10, que les paramètres OPLS représentent bien, pour les trois systèmes étudiés, les interactions entre la molécule de COV et les molécules d'eau SPC/E. En effet, les énergies de stabilisation des complexes sont en bon accord avec les énergies de stabilisation calculées au niveau *ab initio* (MP2/6-31G(d,p)). Par exemple (en Annexe 9), l'énergie de stabilisation, pour le complexe Acétone-w1 est estimée à -25,7 kJ/mol, en *ab initio*, et à -30,4 kJ/mol au niveau classique.

5.4.3 Insertion d'une molécule d'éthanol dans une lame d'eau

Profil d'énergie libre correspondant à l'insertion d'une molécule d'éthanol dans une lame d'eau

Après avoir équilibré le système moléculaire à la température de 298 K, nous avons calculé deux profils d'énergie libre (Figure 53) à cette même température (afin de vérifier que les paramètres de la Dynamique Moléculaire étaient valables). Pour ce faire, nous avons placé le COV dans deux positions différentes (de part et d'autre de la lame d'eau, dans le vide). Pour chaque position, nous avons effectué une simulation indépendante correspondant à l'entrée de ce COV dans la lame d'eau. Sur cette Figure, nous représentons le profil de densité des molécules d'eau et les deux profils d'énergie libre.

Le profil bleu et le profil rouge sont symétriques et en noir est représenté la moyenne des deux courbes. La symétrie obtenue nous permet de dire que le temps d'échantillonnage est correct pour bien représenter le phénomène que nous voulons simuler.

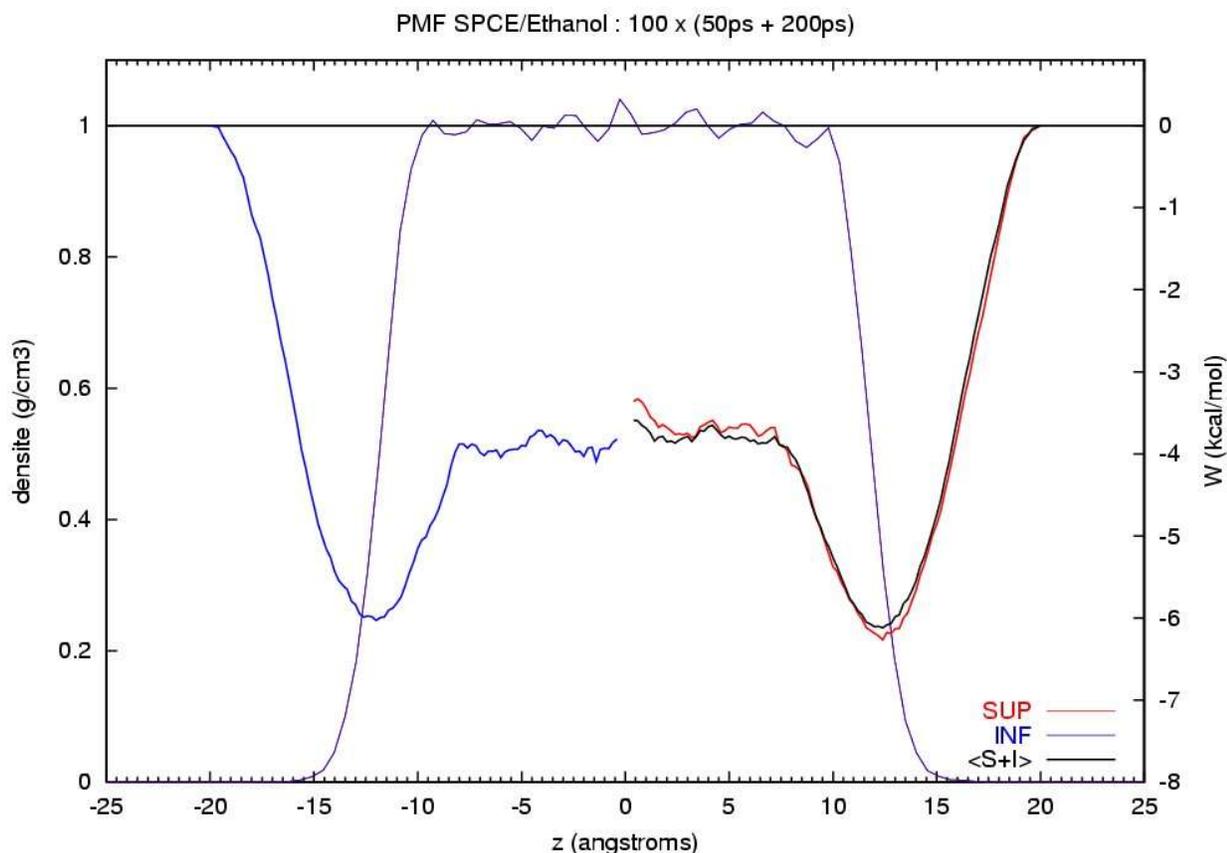


Figure 53 : Profils d'énergie libre de l'insertion d'une molécule l'éthanol dans une lame d'eau (T = 298 K)

La masse volumique de l'eau contenue dans la cellule de simulation est égale à 0 g/cm³ pour $z < -16 \text{ \AA}$ et pour $z > 15,5 \text{ \AA}$ (zone 1) et égale à 1 g/cm³ pour $-10 \text{ \AA} < z < 9,5 \text{ \AA}$ (zone 2). Pour $-16 \text{ \AA} < z < -10 \text{ \AA}$ et $9,5 \text{ \AA} < z < 15,5 \text{ \AA}$ (zone 3), la densité évolue de façon quasi linéaire.

La zone 1 correspond à la partie de la cellule de simulation qui contient le vide. Il n'y a pas de molécule. La zone 2 correspond à la phase liquide. La zone 3 correspond à l'interface liquide/vapeur (quelques molécules d'eau diffusent en direction du vide).

En partant du vide, et en approchant le COV de la lame d'eau, nos calculs montrent que l'énergie libre diminue. Les interactions entre le soluté et les molécules d'eau se trouvant dans l'interface liquide/vapeur sont stabilisantes. Comme dit précédemment, une fois le COV à l'interface, il entre ensuite dans la phase liquide. L'énergie libre augmente alors jusqu'à ce que le COV soit totalement solvato. Comme vu ci-avant, cette augmentation provient de deux contributions (un facteur entropique pour la création d'une cavité et un facteur dû aux liaisons hydrogènes).

La notation fait référence à la Figure 46, page 155. Le minimum d'énergie libre ($\Delta G_{\text{desorb}}^+$) est

estimé à 6,1 kcal/mol. $\Delta\Delta G^\ddagger$ est estimé à -3,5 kcal/mol et l'énergie libre de solvation (ΔG_{solv}) est du même ordre de grandeur (on ne localise pas distinctement un maximum).

Taylor *et al.* [119] ont trouvé une valeur de $\Delta G_{\text{desorb}}^\ddagger = 7,2$ kcal/mol, une valeur de $\Delta\Delta G^\ddagger = -5,4$ kcal/mol et une valeur de $\Delta G_{\text{solv}} = -5,8$ kcal/mol.

A la température de 298 K, nos résultats sont cohérents avec ceux de Taylor *et al.* et nous pouvons valider notre méthodologie.

5.4.4 Insertion d'une molécule d'acétone dans une lame d'eau

Profil d'énergie libre à la température de 298 K

Après avoir équilibré le système moléculaire à la température de 298 K, nous avons calculé le profil d'énergie libre (Figure 54) à cette même température. Nous avons placé le COV au-dessus de la lame d'eau, dans le vide. Sur cette Figure, nous représentons le profil de densité des molécules d'eau et le profil d'énergie libre.

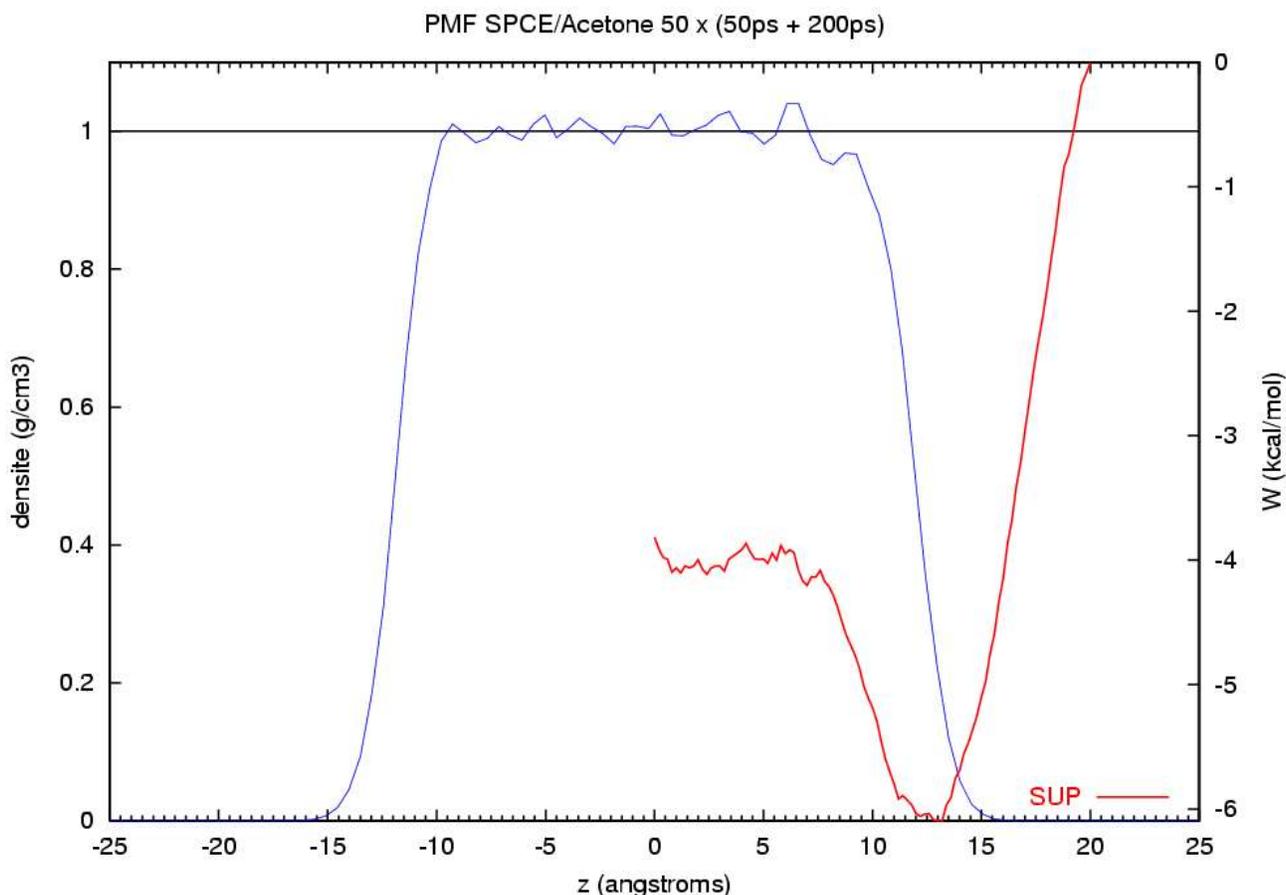


Figure 54 : Profil d'énergie libre correspondant à l'insertion d'une molécule d'acétone dans une lame d'eau (T = 298 K)

La masse volumique des molécules d'eau, dans la boîte de simulation, est égale à 0 g/cm³ pour $z < -15,5 \text{ \AA}$ et pour $z > 15,5 \text{ \AA}$ (vide : zone 1) et égale à 1 g/cm³ pour $-10 \text{ \AA} < z < 7,5 \text{ \AA}$ (phase liquide : zone 2). Pour $-15 \text{ \AA} < z < -10 \text{ \AA}$ et $7,5 \text{ \AA} < z < 15 \text{ \AA}$ (interface liquide/vapeur : zone 3), la densité évolue de façon linéaire.

La notation fait référence à la Figure 46, page 155. A partir du profil d'énergie libre, le minimum d'énergie libre ($\Delta G^+_{\text{desorb}}$) correspond à une énergie de 6,1 kcal/mol. $\Delta\Delta G^+$ est égale à -3,9 kcal/mol et l'énergie libre de solvation (ΔG_{solv}) est du même ordre de grandeur (on ne localise pas distinctement un maximum).

Nous avons voulu savoir comment évoluait l'interface liquide/vapeur au cours du calcul du profil d'énergie libre (dans le but de savoir si l'interface se déformait ou si le solvant subissait une dérive dans la cellule). Nous avons extrait pour trois fenêtres du PMF, le profil de densité des molécules d'eau. Les résultats sont présentés sur la Figure 55.

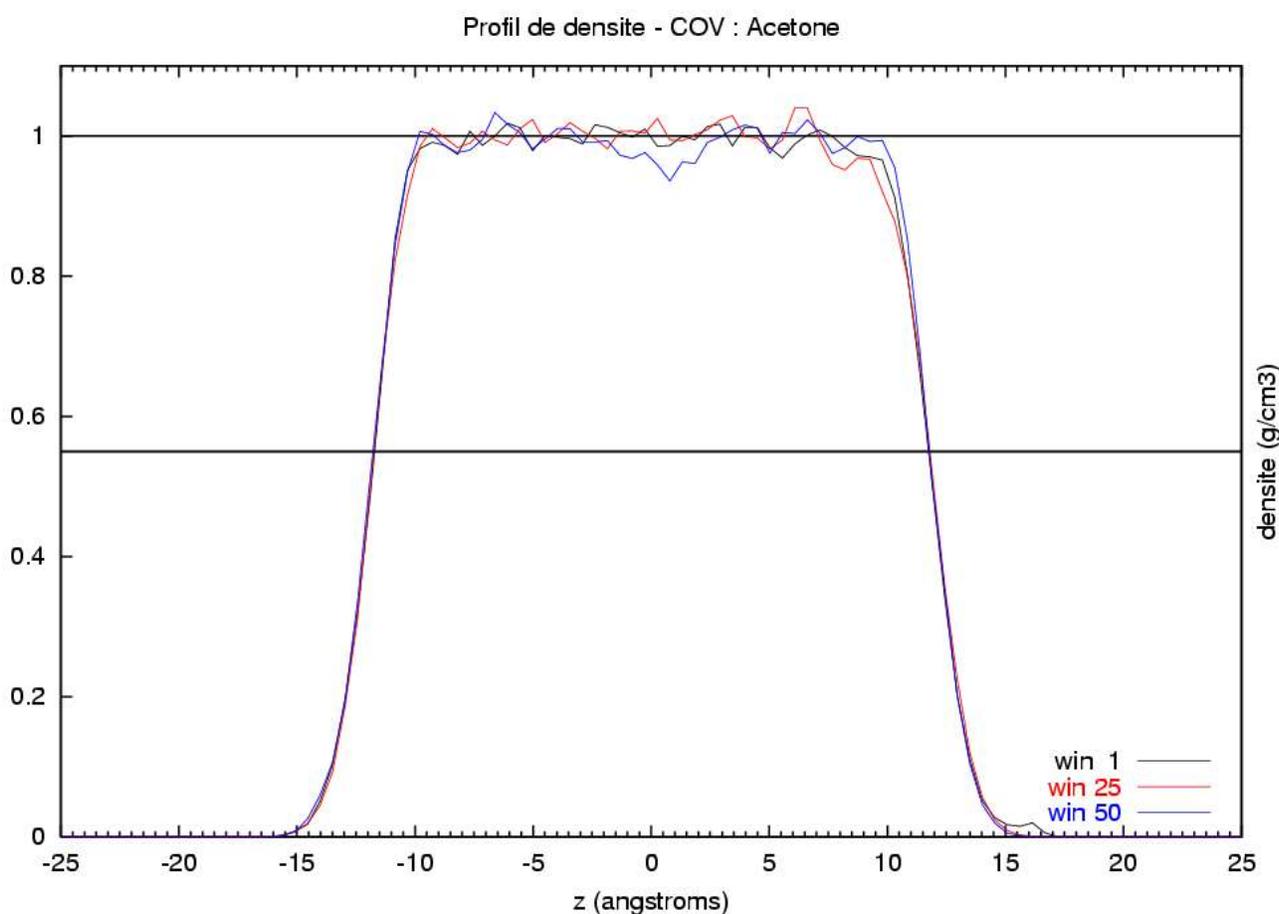


Figure 55 : Profils de densité des molécules d'eau pour trois fenêtres de la simulation (COV = Acétone et T=298 K)

A partir des profils de densité, nous nous apercevons que l'interface liquide/vapeur ne bouge pas au cours de toute la simulation et qu'elle ne subit pas de déformation par l'insertion du COV.

5.4.5 Insertion d'une molécule de benzaldéhyde dans une lame d'eau

Profil d'énergie libre à la température de 298 K

Après avoir équilibré le système moléculaire à la température de 298 K, nous avons calculé le profil d'énergie libre (Figure 56) à cette même température. Nous avons placé le COV au-dessus de la lame d'eau, dans le vide. Sur cette Figure, nous représentons le profil de densité des molécules d'eau et le profil d'énergie libre.

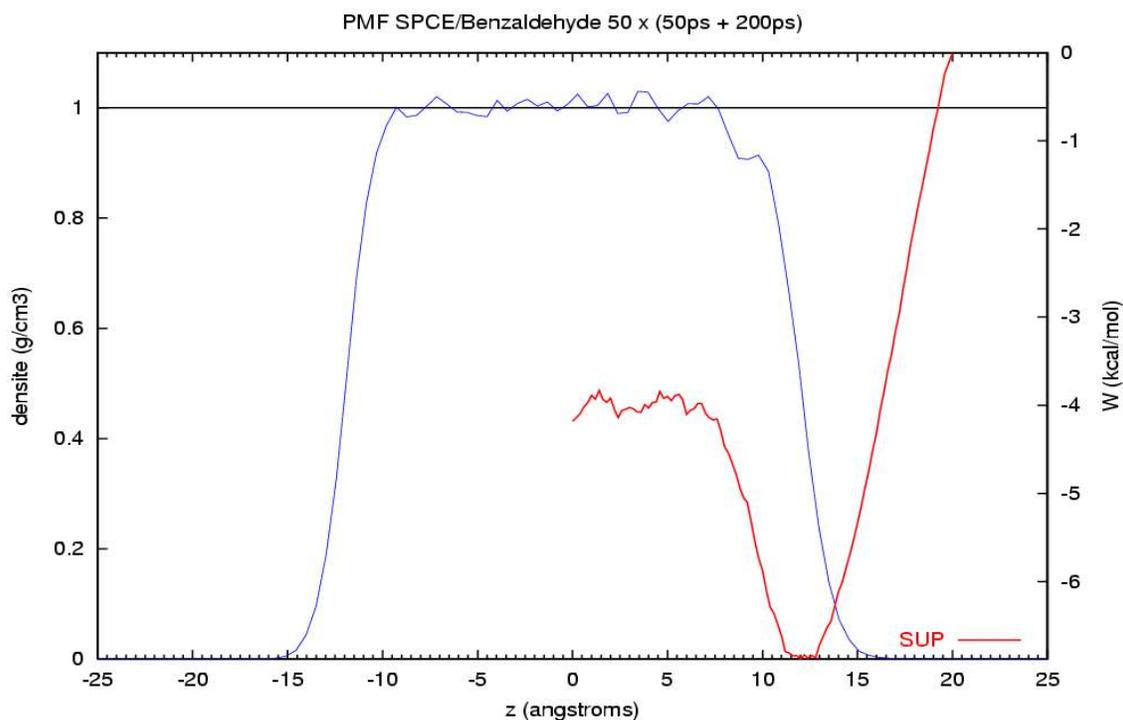


Figure 56 : Profil d'énergie libre correspondant à l'insertion d'une molécule de benzaldéhyde dans une lame d'eau (T = 298 K)

La masse volumique des molécules d'eau, dans la boîte de simulation, est égale à 0 g/cm³ pour $z < -15 \text{ \AA}$ et pour $z > 15,5 \text{ \AA}$ (vide : zone 1) et égale à 1 g/cm³ pour $-8 \text{ \AA} < z < 8,5 \text{ \AA}$ (phase liquide : zone 2). Pour $-15 \text{ \AA} < z < -8 \text{ \AA}$ et $8,5 \text{ \AA} < z < 15,5 \text{ \AA}$ (interface liquide/vapeur : zone 3), la densité évolue de façon quasi linéaire.

La notation fait référence à la Figure 46, page 155. A partir du profil d'énergie libre, le minimum d'énergie libre ($\Delta G^+_{\text{desorb}}$) correspond à une énergie de 6,9 kcal/mol. $\Delta\Delta G^+$ est égale à -3,8 kcal/mol et l'énergie libre de solvation (ΔG_{solv}) est du même ordre de grandeur (on ne localise pas distinctement un maximum).

Profil de densité à la température de 298 K

Nous avons voulu savoir comment évoluait l'interface liquide/vapeur au cours du calcul du profil d'énergie libre (dans le but de savoir si l'interface se déformait ou si le solvant subissait une dérive dans la cellule). Nous avons extrait pour trois fenêtres du PMF, le profil de densité des molécules d'eau. Les résultats sont présentés sur la Figure 57.

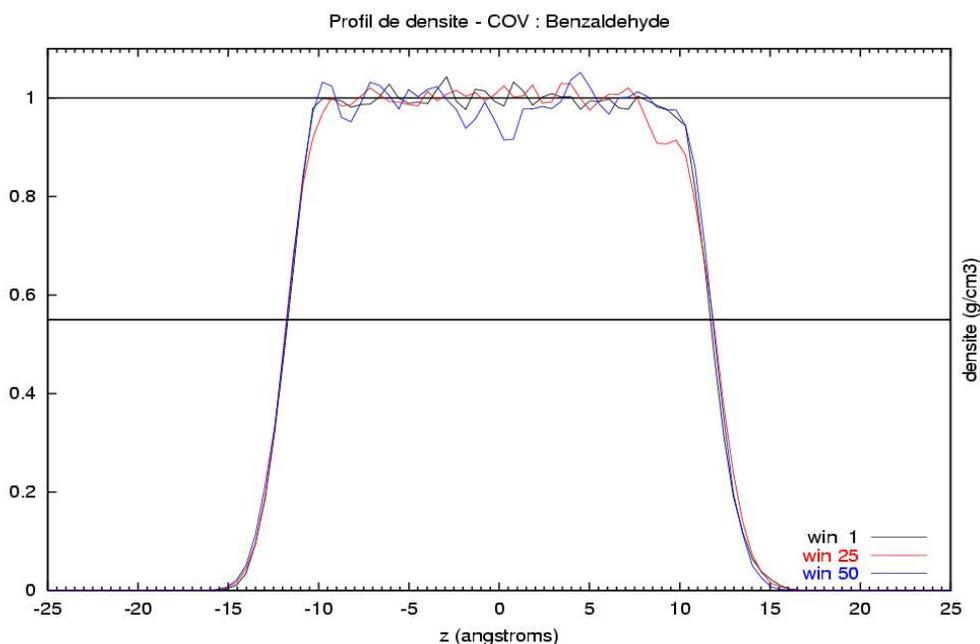


Figure 57 : Profils de densité des molécules d'eau pour trois fenêtres de la simulation (COV = Benzaldéhyde et T=298 K)

A partir des profils de densité, nous nous apercevons que l'interface liquide/vapeur ne bouge pas au cours de toute la simulation et qu'elle ne subit pas de déformation lors de l'insertion du COV.

5.4 Discussion

Nous avons calculé des profils d'énergie libre correspondant à l'insertion de composés organiques volatils (l'éthanol, l'acétone et le benzaldéhyde) dans une lame d'eau.

Nous regroupons dans le Tableau 18 les valeurs des barrières d'énergie libre pour chaque insertion de COV dans la lame d'eau ainsi que la valeur de Taylor *et al.* [119] pour l'éthanol.

<i>COV</i>	<i>Barrière d'énergie libre</i> $\Delta\Delta G^\ddagger$ <i>kcal/mol</i> <i>T=298 K</i>	<i>Coefficient "d'accommodation"</i> <i>massique α</i> <i>T=298 K</i>	<i>Expérience</i> <i>Nathanson et al. / Jayne et al.</i> <i>T=273 K [17] / 298 K [115]</i>
Ethanol (Taylor <i>et al.</i>)	-5,4	1,000	-/-
Ethanol	- 3,5	0,997	0,049/0,0092
Acétone	- 3,9	0,999	0,026/-
Benzaldéhyde	- 3,8	0,998	-/-

Tableau 18 : Coefficients "d'accommodation" massique

Tous les coefficients "d'accommodation" massique sont trouvés égaux à 1 (étant donné la valeur de $\Delta\Delta G^\ddagger < 0$).

Nos résultats concernant l'éthanol sont en bon accord avec les résultats de Taylor *et al.* [119] à la température de 298 K.

Nos résultats ne sont pas en accord avec les mesures expérimentales. Le coefficient "d'accommodation" massique déterminé de façon théorique présente une différence non négligeable par rapport aux coefficients expérimentaux. Ce désaccord provient peut-être du fait que les simulations de Dynamique Moléculaire représentent mal la barrière d'énergie libre.

Wilson *et al.* [121] pensent que, expérimentalement, quand une goutte d'eau passe à travers une phase gazeuse de COV, l'interface liquide/vapeur de la goutte d'eau se sature, et l'interface devient plus hydrophobe. Il serait alors plus difficile pour le COV d'entrer dans la phase liquide. En d'autres termes, il lui faudrait plus d'énergie libre pour entrer dans la phase liquide. Lors de nos simulations, une seule

molécule de COV est utilisée, et nous ne représentons pas cette saturation supposée de l'interface liquide/vapeur.

Stewart *et al.* [122] ont effectué une insertion d'une molécule d'éthanol dans une lame d'eau (avec une interface saturée en molécules d'éthanol) et n'ont pas observé de grandes différences sur la valeur de $\Delta\Delta G^\ddagger$ avec les mêmes calculs de Taylor *et al.* [119], réalisés sans saturation.

Une autre possibilité, pour expliquer les problèmes rencontrés lors de nos simulations de Dynamique Moléculaire, est peut-être l'absence de polarisabilité sur les molécules d'eau. En effet, le moment dipolaire des molécules d'eau est constant quelque soit l'endroit où l'on se place dans la boîte de simulation (Figure 58) pour toutes les molécules d'eau (dans le liquide et dans l'interface liquide/vapeur).

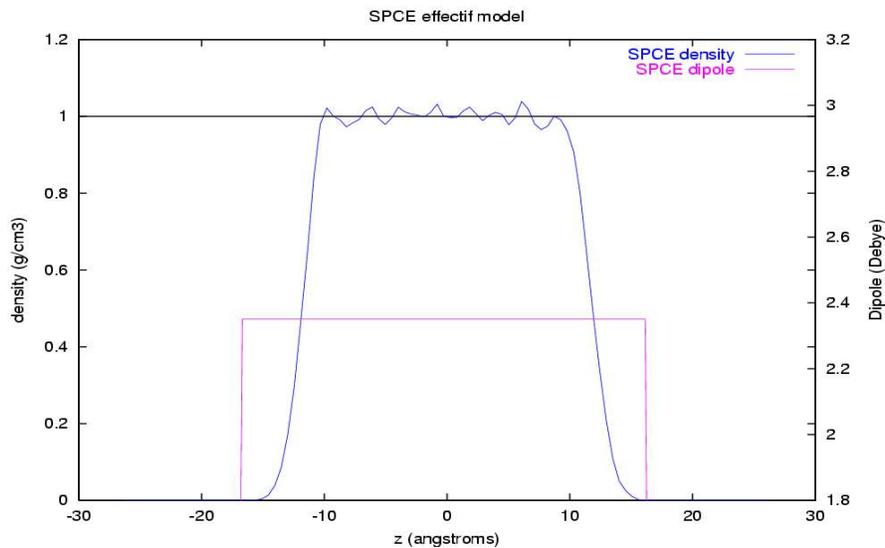


Figure 58 : Moment dipolaire des molécules d'eau calculé à partir d'une simulation de Dynamique Moléculaire sans polarisabilité

Les mêmes calculs réalisés avec un modèle d'eau polarisable montrent que le moment dipolaire des molécules d'eau évolue selon l'endroit où l'on se place (dans la phase liquide ou dans l'interface liquide/vapeur (Figure 59)). Sur cette Figure, nous voyons que le moment dipolaire varie de 1,8 D à 2,8 D dans l'interface liquide/vapeur.

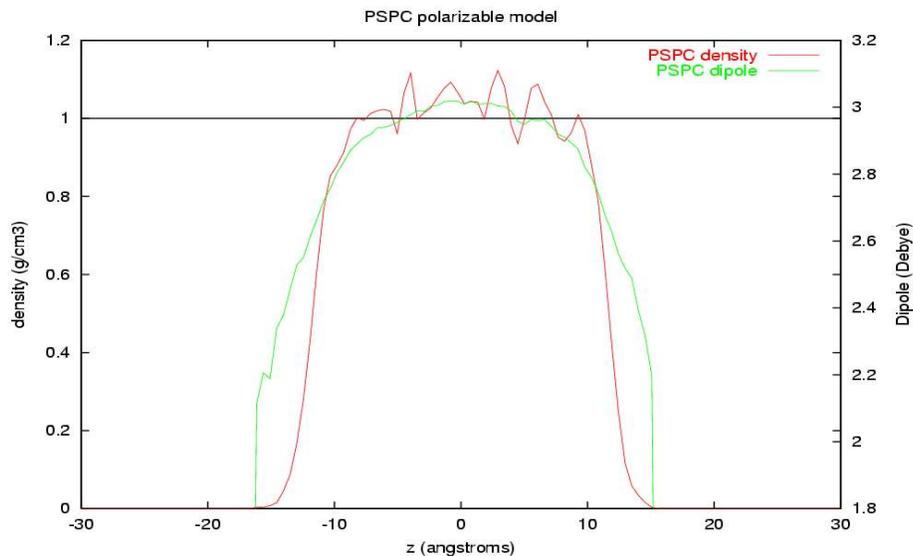


Figure 59 : Moment dipolaire des molécules d'eau calculé à partir d'une simulation de Dynamique Moléculaire incluant la polarisabilité sur les molécules d'eau

Les calculs incluant la polarisabilité (Figure 59) montrent que l'épaisseur de la lame d'eau (selon z) est juste suffisante pour représenter l'interface liquide/vapeur et le liquide (au centre de la boîte, nous retrouvons le moment dipolaire de l'eau liquide PSPC).

5.5 Conclusions et perspectives

De plus en plus d'études expérimentales et théoriques sont menées pour comprendre les processus hétérogènes se déroulant dans l'atmosphère. Dans le but d'apporter des données théoriques de coefficients "d'accommodation" massique à la communauté des atmosphéristes, nous avons mis en place, au laboratoire, les outils permettant d'effectuer des calculs de Dynamique Moléculaire, afin de calculer ces coefficients "d'accommodation" massique. Nous avons travaillé sur trois composés (l'éthanol, l'acétone et le benzaldéhyde).

Nous nous sommes basés sur les résultats théoriques de Taylor *et al.* [119]. Ils ont effectué des études théoriques sur l'insertion d'une molécule d'éthanol dans une lame d'eau et nos calculs sur l'éthanol sont cohérents avec les résultats de ces auteurs [119].

Par ailleurs, le coefficient "d'accommodation" massique que nous avons déterminé pour l'éthanol, mais aussi pour l'acétone et le benzaldéhyde sont estimés à 1,0 à la température de 298 K.

Cette valeur théorique ($\alpha = 1$) n'est pas en accord avec les résultats expérimentaux (donnant des valeurs de α très inférieure à 1).

Il est évident que cette étude préliminaire doit être complétée, à différentes températures, par des calculs de profils d'énergie libre sur les différents COV étudiés.

Il serait aussi très intéressant d'étudier un COV apolaire, comme par exemple le méthane, pour observer l'écart sur la barrière d'énergie libre avec d'autres COV polaires.

Afin de vérifier les hypothèses de Wilson *et al.* [121] sur la saturation de l'interface liquide/vapeur par les COV, il serait intéressant d'effectuer le calcul du profil d'énergie libre de l'insertion d'un COV dans une lame d'eau où sont déjà adsorbées des molécules de ce même COV. Ce genre de calculs commence à se développer [122] [126].

L'ajout de la polarisabilité nous semble réellement nécessaire pour bien décrire la lame d'eau et l'interface liquide/vapeur. Or, l'introduction de cette polarisabilité entraîne une augmentation du temps CPU d'un facteur 6 à 10 mais il serait intéressant de voir cet effet sur les barrières d'énergie libre.

Dans le processus "d'accommodation" [17] [116], il y a la formation d'un cluster $\text{COV}(\text{H}_2\text{O})_n$. Peux d'études ont été effectuées sur la détermination de la taille critique de ces clusters. Il serait très intéressant de mettre au point une méthodologie pour caractériser d'un point de vue théorique la taille

de ces clusters, et de voir l'influence de ceux-ci dans le processus "d'accommodation".

Comme nous l'avons vu dans le Chapitre 1, de nombreux radicaux sont présents dans l'atmosphère. Il serait donc très intéressant d'étendre nos études de Dynamique Moléculaire sur la capture de radicaux par une goutte d'eau atmosphérique (comme dans l'étude de Morita *et al.* concernant HO₂ [127]).

Enfin, des réactions sont possibles entre le composé organique volatil et d'autres molécules soit à l'interface liquide/vapeur, soit dans le liquide. Nos études réalisées dans ce travail, portent sur la compréhension des différentes étapes de la capture de ces COV dans une goutte d'eau atmosphérique. En perspectives, à long terme, il serait donc très intéressant d'étudier cette réactivité à l'interface liquide/vapeur et en phase liquide.

Pour informations, nos résultats font partie de calculs préliminaires. Ces études de Dynamique Moléculaire sont très longues en temps CPU. Il faut compter 30 jours de calculs sur une machine IBM/RS600 Power 3 pour effectuer un profil d'énergie libre correspondant à l'insertion d'un COV traité de façon rigide, dans une lame de 456 molécules d'eau.

CONCLUSIONS

Acétone + OH :

Nous avons effectué une étude théorique de la réaction atmosphérique Acétone + OH → Produits. Nos calculs montrent que la voie la plus favorable d'un point de vue théorique est la voie d'abstraction d'un hydrogène de l'acétone par le radical hydroxyle. La barrière électronique d'activation de ce processus est égale à 16,7 kJ/mol. Nos calculs montrent que les autres voies de réaction, mises en évidence théoriquement, ne sont pas favorables d'un point de vue énergétique. Les énergies mises en jeu sont très élevées par rapport à la voie d'abstraction. Wollenhaupt *et al.* [62] avaient émis l'hypothèse d'un changement de mécanisme à basse température, en ayant observé expérimentalement un comportement non-Arrhénius de la constante de vitesse globale de la réaction. Cet autre mécanisme proposé à basse température passait par la formation du radical méthyle. Nous n'avons pas caractérisé théoriquement une telle voie de réaction vers la formation du radical méthyle qui soit favorable.

Nos résultats sont en très bon accord avec les derniers résultats expérimentaux de la littérature puisque les expérimentateurs détectent la formation d'acide acétique en faible quantité dans leurs expériences et concluent que la voie d'abstraction est la voie majoritaire. De plus, les nouvelles études théoriques sur cette réaction sont en bon accord avec nos calculs.

Les résultats de Talukdar *et al.* [69] ont montré que le comportement non-Arrhénius peut être expliqué en ne considérant que la voie d'abstraction.

Acétone + OH + eau :

Nous avons ensuite étendu cette étude en ajoutant une molécule d'eau dans l'environnement proche de l'acétone et du radical hydroxyle. Nos calculs théoriques prédisent que la présence de cette molécule d'eau change significativement l'énergie et le profil d'enthalpie libre de la réaction Acétone + OH → Produits.

Nos calculs théoriques ont montré que la voie d'abstraction est la voie prédominante.

Les complexes ternaires OH...acétone...H₂O ont été caractérisés théoriquement, comme étant stables, particulièrement à basse température. Nous avons estimé les concentrations troposphériques des complexes (HO...H₂O, MC2w et MC1bw) et elles ont été estimées comme trop basses pour avoir une importance atmosphérique.

Processus hétérogène :

Enfin, afin de fournir des données théoriques sur des processus atmosphériques en phase hétérogène, nous avons effectué des calculs de Dynamique Moléculaire. Plus précisément, nous avons étudié l'insertion d'une molécule organique dans une goutte d'eau atmosphérique. Trois composés organiques volatils (l'éthanol, l'acétone et le benzaldéhyde) ont été étudiés. Ces calculs nous ont permis de déterminer théoriquement un coefficient "d'accommodation" massique pour chaque molécule. Nos résultats sur l'éthanol ($\alpha = 1$) sont en bon accord avec les résultats théoriques de Taylor *et al.*

Par ailleurs, nos résultats sont très éloignés des valeurs expérimentales.

Cette étude est un travail préliminaire et doit être complétée. Il sera très important de savoir pour quelles raisons, les propriétés issues des calculs de Dynamique Moléculaire et les propriétés issues des expériences ne convergent pas. Il sera très important dans la suite d'observer différents effets sur les calculs de Dynamique Moléculaire et sur la valeur calculée du coefficient "d'accommodation" massique, en particulier l'effet de la température, de la polarisabilité et de l'effet de la formation des clusters dans l'interface liquide/vapeur.

L'atmosphère est le siège de deux types de chimie : la chimie en phase gazeuse et la chimie hétérogène. Nous avons effectué, dans ce travail théorique, l'étude d'une réaction en phase gazeuse et l'étude de processus de capture de molécules organiques par une goutte d'eau. Jusqu'à maintenant, la grande partie des études théoriques et expérimentales se sont concentrées à des phénomènes en phase gazeuse. Depuis peu, les recherches en chimie atmosphérique se focalisent de plus en plus sur des phénomènes de types hétérogènes. Les données issues de ces travaux sont destinées à être importées dans les modèles atmosphériques, comme MOCAGE par exemple.

Toutes ces études sont réellement nécessaires, afin de bien comprendre cette chimie atmosphérique, car il devient urgent de trouver des solutions pour enrayer le problème de la pollution et de la qualité de l'air (que l'on rencontre de plus en plus fréquemment dans les grandes villes).

Annexe 1 : Géométries MP2 des deux voies d'abstraction

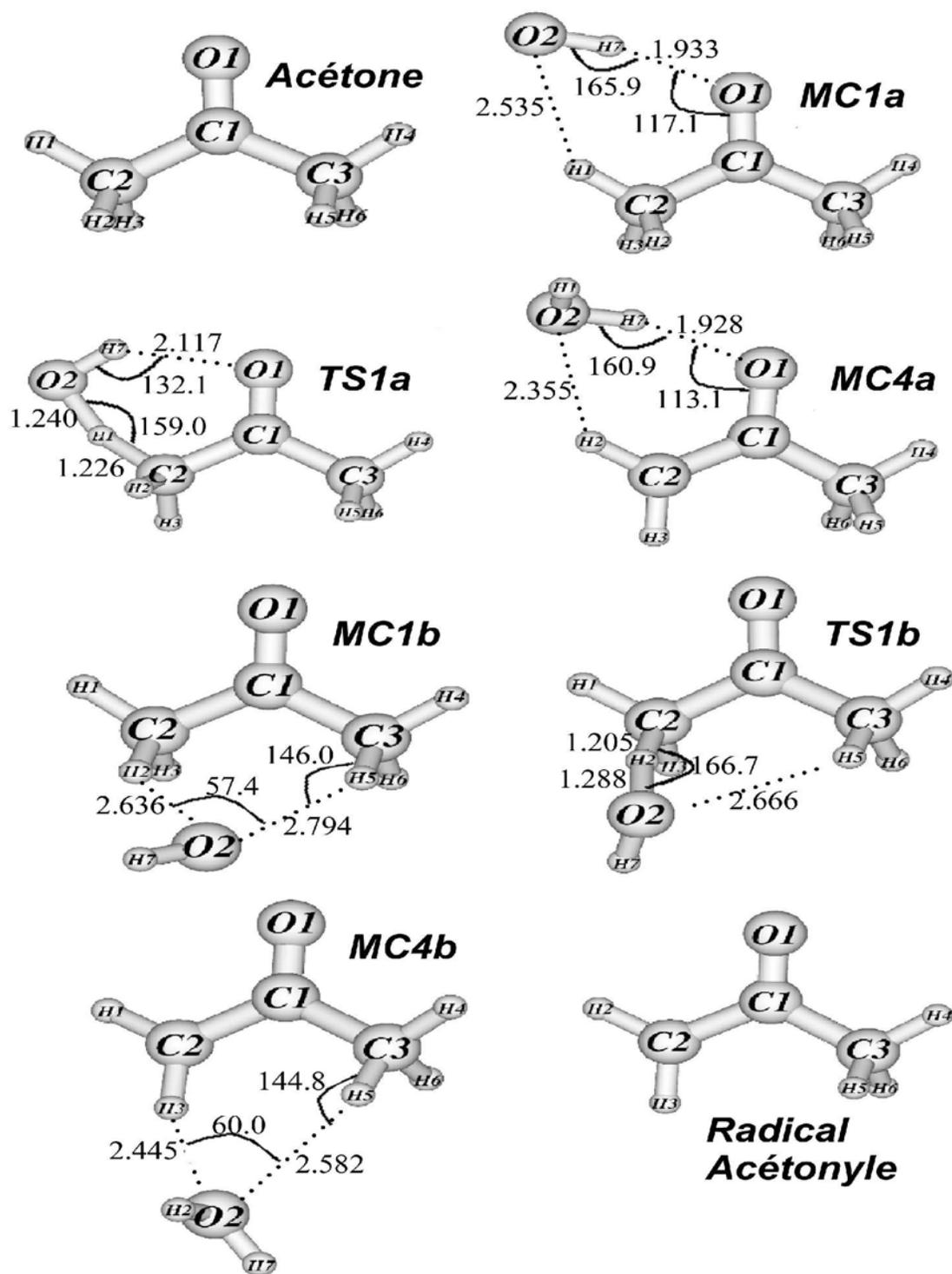


Figure A.1 : Géométries des points stationnaires des deux voies d'abstraction (MP2/6-31G(d,p)). Distances en Å et angles en degrés.

Coordonnées	OH + Acétone		MC1a		MC1b	TS1a		TS1b	MC4a		MC4b	CH ₃ COCH ₂ + H ₂ O	
	6-31G(d,p)	6-31++G(d,p)	6-31G(d,p)	6-31++G(d,p)	6-31G(d,p)	6-31G(d,p)	6-31++G(d,p)	6-31G(d,p)	6-31G(d,p)	6-31++G(d,p)	6-31G(d,p)	6-31G(d,p)	6-31++G(d,p)
O ₂ H ₁			2.535	2.863		1.240	1.266		0.962	0.963		0.961	0.963
O ₁ H ₇			1.933	1.923		2.117	2.211		1.928	1.886			
C ₁ O ₁	1.227	1.231	1.233	1.235	1.228	1.229	1.232	1.216	1.215	1.219	1.207	1.203	1.207
C ₁ C ₂	1.513	1.512	1.508	1.501	1.512	1.507	1.507	1.514	1.469	1.470	1.474	1.476	1.477
C ₁ C ₃	1.513	1.512	1.508	1.507	1.512	1.509	1.508	1.509	1.510	1.509	1.514	1.514	1.513
O ₂ H ₂					2.636			1.288	2.355	2.387	0.962		
C ₂ H ₁	1.086	1.086	1.085	1.086	1.086	1.226	1.213	1.085	3.727	4.097	1.078		
C ₂ H ₂	1.090	1.091	1.090	1.095	1.089	1.089	1.089	1.205	1.079	1.079	3.859	1.079	1.080
C ₂ H ₃	1.090	1.091	1.090	1.092	1.091	1.088	1.088	1.088	1.079	1.079	1.079	1.078	1.079
C ₃ H ₄	1.086	1.086	1.086	1.086	1.086	1.086	1.087	1.085	1.084	1.085	1.085	1.085	1.085
C ₃ H ₅	1.090	1.091	1.090	1.092	1.090	1.090	1.090	1.089	1.090	1.091	1.088	1.090	1.091
C ₃ H ₆	1.090	1.091	1.090	1.092	1.091	1.090	1.091	1.091	1.090	1.091	1.091	1.090	1.091
O ₂ H ₇	0.972		0.980	0.982	0.973	0.975	0.977	0.972	0.972	0.976	0.962	0.961	0.963
C ₂ C ₁ O ₁	121.8	121.7	122.2	121.9	121.9	121.8	121.5	121.0	121.7	121.6	121.7	121.4	121.2
C ₃ C ₁ O ₁	121.8	121.7	120.7	120.9	122.0	121.6	121.9	123.1	121.6	121.7	122.6	122.8	122.7
H ₁ C ₂ C ₁	109.6	109.8	110.2	110.6	109.6	107.6	107.8	112.1	85.2	82.2	117.6		
H ₂ C ₂ C ₁	110.2	110.0	109.7	110.2	109.4	111.6	111.6	105.8	118.1	118.8	102.1	122.1	121.8
H ₃ C ₂ C ₁	110.2	110.0	109.7	109.1	110.1	113.5	113.6	112.3	121.1	120.7	121.6	118.0	118.2
H ₄ C ₃ C ₁	109.6	109.8	109.8	110.0	109.6	109.6	109.8	109.5	109.4	109.5	109.2	109.2	109.4
H ₅ C ₃ C ₁	110.2	110.0	110.0	109.2	109.7	110.3	110.4	109.5	109.9	109.7	111.1	109.9	109.7
H ₆ C ₃ C ₁	110.2	110.0	110.0	110.4	110.2	109.5	109.2	109.6	109.6	109.5	108.1	109.9	109.7
C ₁ O ₁ H ₇			117.1	123.3		100.3	100.5		113.1	114.7			
O ₁ H ₇ O ₂			165.9	170.9		132.1	128.4		160.9	159.4			
H ₇ O ₂ H ₁									103.6	106.1		103.8	105.3
O ₂ H ₂ C ₂					152.7			166.7			54.2		
H ₇ O ₂ H ₂					92.7			99.1			104.3		
H ₁ C ₂ C ₁ O ₁	0.0	0.0	0.1	-8.0	-1.0	17.7	18.8	-7.6	-11.7	1.0	4.0		
H ₂ C ₂ C ₁ O ₁	-120.9	-121.0	-121.2	-130.2	-122.4	-98.0	-96.6	-124.2	-0.1	-0.8	-144.6	0.0	0.0
H ₃ C ₂ C ₁ O ₁	120.9	121.0	121.4	112.4	119.8	136.2	137.0	120.1	179.5	178.3	-173.2	180.0	179.9
H ₄ C ₃ C ₁ O ₁	0.0	0.0	0.0	-8.2	-0.9	4.9	7.6	2.7	0.9	0.6	16.3	0.0	0.0
H ₅ C ₃ C ₁ O ₁	120.9	121.0	121.1	112.1	120.2	126.5	129.5	124.5	122.1	121.9	140.0	120.9	121.0
H ₆ C ₃ C ₁ O ₁	-120.9	-121.0	-121.1	-130.2	-121.9	-115.5	-112.6	-117.9	-120.0	-120.3	-102.3	-120.9	-121.0
C ₃ C ₁ O ₁ C ₂	180.0	180.0	180.0	180.0	-179.4	-179.0	-179.4	179.9	180.0	179.9	178.8	180.0	180.0
C ₂ C ₁ O ₁ H ₇			0.0	3.0		-10.1	-12.4		-4.1	-6.6			
C ₁ O ₁ H ₇ O ₂			-0.1	6.6		-3.1	-1.8		19.2	-1.3			
O ₂ H ₂ C ₂ C ₁					-10.5			-86.9	3.2	11.5			
H ₇ O ₂ H ₂ C ₂					149.7			-50.7	0.8	-12.9			

Tableau A.1 : Géométries MP2 des points stationnaires des deux voies d'abstraction (distances en Å et angles en degrés)

Annexe 2 : Géométries MP2 de la voie d'addition-élimination

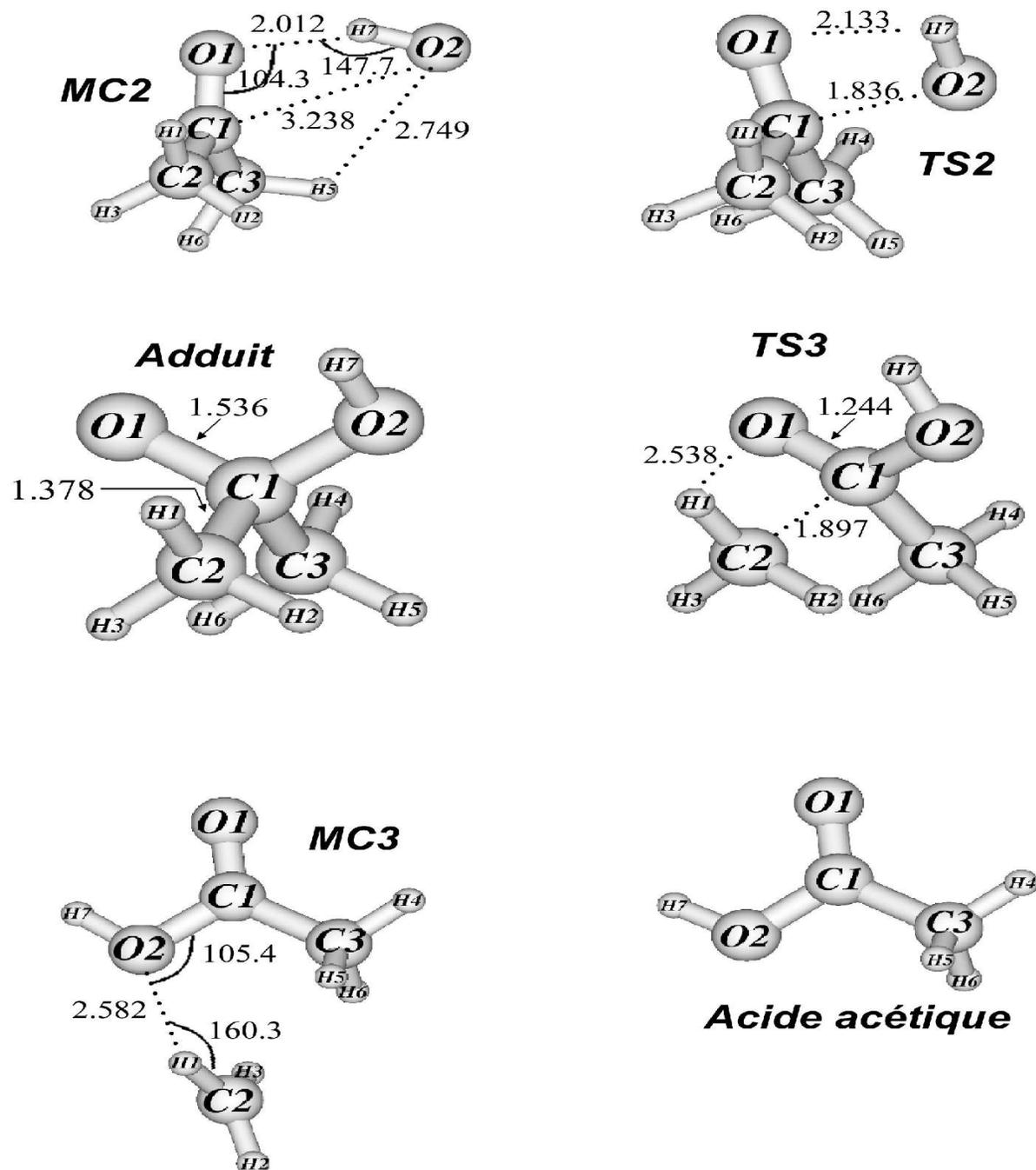


Figure A.2 : Géométries des points stationnaires de la voie d'addition-élimination (MP2/6-31G(d,p)). Distances en Å et angles en degrés.

Coordonnées	MC 2	TS 2		CH ₃ CO(OH)CH ₃		TS3	MC3	CH ₃ COOH + CH ₃
	6-31G(d,p)	6-31G(d,p)	6-31++G(d,p)	6-31G(d,p)	6-31++G(d,p)	6-31G(d,p)	6-31G(d,p)	6-31G(d,p)
<i>O</i> ₂ <i>C</i> ₁	3.238	1.836	1.837	1.419	1.426	1.390	1.365	1.362
<i>O</i> ₁ <i>H</i> ₇	2.012	2.133	2.160	2.413	2.422	2.264	2.276	2.278
<i>C</i> ₁ <i>O</i> ₁	1.232	1.252	1.257	1.378	1.379	1.244	1.217	1.217
<i>C</i> ₁ <i>C</i> ₂	1.507	1.511	1.509	1.536	1.536	1.897	4.071	
<i>C</i> ₁ <i>C</i> ₃	1.510	1.511	1.509	1.523	1.522	1.521	1.501	1.502
<i>C</i> ₂ <i>H</i> ₁	1.086	1.086	1.086	1.089	1.090	1.079	1.075	1.074
<i>C</i> ₂ <i>H</i> ₂	1.091	1.086	1.087	1.087	1.088	1.081	1.075	1.074
<i>C</i> ₂ <i>H</i> ₃	1.090	1.091	1.092	1.087	1.088	1.079	1.075	1.074
<i>C</i> ₃ <i>H</i> ₄	1.087	1.085	1.085	1.087	1.088	1.088	1.084	1.084
<i>C</i> ₃ <i>H</i> ₅	1.091	1.087	1.088	1.087	1.088	1.086	1.088	1.088
<i>C</i> ₃ <i>H</i> ₆	1.088	1.091	1.091	1.087	1.087	1.085	1.088	1.088
<i>O</i> ₂ <i>H</i> ₇	0.977	0.975	0.977	0.966	0.968	0.970	0.971	0.971
<i>O</i> ₂ <i>H</i> ₁							2.582	
<i>C</i> ₂ <i>C</i> ₁ <i>O</i> ₁	121.4	120.0	119.8	105.0	105.1	96.3	131.3	
<i>C</i> ₃ <i>C</i> ₁ <i>O</i> ₁	121.1	119.9	119.8	109.8	109.8	122.2	126.6	126.4
<i>H</i> ₁ <i>C</i> ₂ <i>C</i> ₁	109.9	109.4	109.7	110.0	110.1	103.1	33.2	
<i>H</i> ₂ <i>C</i> ₂ <i>C</i> ₁	109.5	111.5	111.5	108.0	107.7	99.9	129.1	
<i>H</i> ₃ <i>C</i> ₂ <i>C</i> ₁	110.2	107.7	107.2	111.0	110.8	105.5	103.7	
<i>H</i> ₄ <i>C</i> ₃ <i>C</i> ₁	109.5	109.0	109.3	109.2	109.3	106.5	109.3	109.3
<i>H</i> ₅ <i>C</i> ₃ <i>C</i> ₁	107.7	111.5	111.4	109.1	108.9	111.7	109.7	109.6
<i>H</i> ₆ <i>C</i> ₃ <i>C</i> ₁	112.2	107.5	107.2	110.1	110.0	109.8	109.3	109.6
<i>C</i> ₁ <i>O</i> ₁ <i>H</i> ₇	104.3	79.3	79.8	53.1	53.5	56.1	55.3	55.1
<i>O</i> ₁ <i>H</i> ₇ <i>O</i> ₂	147.7	79.7	78.2	73.3	72.9	78.8	77.0	76.9
<i>H</i> ₁ <i>C</i> ₂ <i>C</i> ₁ <i>O</i> ₁	- 1.9	-31.1	-32.2	-58.6	-58.7	-57.9	-106.4	
<i>H</i> ₂ <i>C</i> ₂ <i>C</i> ₁ <i>O</i> ₁	- 122.8	-153.8	-155.1	-177.2	-177.3	-176.7	167.1	
<i>H</i> ₃ <i>C</i> ₂ <i>C</i> ₁ <i>O</i> ₁	119.5	86.9	85.8	62.1	62.2	62.6	18.4	
<i>H</i> ₄ <i>C</i> ₃ <i>C</i> ₁ <i>O</i> ₁	- 32.2	30.9	30.6	60.6	59.2	74.6	3.1	0.1
<i>H</i> ₅ <i>C</i> ₃ <i>C</i> ₁ <i>O</i> ₁	85.1	153.3	153.2	179.4	178.0	- 166.8	124.3	121.0
<i>H</i> ₆ <i>C</i> ₃ <i>C</i> ₁ <i>O</i> ₁	- 155.0	-87.6	-88.0	-59.9	-61.3	- 43.4	-117.6	-120.9
<i>C</i> ₃ <i>C</i> ₁ <i>O</i> ₁ <i>C</i> ₂	- 177.3	157.5	157.3	121.5	121.8	107.6	101.5	
<i>C</i> ₂ <i>C</i> ₁ <i>O</i> ₁ <i>H</i> ₇	124.7	88.1	89.5	99.9	100.5	102.5	77.9	
<i>C</i> ₁ <i>O</i> ₁ <i>H</i> ₇ <i>O</i> ₂	- 29.1	29.9	28.1	30.1	29.3	6.9	0.2	0.0
<i>O</i> ₂ <i>C</i> ₁ <i>C</i> ₂ <i>C</i> ₃	- 99.5	- 107.0	- 107.3					

Tableau A.2 : Géométries MP2 des points stationnaires de la voie d'addition-élimination (distances en Å et angles en degrés)

Annexe 3 : Géométries MP2 des voies vers la formation du radical méthyle impliquant des complexes intermoléculaires

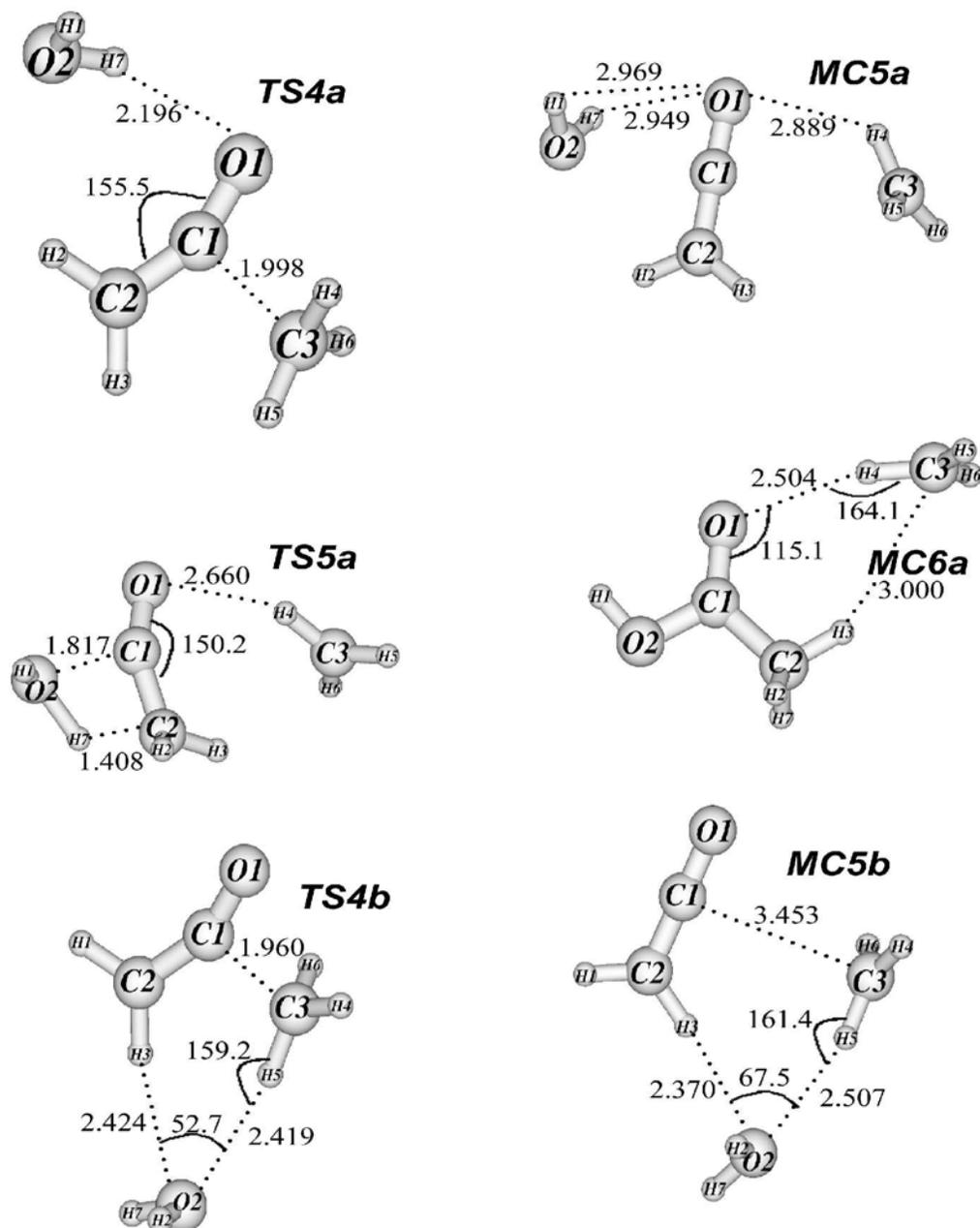


Figure A.3 : Géométries des points stationnaires de la voie vers la formation du radical méthyle (MP2/6-31G(d,p)). Distances en Å et angles en degrés.

Coordonnées	MC4a		MC4b	TS4a	TS4b	MC5a	MC5b	TS5a	MC6a	CH ₃ COOH + CH ₃
	6-31G(d,p)	6-31++G(d,p)	6-31G(d,p)							
<i>O</i> ₂ <i>H</i> ₁	0.962	0.963		0.962		0.963		0.971	0.971	
<i>O</i> ₁ <i>H</i> ₇	1.928	1.886		2.196		2.949		2.079		
<i>O</i> ₁ <i>H</i> ₁						2.969		3.083		
<i>C</i> ₁ <i>O</i> ₁	1.215	1.219	1.207	1.192	1.183	1.183	1.181	1.181	1.219	1.217
<i>C</i> ₁ <i>C</i> ₂	1.469	1.470	1.474	1.328	1.338	1.318	1.320	1.412	1.501	1.502
<i>C</i> ₁ <i>C</i> ₃	1.510	1.509	1.514	1.998	1.960	3.533	3.453	3.871	4.136	
<i>O</i> ₂ <i>H</i> ₂			0.962	2.613	0.963	2.738	0.963	2.584		
<i>C</i> ₂ <i>H</i> ₁	3.727	4.097	1.078		1.081		1.076			
<i>C</i> ₂ <i>H</i> ₂	1.079	1.079	3.859	1.082		1.075		1.085	1.088	1.088
<i>C</i> ₂ <i>H</i> ₃	1.079	1.079	1.079	1.070	1.070	1.076	1.077	1.083	1.084	1.084
<i>C</i> ₃ <i>H</i> ₄	1.084	1.085	1.085	1.079	1.081	1.075	1.075	1.075	1.075	1.074
<i>C</i> ₃ <i>H</i> ₅	1.090	1.091	1.088	1.078	1.079	1.075	1.075	1.075	1.075	1.074
<i>C</i> ₃ <i>H</i> ₆	1.090	1.091	1.091	1.081	1.080	1.075	1.075	1.075	1.075	1.074
<i>C</i> ₂ <i>H</i> ₇									1.088	1.088
<i>O</i> ₂ <i>H</i> ₇	0.972	0.976	0.962	0.965	0.963	0.963	0.963	1.230		
<i>C</i> ₂ <i>C</i> ₁ <i>O</i> ₁	121.7	121.6	121.7	155.5	154.4	178.9	179.3	150.2	126.5	126.4
<i>C</i> ₃ <i>C</i> ₁ <i>O</i> ₁	121.6	121.7	122.6	104.9	106.2	87.3	87.8	70.4	53.6	
<i>H</i> ₁ <i>C</i> ₂ <i>C</i> ₁	85.2	82.2	117.6		114.8		118.6	57.9		
<i>H</i> ₂ <i>C</i> ₂ <i>C</i> ₁	118.1	118.8	102.1	113.6		118.1		113.2	109.5	109.6
<i>H</i> ₃ <i>C</i> ₂ <i>C</i> ₁	121.1	120.7	121.6	124.5	123.8	118.9	119.3	114.3	109.5	109.3
<i>H</i> ₄ <i>C</i> ₃ <i>C</i> ₁	109.4	109.5	109.2	97.2	95.1	55.9	98.1	37.0	27.2	
<i>H</i> ₅ <i>C</i> ₃ <i>C</i> ₁	109.9	109.7	111.1	113.4	111.1	108.4	88.2	115.6	117.7	
<i>H</i> ₆ <i>C</i> ₃ <i>C</i> ₁	109.6	109.5	108.1	94.8	99.5	107.7	85.9	114.1	117.6	
<i>H</i> ₁ <i>O</i> ₂ <i>C</i> ₁									105.4	
<i>C</i> ₁ <i>O</i> ₁ <i>H</i> ₇	113.1	114.7		96.0		79.7		19.3		
<i>O</i> ₁ <i>H</i> ₇ <i>O</i> ₂	160.9	159.4		140.3		90.2		66.6		
<i>H</i> ₇ <i>O</i> ₂ <i>H</i> ₁	103.6	106.1		103.2		103.5		113.7		
<i>O</i> ₂ <i>H</i> ₂ <i>C</i> ₂			54.2	121.7	76.1	107.1	83.4	63.9		
<i>H</i> ₇ <i>O</i> ₂ <i>H</i> ₂			104.3	84.6	104.2	111.5	104.3	38.8		
<i>H</i> ₁ <i>C</i> ₂ <i>C</i> ₁ <i>O</i> ₁	-11.7	1.0	4.0	- 26.1	21.5	162.8	24.5	- 178.9	180.0	
<i>H</i> ₂ <i>C</i> ₂ <i>C</i> ₁ <i>O</i> ₁	- 0.1	-0.8	- 144.6	- 17.5		178.2		131.9	121.0	121.0
<i>H</i> ₃ <i>C</i> ₂ <i>C</i> ₁ <i>O</i> ₁	179.5	178.3	- 173.2	162.8	- 164.6	- 2.0	- 156.8	- 1.3	- 0.1	0.1
<i>H</i> ₄ <i>C</i> ₃ <i>C</i> ₁ <i>O</i> ₁	0.9	0.6	16.3	53.1	48.6	- 0.5	50.3	5.3	0.1	
<i>H</i> ₅ <i>C</i> ₃ <i>C</i> ₁ <i>O</i> ₁	122.1	121.9	140.0	175.4	169.1	113.7	170.7	112.1	103.0	
<i>H</i> ₆ <i>C</i> ₃ <i>C</i> ₁ <i>O</i> ₁	-120.0	-120.3	-102.3	- 63.5	- 67.6	- 115.2	- 68.7	- 103.1	- 103.0	
<i>C</i> ₃ <i>C</i> ₁ <i>O</i> ₁ <i>C</i> ₂	180.0	179.9	178.8	- 165.8	167.3	- 2.5	- 162.6	2.4	- 0.1	
<i>C</i> ₂ <i>C</i> ₁ <i>O</i> ₁ <i>H</i> ₇	-4.1	-6.6		4.5		167.0		117.1		
<i>C</i> ₁ <i>O</i> ₁ <i>H</i> ₇ <i>O</i> ₂	19.2	-1.3		37.2		50.5		121.6		
<i>O</i> ₂ <i>H</i> ₂ <i>C</i> ₂ <i>C</i> ₁	3.2	11.5		9.0	- 85.3	- 0.1	- 95.5	48.1		
<i>H</i> ₇ <i>O</i> ₂ <i>H</i> ₂ <i>C</i> ₂	0.8	- 12.9		11.7	- 93.7	56.4	-95.8	54.2		
<i>O</i> ₂ <i>C</i> ₁ <i>O</i> ₁ <i>C</i> ₂									180.0	

Tableau A.3 : Géométries MP2 des points stationnaires de la voie vers la formation du radical méthyle (distances en Å et angles en degrés)

	MC1a	MC1b	MC2	MC3	MC4a	MC4b	MC5a	MC5b	MC6a
1	36(0.1)	14(13.2)	11(4.1)	18(1.0)	55(2.9)	29(4.9)	9(0.0)	9(6.4)	25(0.6)
2	45(0.0)	51(11.4)	75(1.8)	55(1.1)	93(0.3)	65(187.8)	36(1.5)	38(22.4)	55(1.8)
3	78(6.7)	70(116.3)	104(7.5)	67(0.0)	130(17.7)	75(25.8)	36(8.0)	47(19.4)	63(0.3)
4	128(1.0)	91(10.2)	141(0.7)	83(0.1)	166(7.9)	97(49.9)	45(68.7)	56(2.5)	89(0.8)
5	167(4.6)	99(70.2)	161(5.3)	104(0.2)	181(101.7)	104(5.6)	59(0.6)	60(32.2)	102(0.5)
6	374(3.9)	119(80.0)	365(5.9)	113(0.3)	309(28.3)	118(77.4)	68(10.1)	85(15.2)	127(0.0)
7	465(0.8)	167(8.4)	381(108.3)	209(2.8)	352(70.0)	152(21.6)	96(20.8)	108(4.0)	232(3.2)
8	523(93.6)	366(2.5)	464(24.0)	405(3.5)	384(8.2)	308(1.1)	116(13.1)	127(29.5)	408(7.5)
9	531(118.3)	468(0.3)	509(111.2)	445(76.6)	520(3.2)	382(6.3)	137(0.1)	139(34.0)	472(87.4)
10	534(136.1)	508(14.8)	517(173.9)	526(21.0)	529(19.1)	505(12.6)	161(0.1)	142(271.7)	526(17.2)
11	782(0.4)	775(1.1)	776(0.7)	553(45.5)	665(238.8)	516(5.1)	258(363.2)	201(8.6)	557(45.3)
12	873(0.1)	874(1.0)	867(1.1)	653(118.9)	681(63.3)	651(41.7)	292(0.1)	279(31.1)	656(118.6)
13	888(2.7)	884(3.3)	909(3.7)	839(5.3)	805(0.1)	792(1.4)	400(2.2)	425(1.7)	843(2.7)
14	1062(0.1)	1060(0.4)	1056(0.3)	979(69.5)	897(10.5)	895(14.5)	421(87.4)	446(105.2)	984(65.3)
15	1093(2.5)	1095(4.6)	1089(4.6)	1044(7.6)	1012(9.4)	1013(11.2)	505(81.1)	507(46.7)	1044(5.5)
16	1233(53.9)	1218(56.5)	1226(63.0)	1167(191.7)	1059(11.0)	1058(5.6)	567(59.1)	612(71.9)	1172(205.5)
17	1370(17.6)	1363(10.2)	1364(10.5)	1304(43.9)	1254(91.6)	1230(100.3)	956(18.2)	974(7.6)	1314(54.0)
18	1377(53.6)	1371(63.4)	1372(63.9)	1389(60.5)	1369(45.0)	1369(41.0)	1107(6.3)	1115(2.9)	1392(62.9)
19	1446(3.3)	1448(0.1)	1445(16.7)	1414(1.0)	1439(33.1)	1438(27.8)	1366(15.5)	1393(13.7)	1414(1.2)
20	1447(0.0)	1454(2.6)	1448(8.7)	1423(0.6)	1448(8.2)	1454(13.8)	1413(2.5)	1415(1.3)	1429(0.5)
21	1454(23.6)	1456(19.7)	1454(5.0)	1458(10.2)	1456(8.9)	1461(8.7)	1416(1.1)	1428(1.3)	1456(10.2)
22	1468(19.8)	1472(12.1)	1468(13.3)	1460(6.7)	1636(67.3)	1590(69.8)	1598(54.4)	1588(66.4)	1463(6.9)
23	1691(116.8)	1705(93.7)	1693(106.8)	1766(235.6)	1970(1133.3)	1991(854.9)	2120(385.6)	2124(394.3)	1756(265.8)
24	2973(0.3)	2973(3.0)	2973(1.2)	2995(1.4)	2979(0.2)	2979(2.8)	3075(0.0)	3069(3.2)	2995(2.3)
25	2978(3.7)	2977(4.5)	2979(2.3)	3072(2.2)	3065(4.3)	3070(4.6)	3132(28.2)	3111(72.2)	3067(7.6)
26	3055(0.2)	3058(1.9)	3055(4.9)	3083(1.6)	3092(15.8)	3098(5.2)	3248(12.1)	3225(32.8)	3082(3.0)
27	3061(9.8)	3064(8.7)	3072(4.3)	3120(3.2)	3117(5.5)	3113(4.5)	3261(4.1)	3254(5.9)	3122(0.7)
28	3105(4.8)	3100(9.2)	3096(7.9)	3258(5.0)	3225(3.9)	3230(0.7)	3263(2.7)	3261(0.5)	3253(7.0)
29	3110(3.1)	3101(4.7)	3104(6.0)	3264(0.3)	3564(259.0)	3690(13.1)	3686(10.6)	3684(13.0)	3259(0.8)
30	3510(280.5)	3641(15.0)	3572(110.5)	3621(62.9)	3777(69.7)	3820(50.5)	3811(44.9)	3815(49.4)	3624(64.0)

Tableau A.4 : Fréquences de vibration harmoniques pour les complexes intermoléculaires caractérisés sur la SEP

Les fréquences sont données en cm^{-1} . Les valeurs entre parenthèses correspondent aux intensités IR (km/mol). Les fréquences et les intensités ont été calculées en MP2/6-31G(d,p) avec un facteur d'ajustement de 0,95 sur les fréquences de vibration

Annexe 4 : Géométries MP2 de la voie correspondant à l'addition de la molécule d'eau sur le radical Acétonyle

<i>Coordonnées</i>	<i>TS d'addition C=O</i>	<i>TS d'addition C-C</i>
O ₁ C ₁	1,324	1,198
C ₁ C ₂	1,462	1,714
C ₁ C ₃	1,507	1,514
O ₁ H ₁	1,249	
O ₂ H ₁	1,215	1,287
C ₂ H ₁		1,294
C ₂ H ₂	1,078	1,084
C ₂ H ₃	1,079	1,084
C ₃ H ₄	1,086	1,088
C ₃ H ₅	1,090	1,088
C ₃ H ₆	1,088	1,086
O ₂ H ₇	0,972	1,970
O ₂ C ₁	1,809	1,765
C ₂ C ₁ C ₃	117,2	109,3
C ₃ C ₁ O ₁	118,2	126,3
H ₁ C ₂ C ₁		65,3
H ₂ C ₂ C ₁	118,3	110,8
H ₃ C ₂ C ₁	121,7	112,6
H ₄ C ₃ C ₁	108,9	107,0
H ₅ C ₃ C ₁	107,9	108,7
H ₆ C ₃ C ₁	112,0	112,1
O ₂ C ₁ O ₁	89,3	116,1
H ₁ O ₁ C ₁	79,2	
H ₇ O ₂ H ₁	106,6	
H ₇ O ₂ C ₁		109,7
C ₃ C ₁ C ₂ O ₁	150,1	140,2
H ₁ O ₁ C ₁ C ₂	-110,1	
H ₁ C ₂ C ₁ C ₃		-92,9
H ₂ C ₂ C ₁ C ₃	161,8	161,9
H ₃ C ₂ C ₁ C ₃	-21,3	31,6
H ₄ C ₃ C ₁ C ₂	166,9	165,2

<i>Coordonnées</i>	<i>TS d'addition C=O</i>	<i>TS d'addition C-C</i>
H ₅ C ₃ C ₁ C ₂	-75,3	-77,6
H ₆ C ₃ C ₁ C ₂	45,0	44,1
O ₂ C ₁ O ₁ C ₂		96,7
O ₂ C ₁ O ₁ C ₃	-101,7	
H ₇ O ₂ C ₁ O ₁	-98,1	127,5

Tableau A.5 : Paramètres géométriques des points stationnaires se trouvant sur la voie d'addition de la molécule d'eau sur le radical acétonyle (Distances en Å, angles et angles dièdres en degrés). Les indices de ces paramètres correspondent à la Figure 35 page 120, et à la Figure 36 page 121.

Annexe 5 : Géométries MP2 de la voie correspondant à la formation de l'énol

<i>Coordonnées</i>	<i>TS énilisation</i>	<i>TS énilisation en présence de OH</i>
O ₁ C ₁	1,300	1,292
C ₁ C ₂	1,416	1,413
C ₁ C ₃	1,491	1,496
C ₂ H ₁	1,482	1,393
C ₂ H ₂	1,082	1,080
C ₂ H ₃	1,086	1,086
C ₃ H ₄	1,086	1,087
C ₃ H ₅	1,089	1,087
C ₃ H ₆	1,090	1,091
O ₁ H ₇		1,159
O ₂ H ₇		1,287
O ₂ H ₁		1,260
C ₂ C ₁ C ₃	130,6	123,6
C ₂ C ₁ O ₁	108,9	119,8
H ₁ C ₂ C ₁	66,0	92,4
H ₂ C ₂ C ₁	121,4	117,0
H ₃ C ₂ C ₁	112,3	115,2
H ₄ C ₃ C ₁	111,4	110,4
H ₅ C ₃ C ₁	109,0	110,9
H ₆ C ₃ C ₁	109,4	108,4
O ₂ H ₁ C ₂		142,9
H ₇ O ₂ H ₁		80,9
C ₂ C ₁ C ₃ O ₁	-177,9	-174,9
H ₁ C ₂ C ₁ C ₃	167,6	133,3
H ₂ C ₂ C ₁ C ₃	23,9	2,2
H ₃ C ₂ C ₁ C ₃	-116,2	-135,8
H ₄ C ₃ C ₁ C ₂	-162,5	-144,2
H ₅ C ₃ C ₁ C ₂	-41,2	-21,2
H ₆ C ₃ C ₁ C ₂	75,8	97,2
O ₂ C ₂ C ₁ C ₃		148,9
H ₇ O ₂ C ₂ C ₁		22,7

Tableau A.6 : Paramètres géométriques des points stationnaires se trouvant sur la voie de la formation de l'énol (Distances en Å, angles et angles dièdres en degrés). Les indices de ces paramètres correspondent à la Figure 39 page 123, et à la Figure 40 page 124.

Annexe 6 : Géométries MP2 de la voie vers la formation du méthanol

	<i>TS</i>	<i>méthanol</i>	<i>CH3CO</i>
C ₁ -C ₂	1.510		1.514
C ₂ -C ₃	1.833		
C ₁ -H ₁	1.087		1.089
C ₁ -H ₂	1.088		1.088
C ₁ -H ₃	1.089		1.088
C ₃ -H ₄	1.078	1.086	
C ₃ -H ₅	1.083	1.093	
C ₃ -H ₆	1.079	1.093	
C ₂ -O ₁	1.195		1.197
O ₂ -H ₇	0.969	0.963	
O ₂ -C ₃	1.785	1.421	
C ₁ -C ₂ -C ₃	112.0		
C ₁ -C ₂ -O ₁	127.3		127.3
H ₁ -C ₁ -C ₂	109.7		111.2
H ₂ -C ₁ -C ₂	109.6		108.5
H ₃ -C ₁ -C ₂	108.6		108.5
H ₄ -C ₃ -C ₂	90.1		
H ₅ -C ₃ -C ₂	87.2		
H ₆ -C ₃ -C ₂	93.6		
H ₇ -O ₂ -C ₃	101.9	107.3	
H ₄ -C ₃ -O ₂		106.5	
H ₅ -C ₃ -O ₂		112.5	
H ₆ -C ₃ -O ₂		112.5	
O ₂ -C ₃ -C ₂	176.7		
C ₁ -C ₂ -C ₃ -O ₁	-178.2		
H ₁ -C ₁ -C ₂ -O ₁	-7.7		0.0
H ₂ -C ₁ -C ₂ -O ₁	-129.6		-121.6
H ₃ -C ₁ -C ₂ -O ₁	112.8		121.7
H ₄ -C ₃ -C ₂ -O ₁	-23.8		
H ₅ -C ₃ -C ₂ -O ₁	96.9		

	<i>TS</i>	<i>méthanol</i>	<i>CH3CO</i>
H ₆ -C ₃ -C ₂ -O ₁	-144.0		
H ₄ -C ₃ -O ₂ -H ₇		180.0	
H ₅ -C ₃ -O ₂ -H ₇		61.4	
H ₆ -C ₃ -O ₂ -H ₇		-61.5	
O ₂ -C ₃ -C ₂ -C ₁	-77.4		

Tableau A.7 : Paramètres géométriques des points stationnaires se trouvant sur la voie vers la formation du méthanol (Distances en Å, angles et angles dièdres en degrés). Les indices de ces paramètres correspondent à la Figure 43 page 130.

Annexe 7 : Paramètres géométriques des voies d'abstraction et d'addition en présence d'une molécule d'eau

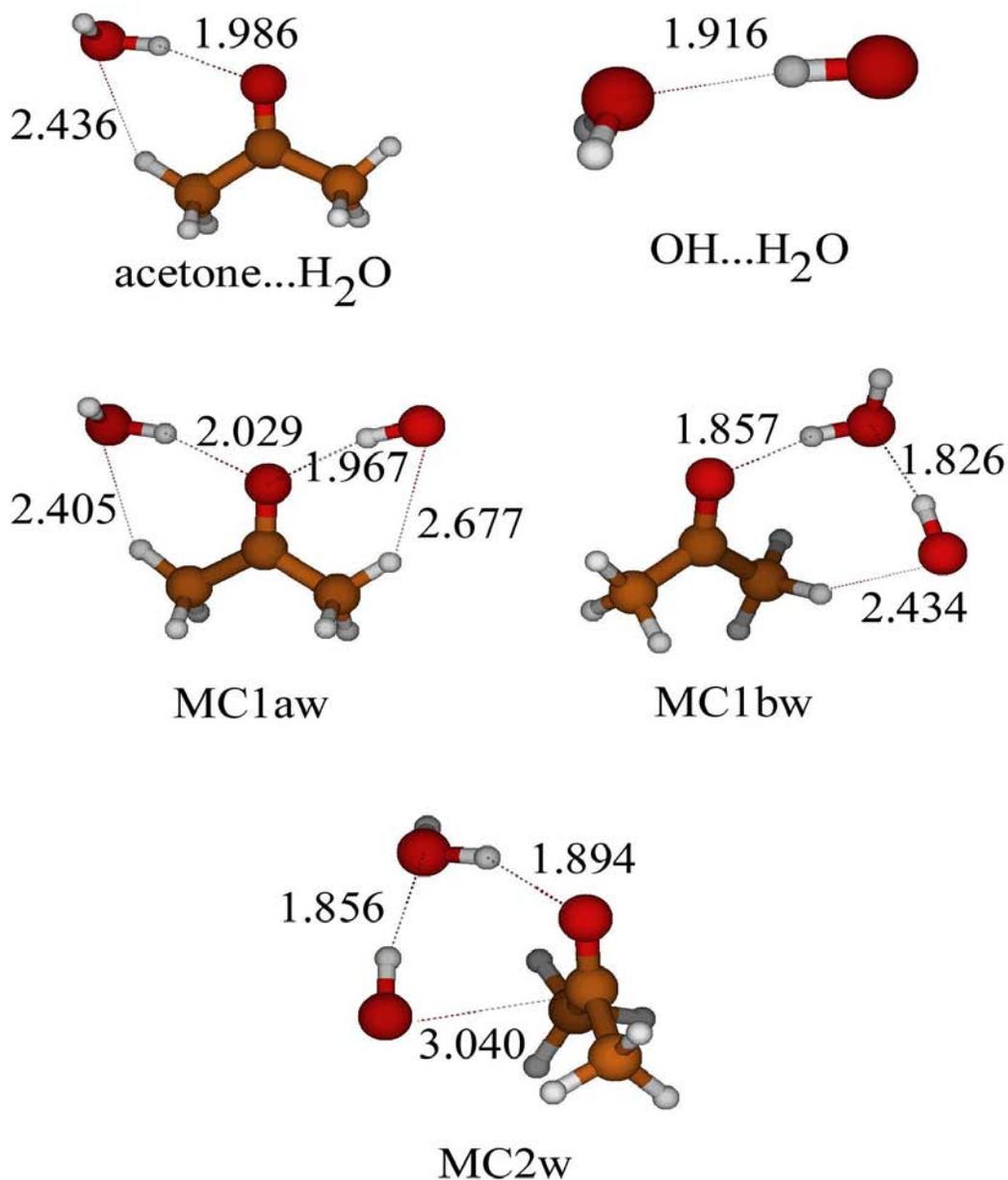


Figure A.4 : Structures optimisées des complexes intermoléculaires des voies d'abstraction et de la voie d'addition en présence d'une molécule d'eau Niveau (MP2/6-31G(d,p)). Distances en Å.

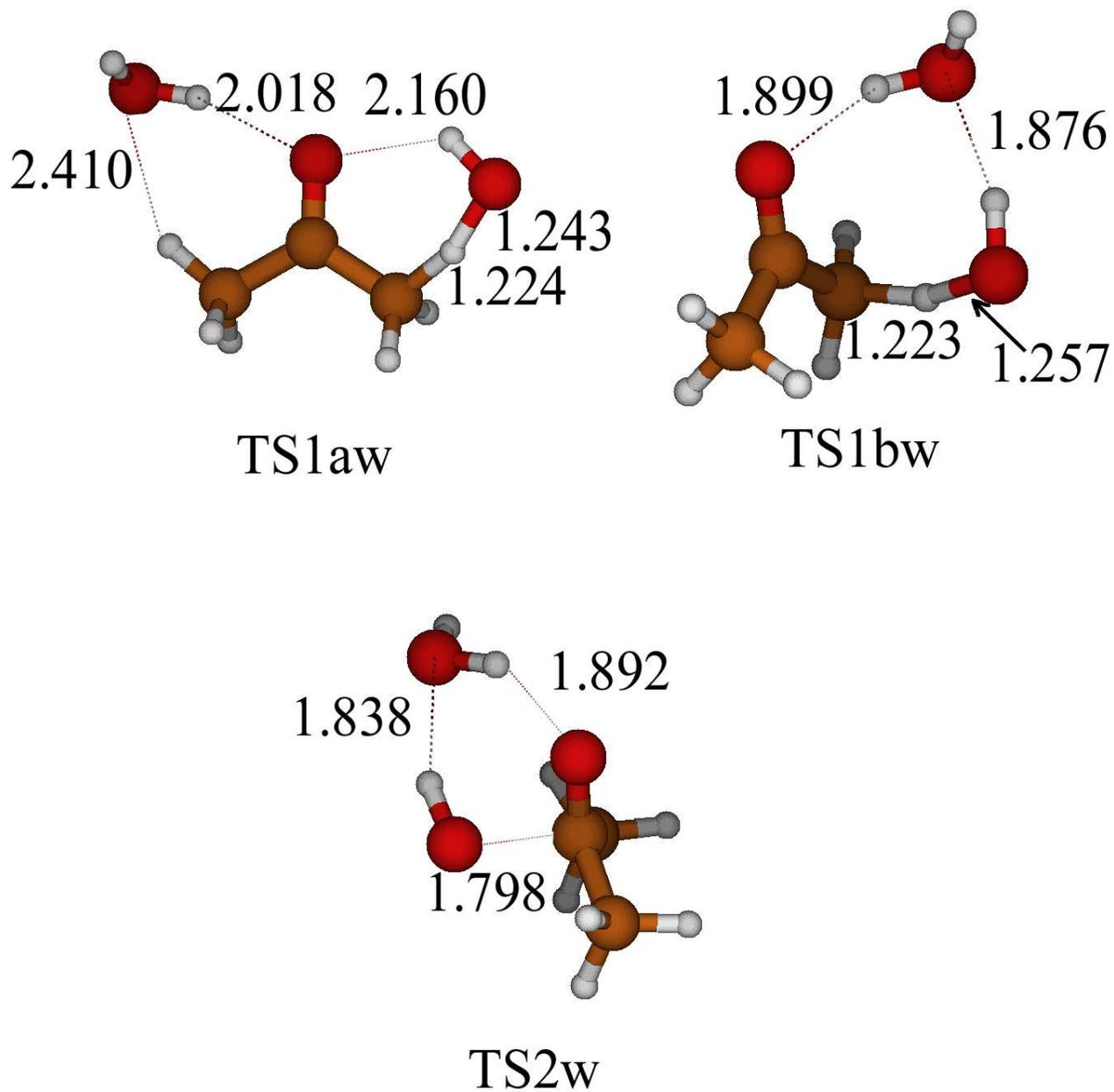


Figure A.5 : Structures optimisées des états de transition des voies d'abstraction et de la voie d'addition en présence d'une molécule d'eau Niveau (MP2/6-31G(d,p)). Distances en Å.

<i>TS</i>	<i>Fréquence imaginaire (cm⁻¹)</i>
TS1a	2272 i
TS1b	1949 i
TS2	822 i
TS3	863 i
TS4a	1431 i
TS5a	1763 i
TS4b	1630 i
TS d'addition sur C=O	1827 i
TS d'addition sur C-C	2764 i
Enolisation simple	2286 i
Enolisation assistée	2031 i
TS formation méthanol	1601 i
TS1aw	2264 i
TS1bw	2100 i
TS2w	749 i

Tableau A.8 : Fréquences de vibration imaginaires des états de transition étudiés sur le système moléculaire Acétone + OH
Valeurs en cm⁻¹

Annexe 8 : Validation des paramètres OPLS pour les interactions Ethanol-SPC/E et paramètres géométriques de la molécule d'éthanol et des complexes Ethanol-w1 et Ethanol-w2

1) Calculs au niveau Chimie Quantique

Optimisation de géométrie de l'éthanol et de deux complexes ethanol-H₂O (MP2/6-31G(d,p)) :

Ethanol :

Nous avons optimisé dans un premier temps la géométrie de l'éthanol. La géométrie est donnée Figure A.6 et les paramètres géométriques sont reportés à la fin de cette Annexe (Tableau A.12).

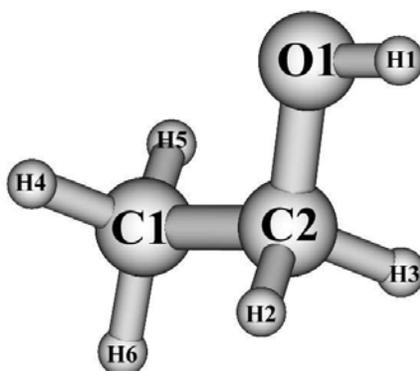


Figure A.6 : Géométrie optimisée de l'éthanol (MP2/6-31G(d,p))

Nous reportons les valeurs des moments dipolaires calculés et la valeur expérimentale sur la molécule d'éthanol dans le Tableau A.9.

	<i>Moment dipolaire (D)</i>
MP2/6-31G(d,p)	1,78
RHF/6-31G(d)	1,81
RHF/6-31G(d) (ESP)	1,78
Expérience	1,74

Tableau A.9 : Moment dipolaire de la molécule d'éthanol

Complexe ethanol-w1 :

Nous avons optimisé la géométrie du complexe moléculaire ethanol-H₂O. La géométrie est représentée Figure A.7 et les paramètres géométriques sont reportés à la fin de cette Annexe (Tableau A.13).

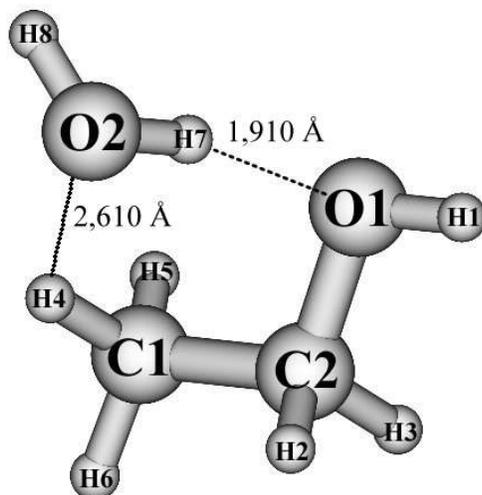


Figure A.7 : Géométrie optimisée du complexe éthanol-w1 (MP2/6-31G(d,p))

L'énergie de stabilisation du complexe (en MP2/6-31G(d,p)) est égale à -25,9 kJ/mol. Ce résultat est en bon accord avec les résultats de Katrib *et al.* [19] qui ont déterminé une énergie de stabilisation de -21,0 kJ/mol en B3LYP.

Ce complexe est stabilisé par des liaisons hydrogènes H₄-O₂ = 2,610 Å et H₇-O₁ = 1,921 Å.

Complexe éthanol-w2 :

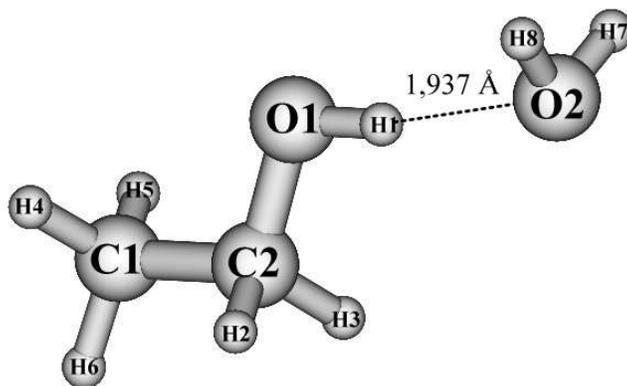


Figure A.8 : Géométrie optimisée du complexe éthanol-w2 (MP2/6-31G(d,p))

Nous avons optimisé la géométrie du complexe moléculaire éthanol-H₂O. La géométrie est représentée Figure A.8 et les paramètres géométriques sont reportés à la fin de cette Annexe (Tableau A.13).

L'énergie de stabilisation du complexe (en MP2/6-31G(d,p)) est égale à -23,0 kJ/mol. Ce résultat est en bon accord avec les résultats de Katrib *et al.* [19] qui ont déterminé une énergie de stabilisation de -18,0 kJ/mol en B3LYP.

Ce complexe est stabilisé par une liaison hydrogène H₁-O₂ = 1,937 Å.

2) Calculs au niveau classique

Pour les calculs de minimisation d'énergie, de Dynamique Moléculaire et les calculs d'énergie libre, nous avons repris les paramètres OPLS et les charges de Jorgensen *et al.* [123] [124].

Nous représentons Figure A.9 la molécule d'éthanol. Les différents atomes définissent un groupement CH₃, un groupement CH₂, un atome d'oxygène et un atome d'hydrogène.

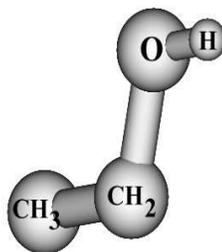


Figure A.9 : Représentation de la molécule d'éthanol

Les paramètres géométriques utilisés pour les calculs sont donnés dans le Tableau A.10, les charges Jorgensen *et al.* et les paramètres de Lennard-Jones OPLS sont donnés dans le Tableau A.11.

<i>Liaison</i>	<i>Distance (en Å)</i>
CH ₃ -CH ₂	1,530
CH ₂ -O	1,430
O-H	1,530

Tableau A.10 : Paramètres géométriques OPLS pour la molécule éthanol

Atome ou groupe d'atomes	charges	σ (en Å)	ϵ (kcal/mol)
O (COH)	-0,700	3,070	0,170
H (COH)	0,435	0,000	0,000
CH ₃	0,000	3,905	0,175
CH ₂	0,000	3,905	0,118

Tableau A.11 : Charges et paramètres de Lennard-Jones OPLS pour la molécule éthanol

Minimisation d'énergie :

Une minimisation d'énergie a été effectuée afin de vérifier que les paramètres OPLS (pour l'éthanol) et les paramètres SPC/E (pour l'eau) sont compatibles et qu'ils représentent bien les interactions entre le soluté et le solvant.

Le système moléculaire contient une molécule d'éthanol et une molécule d'eau.

Le moment dipolaire calculé de l'éthanol est égal à 2,22 D.

Deux complexes ont été caractérisés sur la surface d'énergie potentielle :

Le complexe éthanol-w1 (Figure A.10) :

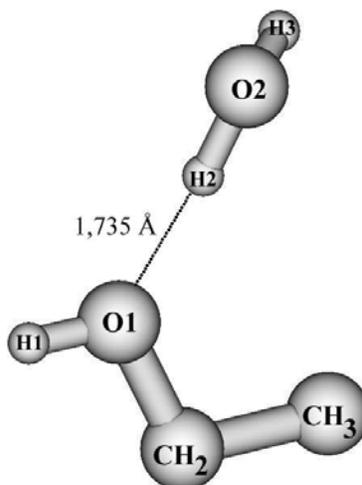


Figure A.10 : Complexe éthanol-w1

L'énergie de stabilisation est égale à -28,7 kJ/mol, et la distance H₂-O₁ = 1,735 Å, ce qui est en bon accord avec nos résultats *ab initio* (-25,9 kJ/mol et H₇-O₁ = 1,921 Å).

Le complexe éthanol-w2 (Figure A.11) :

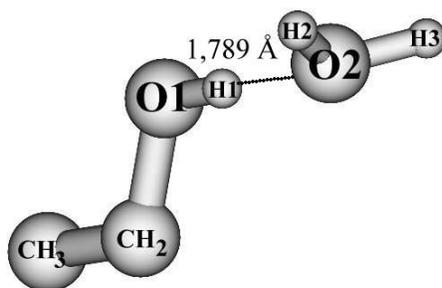


Figure A.11 : Complexe éthanol-w2

L'énergie de stabilisation est égale à -29,2 kJ/mol, et la distance $O_2-H_1 = 1,789 \text{ \AA}$, ce qui est en bon accord avec nos résultats *ab initio* (-23,0 kJ/mol et $O_2-H_1 = 1,937 \text{ \AA}$).

Les paramètres OPLS et les charges de Jorgensen *et al.* que nous avons utilisés représentent correctement les interactions entre le soluté et la molécule d'eau.

<i>Coordonnées</i>	<i>Distance (en Å)</i>
H ₄ -C ₁	1,088
H ₅ -C ₁	1,088
H ₆ -C ₁	1,089
C ₁ -C ₂	1,512
H ₂ -C ₂	1,096
H ₃ -C ₂	1,096
C ₂ -O ₁	1,426
H ₁ -O ₁	0,964

**Tableau A.12 : Paramètres géométriques de l'éthanol
(MP2/6-31G(d,p))**

<i>Coordonnées</i>	<i>Ethanol-w1</i> <i>Distance (en Å)</i>	<i>Ethanol-w2</i> <i>Distance (en Å)</i>
H ₄ -C ₁	1,087	1,088
H ₅ -C ₁	1,088	1,088
H ₆ -C ₁	1,089	1,090
C ₁ -C ₂	1,511	1,513
H ₂ -C ₂	1,093	1,097
H ₃ -C ₂	1,093	1,097
C ₂ -O ₁	1,438	1,420
H ₁ -O ₁	0,965	0,970
H ₇ -O ₂	0,970	0,963
H ₈ -O ₂	0,961	0,963
H ₇ -O ₁	1,921	
H ₄ -O ₂	2,610	
H ₁ -O ₂		1,937

Tableau A.13 : Paramètres géométriques du complexe éthanol-w1 et du complexe éthanol-w2 (MP2/6-31G(d,p))

Annexe 9 : Validation des paramètres OPLS pour les interactions acétone-SPC/E et paramètres géométriques de la molécule d'Acétone et du complexe Acétone-w1

1) Calculs au niveau Chimie Quantique

Optimisation de la géométrie de l'acétone et d'un complexe acétone-eau (MP2/6-31G(d,p)) :

Acétone :

La géométrie optimisée de l'acétone est présentée Figure A.12 et les paramètres géométriques sont reportés à la fin de cette Annexe (Tableau A.17).

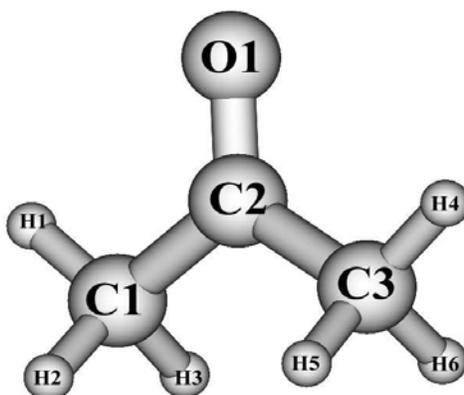


Figure A.12 : Géométrie optimisée de l'acétone (MP2/6-31G(d,p))

Nous reportons les valeurs des moments dipolaires calculés et la valeur expérimentale sur la molécule d'acétone dans le Tableau A.14 :

	<i>Moment dipolaire (D)</i>
MP2/6-31G(d,p)	3,35
RHF/6-31G(d)	3,32
RHF/6-31G(d) (ESP)	3,36
Expérience	2,86

Tableau A.14 : Moment dipolaire de la molécule d'acétone

Les charges calculées au niveau ESP sont reportées dans le Tableau A.15.

<i>Atome</i>	<i>Charge</i>
C1	-0,51
C2	0,80
C3	-0,51
O1	-0,58
H1	0,14
H2	0,13
H3	0,13
H4	1,14
H5	0,13
H6	0,13

Tableau A.15 : Charges ESP calculées sur la molécule d'acétone

Complexe Acétone-w1 :

Nous avons optimisé la géométrie du complexe moléculaire acétone-w1. La géométrie est représentée Figure A.13 et les paramètres géométriques sont reportés à la fin de cette Annexe (Tableau A.17).

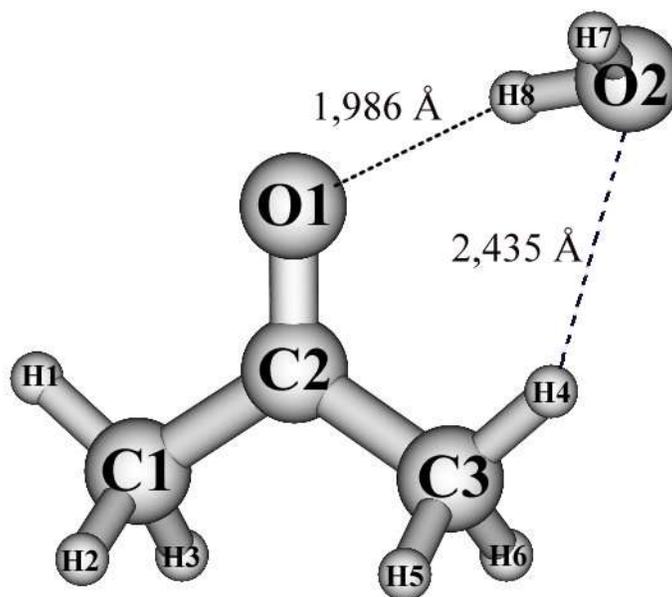


Figure A.13 : Géométrie optimisée du complexe Acétone-eau (MP2/6-31G(d,p))

L'énergie de stabilisation est égale à -25,7 kJ/mol. Ce complexe est stabilisé par les liaisons hydrogènes $H_8-O_1 = 1,986 \text{ \AA}$ et $H_4-O_2 = 2,435 \text{ \AA}$.

2) Calculs au niveau classique

Pour les calculs de minimisation d'énergie, de Dynamique Moléculaire et les calculs d'énergie libre, nous avons repris la géométrie optimisée en MP2/6-31G(d,p), le jeu de charges ESP calculé en RHF/6-31G(d) et les paramètres de Lennard-Jones OPLS de Jorgensen *et al.* [125] (Tableau A.16).

<i>Atome</i>	<i>σ (en \AA)</i>	<i>ε (en kcal/mol)</i>
C1	3,50	0,066
C2	3,75	0,105
C3	3,50	0,066
O1	2,96	0,210
H1	2,50	0,030
H2	2,50	0,030
H3	2,50	0,030
H4	2,50	0,030
H5	2,50	0,030
H6	2,50	0,030

Tableau A.16 : Paramètres de Lennard-Jones OPLS pour la molécule d'acétone

Minimisation d'énergie :

Une minimisation d'énergie a été effectuée afin de vérifier que les paramètres OPLS et les paramètres SPC/E sont compatibles et représentent bien les interactions entre le soluté et les molécules d'eau.

Le système moléculaire contient une molécule d'acétone et une molécule d'eau SPC/E.

Le moment dipolaire calculé de l'acétone est égal à 3,36 D.

Un complexe a été caractérisé sur la surface d'énergie potentielle :

Le complexe Acétone-w1 (Figure A.15) :

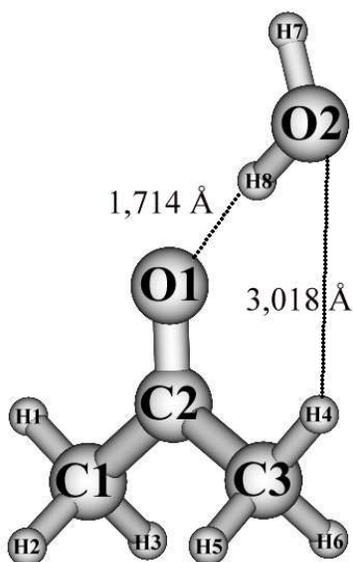


Figure A.14 : Complexe Acétone-eau

L'énergie de stabilisation est égale à -30,4 kJ/mol et les liaisons hydrogènes sont égales à $H_8-O_1 = 1,714 \text{ \AA}$ et $H_4-O_2 = 3,018 \text{ \AA}$, ce qui est en bon accord avec nos résultats *ab initio* ($-25,7 \text{ kJ/mol}$ et $H_8-O_1 = 1,986 \text{ \AA}$ et $H_4-O_2 = 2,435 \text{ \AA}$).

Les paramètres OPLS que nous avons utilisés représentent bien les interactions entre le soluté et la molécule d'eau.

<i>Coordonnées</i>	<i>Acétone</i> <i>Distance (en Å)</i>	<i>Complexe Acétone-w1</i> <i>Distance (en Å)</i>
H ₁ -C ₁	1,086	1,086
H ₂ -C ₁	1,090	1,090
H ₃ -C ₁	1,090	1,090
H ₄ -C ₂	1,086	1,086
H ₅ -C ₂	1,090	1,090
H ₆ -C ₂	1,090	1,090
C ₁ -C ₂	1,513	1,509
C ₂ -C ₃	1,513	1,509
O ₁ -C ₂	1,227	1,232
H ₇ -O ₂		0,962
H ₈ -O ₂		0,969
H ₈ -O ₁		1,986
H ₄ -O ₂		2,435

Tableau A.17 : Paramètres géométriques de l'acétone et du complexe acétone-w1 (MP2/6-31G(d,p))

Nous présentons dans ce qui suit les courbes pour l'équilibrage du système :

Equilibrage T = 298 K

Nous avons équilibré le système moléculaire à la température de 298 K sur une durée de 250 ps. Nous reportons les courbes d'équilibrage du solvant (Figure A.15) et du soluté (Figure A.16).

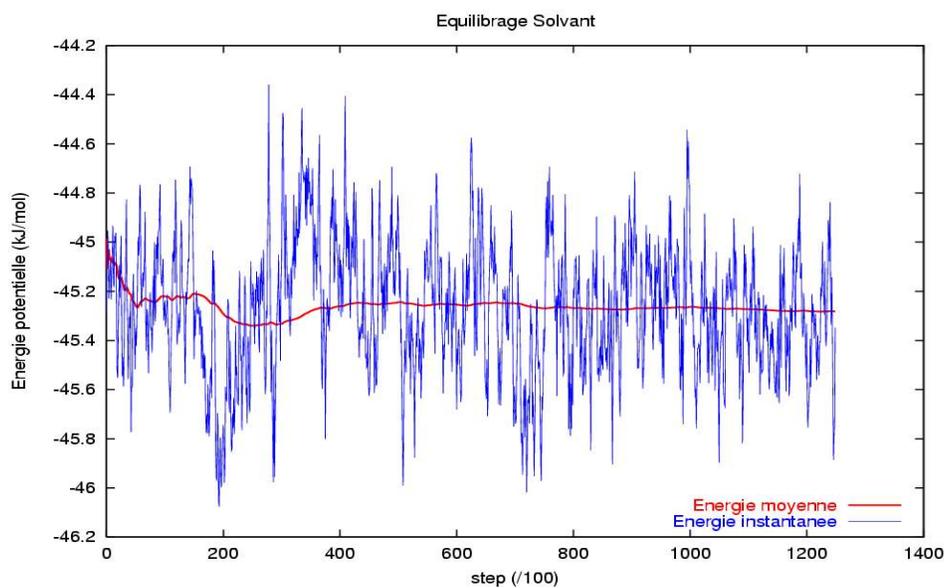


Figure A.15 : Equilibrage du solvant / T = 298 K

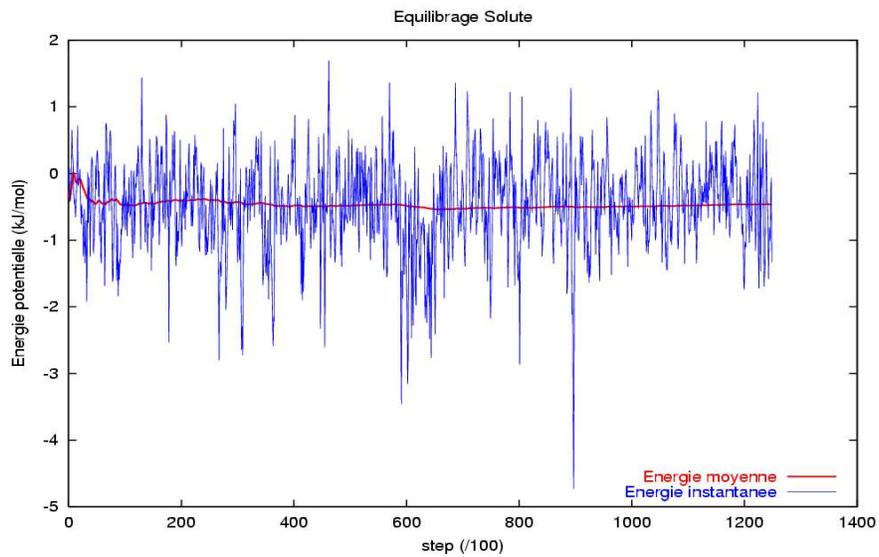


Figure A.16 : Equilibrage du soluté / Acétone / T = 298 K

En bleu sont représentées les énergies instantanées et en rouge les énergies moyennes. Une fois que l'énergie potentielle moyenne est stable, le système est équilibré.

Annexe 10 : Validation des paramètres OPLS pour les interactions Benzaldéhyde-SPC/E et paramètres géométriques de la molécule de Benzaldéhyde et des complexe Benzaldéhyde-w1 et Benzaldéhyde-w2

1) Calcul au niveau Chimie Quantique

Optimisation de géométrie du benzaldéhyde et de deux complexes benzaldéhyde-H₂O (MP2/6-31G(d,p)):

Benzaldéhyde :

Nous avons optimisé la géométrie du benzaldéhyde. La géométrie est donnée Figure A.17 et les paramètres géométriques sont reportés à la fin de cette Annexe (Tableau A.21).

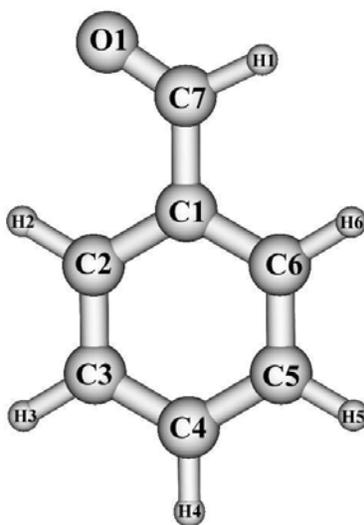


Figure A.17 : Géométrie optimisée du benzaldéhyde (MP2/6-31G(d,p))

Nous reportons dans le Tableau A.18 les valeurs des moments dipolaires (et la valeur expérimental sur la molécule de benzaldéhyde).

	<i>Moment dipolaire (D)</i>
MP2/6-31G(d,p)	3,72
RHF/6-31G(d)	3,71
RHF/6-31G(d) (ESP)	3,72

Tableau A.18 : Moment dipolaire de la molécule de benzaldéhyde

Les charges calculées au niveau ESP sont reportées dans le Tableau A.19.

<i>Atome</i>	<i>Charge</i>
C1	0,06
C2	-0,13
C3	-0,14
C4	-0,13
C5	-0,09
C6	-0,24
C7	0,41
H1	0,03
H2	0,16
H3	0,14
H4	0,14
H5	0,13
H6	0,16
O1	-0,50

Tableau A.19 : Charges ESP calculées sur la molécule de benzaldéhyde

Complexe benzaldéhyde-w1 :

Nous avons optimisé la géométrie d'un premier complexe moléculaire benzaldéhyde-H₂O. La géométrie est reportée Figure A.18 et les paramètres géométriques sont reportés à la fin de cette Annexe (Tableau A.22).

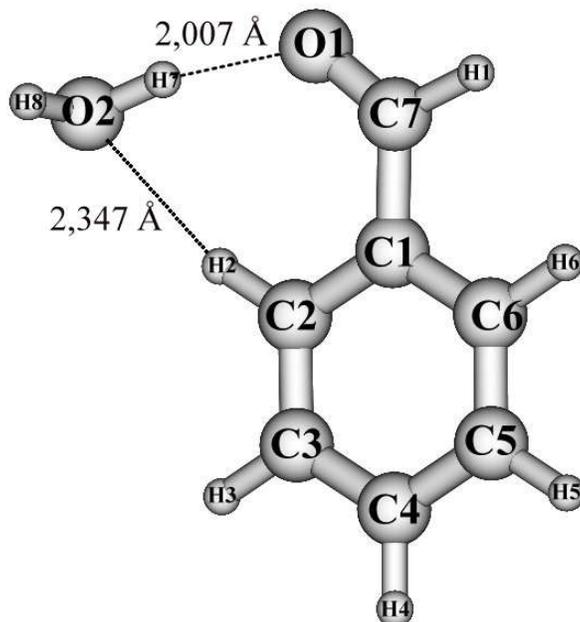


Figure A.18 : Géométrie optimisée du complexe benzaldéhyde-w1 (MP2/6-31G(d,p))

L'énergie de stabilisation du complexe est égale à -25,8 kJ/mol.

Le complexe est stabilisé par les liaisons hydrogènes H₂-O₂ = 2,347 Å et H₇-O₁ = 2,007 Å.

Complexe benzaldéhyde-w2 :

Nous avons optimisé la géométrie d'un deuxième complexe moléculaire benzaldéhyde-H₂O. La géométrie est reportée Figure A.19 et les paramètres géométriques sont reportés à la fin de cette Annexe (Tableau A.22).

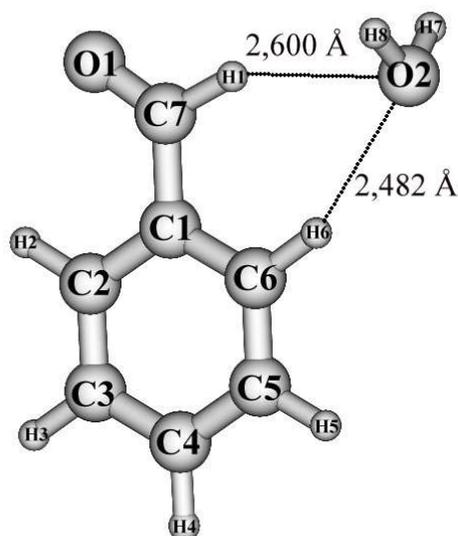


Figure A.19 : Géométrie optimisée du complexe benzaldéhyde-w2 (MP2/6-31G(d,p))

L'énergie de stabilisation du complexe est égale à -13,6 kJ/mol.

Le complexe est stabilisé par les liaisons hydrogènes H₁-O₂ = 2,600 Å et H₆-O₂ = 2,482 Å.

2) Calculs au niveau classique

Pour les calculs de minimisation d'énergie, de Dynamique Moléculaire et les calculs d'énergie libre, nous avons repris la géométrie optimisée en MP2/6-31G(d,p), le jeu de charges ESP calculé en RHF/6-31G(d) et les paramètres de Lennard-Jones OPLS de Jorgensen *et al.* [125].

Les paramètres de Lennard-Jones que nous avons utilisés sont reportés dans le Tableau A20.

<i>Atome</i>	<i>σ (en Å)</i>	<i>ε (en kcal/mol)</i>
C1	3,55	0,070
C2	3,55	0,070
C3	3,55	0,070
C4	3,55	0,070
C5	3,55	0,070
C6	3,55	0,070
C7	3,75	0,105
O1	2,96	0,210
H1	2,42	0,030
H2	2,42	0,030
H3	2,42	0,030
H4	2,42	0,030
H5	2,42	0,030
H6	2,42	0,030

Tableau A.20 : Paramètres de Lennard-Jones OPLS pour la molécule de benzaldéhyde

Minimisation d'énergie :

Une minimisation d'énergie a été effectuée afin de vérifier que les paramètres OPLS et les paramètres SPC/E sont compatibles et qu'ils représentent bien les interactions entre le soluté et le solvant.

Le système moléculaire contient une molécule de benzaldéhyde et une molécule d'eau.

Le moment dipolaire calculé est égal à 3,72 D.

Deux complexes ont été caractérisés sur la surface d'énergie potentielle :

Le complexe benzaldéhyde-w1 (Figure A.20) :

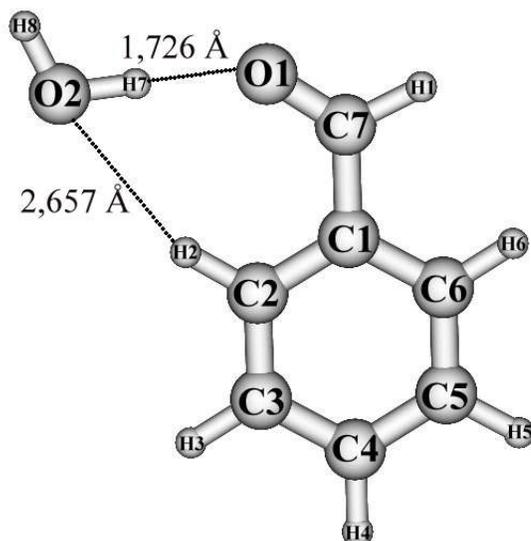


Figure A.20 : Complexe benzaldéhyde-w1

L'énergie de stabilisation est égale à -30,6 kJ/mol.

La distance $H_7-O_1 = 1,726 \text{ \AA}$ et $H_2-O_2 = 2,657 \text{ \AA}$.

Ces résultats sont en bon accord avec nos valeurs calculées de façon *ab initio* (-25,8 kJ/mol et $H_7-O_1 = 2,007 \text{ \AA}$ et $H_2-O_2 = 2,347 \text{ \AA}$).

Le complexe benzaldéhyde-w2 (Figure A.21) :

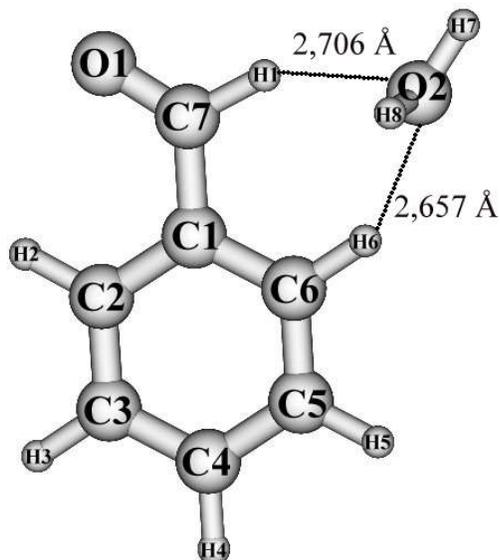


Figure A.21 : Complexe benzaldéhyde-w2

L'énergie de stabilisation est égale à -13,2 kJ/mol.

La distance $H_1-O_2 = 2,706 \text{ \AA}$ et $H_6-O_2 = 2,657 \text{ \AA}$.

Ces résultats sont en bon accord avec nos valeurs calculées de façon *ab initio* (-13,6 kJ/mol et $H_1-O_2 = 2,600 \text{ \AA}$ et $H_6-O_2 = 2,482 \text{ \AA}$).

<i>Coordonnées</i>	<i>Benzaldéhyde</i> <i>Distance (en \AA)</i>
C ₁ -C ₂	1,401
C ₂ -C ₃	1,392
C ₃ -C ₄	1,399
C ₄ -C ₅	1,396
C ₅ -C ₆	1,395
C ₆ -C ₁	1,399
C ₁ -C ₇	1,480
O ₁ -C ₇	1,227
H ₁ -C ₇	1,106
H ₂ -C ₂	1,082
H ₃ -C ₃	1,083
H ₄ -C ₄	1,083
H ₅ -C ₅	1,082
H ₆ -C ₆	1,085

**Tableau A.21 : Paramètres géométriques du benzaldéhyde
Niveau (MP2/6-31G(d,p))**

<i>Coordonnées</i>	<i>Benzaldéhyde-w1 Distance (en Å)</i>	<i>Benzaldéhyde-w2 Distance (en Å)</i>
C ₁ -C ₂	1,403	1,401
C ₂ -C ₃	1,392	1,391
C ₃ -C ₄	1,399	1,400
C ₄ -C ₅	1,396	1,397
C ₅ -C ₆	1,394	1,395
C ₆ -C ₁	1,401	1,400
C ₁ -C ₇	1,475	1,479
O ₁ -C ₇	1,230	1,229
H ₁ -C ₇	1,105	1,104
H ₂ -C ₂	1,083	1,083
H ₃ -C ₃	1,082	1,083
H ₄ -C ₄	1,083	1,083
H ₅ -C ₅	1,082	1,083
H ₆ -C ₆	1,085	1,084
H ₇ -O ₂	0,968	0,963
H ₈ -O ₂	0,962	0,963
H ₂ -O ₂	2,347	
H ₇ -O ₁	2,007	
H ₆ -O ₂		2,482
H ₁ -O ₂		2,600

Tableau A.22 : Paramètres géométriques du complexe benzaldéhyde-w1 et du complexe Benzaldéhyde-w2 Niveau (MP2/6-31G(d,p))

REFERENCES

- 1: B. Authier, *Entre terre et ciel*, Vuibert / Adapt, 2002
- 2: Encyclopédie Universalis [DVD-ROM], France : Encyclopaedia Universalis France S. A. (2002)
- 3: J. C. Déchaux, *Cours de Physicochimie Atmosphérique*, Université des Sciences et Technologies de Lille
- 4: S. Chapman, *Mem. R. Meteorol. Soc.*, **3**, 103 (1930)
- 5: P. J. Crutzen, *Q. J. R. Meteorol. Soc.*, **96**, 320 (1970)
- 6: A. H. Goldstein, G. W. Schade, *Atmospheric Environment*, **34**, 4997 (2000)
- 7: R. Atkinson, *Atmospheric Environment*, **34**, 2063 (2000)
- 8: D. J. Jacob, B. D. Field, E. M. Jin, I. Bey, Q. Li, J. A. Logan, R. M. Yantosca et H. B. Singh, *J. Geophys. Res.*, **107**, 10 (2002)
- 9: H. B. Singh, M. Kanakidou, P. J. Crutzen et D. J. Jacob, *Nature*, **378**, 50 (1995)
- 10: F. Arnold, J. Schneider, K. Gollinger, H. Schlager, P. Schulte, D. E. Hagen, P. D. Whitefield et P. van Velthoven, *Geophys. Res. Lett.*, **24**, 57 (1997)
- 11: L. Jaeglé, D. J. Jacob, W. H. Brune, P. O. Wennberg, *Atmospheric Environment*, **35**, 469 (2001)
- 12: T. Gierczak, J. B. Burkholder, S. Bauerle, A. R. Ravishankara, *Chemical Physics*, **231**, 229 (1998)
- 13: I. Folkins, R. Chatfield, *J. Geophys. Res.*, **105**, 11585 (2000)
- 14: S. A. McKeen, T. Gierczak, J. B. Burkholder, P. O. Wennberg, T. F. Hanisco, E. R. Keim, R. -S. Gao, S. C. Liu, A. R. Ravishankara et D. W. Fahey, *Geophys. Res. Lett.*, **24**, 3177 (1997)
- 15: N. Peybernès, C. Marchand, S. Le Calvé et Ph. Mirabel, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **6**, 1277 (2004)
- 16: M. Schütze et H. Herrmann, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **6**, 965 (2004)
- 17: G. M. Nathanson, P. Davidovits, D. R. Worsnop et C. E. Kolb, *J. Phys. Chem.*, **100**, 13007 (1996)
- 18: R. S. Taylor et B. C. Garrett, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 844 (1999)
- 19: Y. Katrib, Ph. Mirabel, S. Le Calvé, G. Weck et E. Kochanski, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 7237 (2002)
- 20: Centre National de la Recherche Météorologique, <http://www.cnrm.meteo.fr/passion/climat.htm>
- 21: E. Henon, F. Bohr, S. Canneaux, B. Postat, F. Augé, E. Bouillard, V. Domureau, KISTHEP 1.0, Université Reims Champagne-Ardenne (2003)
- 22: G. Vasvari, I. Szilagyi, A. Bencsura, S. Dobé, T. Bérces, E. Henon, S. Canneaux et F. Bohr, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **3**, 551 (2001)
- 23: E. Henon, S. Canneaux, F. Bohr et S. Dobé, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **5**, 333 (2003)
- 24: S. Canneaux, E. Henon et F. Bohr, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **82(1)**, 105 (2004)
- 25: S. Canneaux, N. Sokolowski-Gomez, E. Henon, F. Bohr et S. Dobé, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **6**, 5172 (2004)
- 26: M. F. Ruiz-Lopez et J. L. Rivail, *Encyclopedia of Computational Chemistry*, **1**, 437, Ed. P.v.R.

- Schleyer, Wiley & Sons (1998)
- 27: J. L. Rivail, *Elements de Chimie Quantique à l'Usage des Chimistes*, InterEditions, Paris 1994
- 28: P. Chaquin, *Manuel de Chimie Théorique*, Ellipses, 2000
- 29: S. J. Weiner, P. A. Kollman, D. T. Nguyen, D. A. Case, *J. Comput. Chem.*, **7**, 230 (1986)
- 30: N. L. Allinger, Y. H. Yuh et J. L. Lii, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 8551 (1989)
- 31: W. L. Jorgensen et J. Tirado-Rives, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 1657 (1988)
- 32: P. Dauber-Osguthorpe, V. A. Roberts, D. J. Osguthorpe, J. Wolff, M. Genest et A. T. Hagler, *Proteins Struct. Funct. Genet.*, **4(1)**, 31 (1988)
- 33: B. R. Brooks, R. E. Bruccoleri, B. D. Olafson, D. J. States, S. Swaminathan et M. Karplus, *J. Comput. Chem.*, **4**, 187 (1983)
- 34: A. R. Leach, *Molecular Modelling : Principles and Applications*, Pearson Education Limited, Second Edition, 2001
- 35: F. Augé, Thèse, Université de Reims Champagne-Ardenne, 2002
- 36: D. A. Case, D. A. Pearlman, J. W. Caldwell, T. E. Cheatham, J. Wang, W. S. Ross, C. Simmerling, T. Darden, K. M. Merz, R. V. Stanton, A. Cheng, J. J. Vincent, M. Crowley, V. Tsui, H. Gohlke, R. Radmer, Y. Duan, J. Pitera, I. Massova, G. L. Seibel, U. Chandra Singh, P. Weiner, P. A. Kollman, AMBER7, University of California, San Francisco (2002)
- 37: J. Wang, R. M. Wolf, J. W. Caldwell, P. A. Kollman, D. A. Case, *J. Comput. Chem.*, **25**, 1157 (2004)
- 38: W. D. Cornell, P. Cieplak, C. I. Bayly, I. R. Gould, K. M. Merz Jr, D. M. Ferguson, D. C. Spellmeyer, T. Fox, J. W. Caldwell et P. A. Kollman, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 5179 (1995)
- 39: T. A. Halgren, W. N. Lipscomb, *Chem. Phys. Lett.*, **49**, 225 (1977)
- 40: B. C. Garrett, M. J. Redmon, R. Steckler, D. G. Truhlar, K. K. Baldrige, D. Bartol, M. W. Schmidt et M. S. Gordon, *J. Phys. Chem.*, **92**, 1476 (1988)
- 41: H. B. Schlegel, *J. Comp. Chem.*, **3(2)**, 214 (1982)
- 42: M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery Jr, R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, P. Salvador, J. J. Dannenberg, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, L. Komaromi, R. Gomperts, 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, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J.A. Pople, Gaussian 98, revision A.11, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2001.
- 43: E. Henon, HDR, Université de Reims Champagne-Ardenne, 2003
- 44: L. Verlet, *Phys. Rev.*, **159(1)**, 98 (1967)
- 45: H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. van Gunsteren, A. DiNola et J. R. Haak, *J. Chem. Phys.*, **81(8)**, 3684 (1984)
- 46: M. P. Allen, D. J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids* : Oxford, Clarendon Press, 1987
- 47: M. Destriau, G. Dorthe et R. Ben-Aim, *Cinétique et Dynamique Chimiques*, Technip, 1981
- 48: R. A. Alberty et R. J. Silbey, *Physical Chemistry*, John Wiley & Sons, Inc., 1992

- 49: H. Eyring, *J. Chem. Phys.*, **3**, 107 (1935)
- 50: S. Logan, Introduction à la Cinétique Chimique, Dunod, Paris, 1998
- 51: C. Moreau, J. P. Payen, Cinétique chimique, Belin, 1998
- 52: D. G. Truhlar, W. L. Hase et J. T. Hynes, *J. Phys. Chem.*, **87**, 2664 (1983)
- 53: E. Henon, Thèse, Université de Reims Champagne-Ardenne, 1997
- 54: J. C. Corchado, Y. Y. Chuang, P. L. Fast, J. Villa, W. P. Hu, G. C. Lynch, K. A. Nguyen, C. F. Jackels, V. S. Melissas, B. J. Lynch, I. Rossi, E. L. Coitino, A. Fernandez-Ramos, J. Pu, T. V. Albu, R. Steckler, B. C. Garrett, A. D. Isaacson, D. G. Truhlar, Polyrate 9.1 (2002)
- 55: T. N. Truong, S. Zhang, A. Schafer, M. S. Nayak, The Rate (2001)
- 56: K. P. Novoselov, D. B. Shirabaikin, S. Y. Umanskii, A. S. Vladimirov, A. K. Minushev, A. A. Korkin, *J. Comput. Chem.*, **23**, 1375 (2002)
- 57: W. Forst, Falloff, QCMP, 119, QCPE, 13,21 (1993)
- 58: T. J. Wallington et M. J. Kurylo, *J. Phys. Chem.*, **91**, 5050 (1987)
- 59: R. Atkinson, *J. Phys. Chem. Ref. Data. Monogr.*, (1989), 1
- 60: J. F. Bott et N. Cohen, *Int. J. Chem. Kinet.*, **23**, 1017 (1991)
- 61: S. Le Calvé, D. Hitier, G. Le Bras et A. Mellouki, *J. Phys. Chem. A*, **102**, 4579 (1998)
- 62: M. Wollenhaupt, S. A. Carl, A. Horowitz et J. N. Crowley, *J. Phys. Chem. A*, **104**, 2695 (2000)
- 63: M. Wollenhaupt et J. N. Crowley, *J. Phys. Chem. A*, **104**, 6429 (2000)
- 64: C. Moller et M. S. Plesset, *Phys. Rev.*, **46**, 618 (1934)
- 65: R. J. Bartlett, *J. Phys. Chem.*, **93**, 1697 (1989)
- 66: S. Aloisio et J. S. Francisco, *J. Phys. Chem. A*, **104**, 3211 (2000)
- 67: J. T. Jodkowski, M. -T. Rayez, J. -C. Rayez, T. Bérces et S. Dobé, *J. Phys. Chem. A*, **102**, 9219 (1998)
- 68: J. T. Jodkowski, M. -T. Rayez, J. -C. Rayez, T. Bérces et S. Dobé, *J. Phys. Chem. A*, **102**, 9230 (1998)
- 69: R. K. Talukdar, T. Gierczak, D. C. McCabe et A. R. Ravishankara, *J. Phys. Chem. A*, **107**, 5021 (2003)
- 70: M. R. Soto et M. Page, *J. Phys. Chem.*, **94**, 3242 (1990)
- 71: S. Vanderberk, L. Vereecken et J. Peeters, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **4**, 461 (2002)
- 72: G. S. Tyndall, J. J. Orlando, T. J. Wallington, M. D. Hurley, M. Goto, et M. Kawasaki, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **4**, 2189 (2002)
- 73: L. Masgrau, A. Gonzalez-Lafont et J. M. Lluch, *J. Phys. Chem. A*, **106**, 11760 (2002)
- 74: J. R. Alvarez-Idaboy, N. Mora-Diez, R. J. Boyd et A. Vivier-Bunge, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 2018 (2001)
- 75: S. Aloisio et J. S. Francisco, *Acc. Chem. Res.*, **33**, 825 (2000)
- 76: V. Vaida, J. E. Headrick, *J. Phys. Chem. A*, **104**, 5401 (2000)
- 77: I. W. Smith et A. R. Ravishankara, *J. Phys. Chem. A*, **106**, 4798 (2002)
- 78: D. M. Neumark, *Phys. Chem. Comm.*, **5**, 76 (2002)
- 79: A. K. Rappé et E. R. Bernstein, *J. Phys. Chem. A*, **104**, 6117 (2000)
- 80: S. J. Grabowski, *J. Phys. Chem. A*, **105**, 10739 (2001)

- 81: W. S. Xia et M. C. Lin, *J. Chem. Phys.*, **114**, 4522 (2001)
- 82: S. Aloisio et J. S. Francisco, *J. Phys. Chem. A*, **103**, 6049 (1999)
- 83: G. Schaftenaar et J. H. Noordik, *J. Comput. Aided Mol. Des.*, **14**, 123 (2000)
- 84: H. G. Yu et G. Nyman, *J. Phys. Chem. A*, **105**, 2240 (2001)
- 85: N. Mora-Diez, J. R. Alvarez-Idaboy et R. J. Boyd, *J. Phys. Chem. A*, **105**, 9034 (2001)
- 86: H. G. Yu et G. Nyman, *J. Chem. Phys.*, **113**, 8936 (2000)
- 87: T. Yamada, P. H. Taylor, A. Goumri et P. Marshall, *J. Chem. Phys.*, **119**, 10600 (2003)
- 88: E. Turpin, C. Fittschen, A. Tomas et P. Devolder, *Journal of Atmospheric Chemistry*, **46**, 1 (2003)
- 89: T. Gierczak, M. K. Gilles, S. Bauerle et A. R. Ravishankara, *J. Phys. Chem. A*, **107**, 5014 (2003)
- 90: S. Carr, D. E. Shallcross, C. E. Canosa-Mas, J. C. Wenger, H. W. Sidebottom, J. J. Treacy et R. P. Wayne, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **5**, 3874 (2003)
- 91: K. Pfeilsticker, A. Lotter, C. Peters, H. Bösch, *Science*, **300**, 2078 (2003)
- 92: M. E. Dunn, E. K. Pokon et G. C. Shields, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 2647 (2004)
- 93: T. Loerting et K. R. Liedl, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **97**, 8874 (2000)
- 94: J. T. Jayne, U. Pöschl, Y.-m Chen, D. Dai, L. T. Molina, D. R. Worsnop, C. E. Kolb et M. J. Molina, *J. Phys. Chem. A*, **101**, 10000 (1997)
- 95: S. Aloisio, J. S. Francisco et R. R. Friedl, *J. Phys. Chem. A*, **104**, 6597 (2000)
- 96: A. J. Huneycutt et R. J. Saykally, *Science*, **299**, 1329 (2003)
- 97: V. Vaida, H. G. Kjaergaard, K. J. Feierabend, *Int. Rev. Phys. Chem.*, **22**, 203 (2003)
- 98: L. Reichert, M. D. A. Hernandez, D. Stöbener, J. Burkert et J. P. Burrows, *J. Geophys. Res.*, **108**, 4017 (2003)
- 99: R. Zhu et M. C. Lin, *Chem. Phys. Lett.*, **354**, 217 (2002)
- 100: A. Fernandez-Ramos et M. Z. Zgierski, *J. Phys. Chem. A*, **106**, 10578 (2002)
- 101: J. J. C. Teixeira-Dias, T. R. Furlani, K. S. Shores et J. F. Garvey, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **5**, 5063 (2003)
- 102: R. Zhu et M. C. Lin, *Phys. Chem. Comm.*, **6**, 51 (2003)
- 103: J. S. Francisco et S. P. Sander, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 9917 (1995)
- 104: J. C. Hansen et J. S. Francisco, *Chem. Phys. Chem.*, **3**, 833 (2002)
- 105: X. K. Zhang, E. G. Lewars, R. E. March et J. M. Parnis, *J. Phys. Chem.*, **97**, 4320 (1993)
- 106: T. Uchimaru, A. K. Chandra, S. Tsuzuki, M. Sugie, A. Sekiya, *J. Comput. Chem.*, **24**, 1538 (2003)
- 107: M. Masella et J. P. Flament, *J. Chem. Phys.*, **108**, 7141 (1998)
- 108: F. Bohr et E. Henon, *J. Phys. Chem. A*, **102**, 4857 (1998)
- 109: P. Politzer, M. C. Concha, P. Lane, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **529**, 41 (2000)
- 110: S. Aloisio, J. S. Francisco, *J. Phys. Chem. A*, **102**, 1899 (1998)
- 111: E. J. Hamilton Jr et C. A. Naleway, *J. Phys. Chem.*, **80**, 2037 (1976)
- 112: US Standard Atmosphere, U. S. Government, Printing Office, Washington, DC, 1976
- 113: J. -C. Soetens, Thèse, Université de Nancy I, 1996
- 114: D. R. Worsnop, M. S. Zahniser, C. E. Kolb, J. A. Gardner, L. R. Watson, J. M. Van Doren, J. T. Jayne et P. Davidovits, *J. Phys. Chem.*, **93**, 1159 (1989)

- 115: J. T. Jayne, S. X. Duan, P. Davidovits, D. R. Worsnop, M. S. Zahniser et C. E. Kolb, *J. Phys. Chem.*, **95**, 6329 (1991)
- 116: P. Davidovits, J. T. Jayne, S. X. Duan, D. R. Worsnop, M. S. Zahniser et C. E. Kolb, *J. Phys. Chem.*, **95**, 6337 (1991)
- 117: R. S. Taylor, L. X. Dang et B. C. Garrett, *J. Phys. Chem.*, **100**, 11720 (1996)
- 118: H. J. C. Berendsen, J. R. Grigera et T. P. Straatsma, *J. Phys. Chem.*, **91**, 6269 (1987)
- 119: R. S. Taylor, D. Ray et B. C. Garrett, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 5473 (1997)
- 120: A. Ben-Naim et Y. Marcus, *J. Chem. Phys.*, **81**, 2016 (1984)
- 121: M. A. Wilson et A. Pohorille, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 3130 (1997)
- 122: E. Stewart, R. L. Shields et R. S. Taylor, *J. Phys. Chem. B*, **107**, 2333 (2003)
- 123: W. L. Jorgensen, J. D. Madura et C. J. Swenson, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 6638 (1984)
- 124: W. L. Jorgensen, *J. Phys. Chem.*, **90**, 1276 (1986)
- 125: H. A. Carlson, T. B. Nguyen, M. Orozco et W. L. Jorgensen, *J. Comput. Chem.*, **14**, 1240 (1993)
- 126: S. Picaud, Université de Franche-Comté, Besançon, Conférence : Propriétés physico-chimiques de molécules polluantes sur la glace stratosphérique, (Bordeaux, 22 juin 2004)
- 127: A. Morita, Y. Kanaya et J. S. Francisco, *J. Geophys. Res.*, **109**, D09201 (2004)

Résumé :

La pollution de l'air devient de plus en plus un sujet d'actualité. Il est devenu nécessaire de comprendre les causes et les conséquences de cette pollution. Ce travail de thèse s'intègre totalement dans cette thématique.

Une introduction dresse un tableau des principaux processus atmosphériques, et des méthodes de calculs quantiques ou classiques utilisées.

Ce travail de thèse comporte tout d'abord une contribution à la réalisation du logiciel KISTHEP pour le calcul de propriétés thermodynamiques, à partir de données issues de calculs *ab initio*. Ensuite, une étude concernant une des voies de dégradation atmosphérique de l'acétone (réaction avec le radical OH) est présentée. Cette étude a pour but de contribuer à la réalisation d'un modèle cinétique impliquant un grand nombre de processus réactionnels couplés. Le comportement « non-Arrhénius » de cette réaction laissait supposer la concurrence de plusieurs voies de dégradation. Enfin dans une dernière partie, une étude concernant la capture de Composés Organiques Volatils par une goutte d'eau a été effectuée. La présence de gouttes d'eau troposphériques entraîne une chimie de type multiphasique. Cette chimie est encore mal connue. Ce travail a consisté à importer et à tester les logiciels nécessaires au calcul du coefficient "d'accommodation" massique.

Mots clés :

Troposphère, Acétone, radical OH, comportement « non-Arrhénius », calculs *ab initio*, Composé Organique Volatil, coefficient "d'accommodation" massique, Dynamique Moléculaire

Abstract :

The air pollution becomes more and more a topical question. It is now necessary to understand the causes and the consequences of this pollution. This PhD's work becomes integrated in this filed.

An introduction shows the main atmospheric processes, and quantum or classical calculation methods which are used.

First, this PhD's work includes a contribution to the writing of the KISTHEP software for thermodynamic properties calculations, which are computed from *ab initio* calculations. Then, a study concerning one of the acetone atmospheric decomposition pathway (reaction with the OH radical) is presented. The purpose of this study is to contribute to the development of a kinetic model implying a great number of coupled reactional processes. The « non-Arrhenius » behaviour of this reaction suggested the competition of several degradation pathways. Finally in a last part, a study concerning the uptake of Volatil Organic Compounds by a water droplet was carried out. The presence of water droplets in the troposphere involves a multiphasic chemistry. This chemistry is still badly known. This work consisted in importing and testing the softwares necessary to the calculation of mass accommodation coefficient.

Keywords :

Troposphere, Acetone, OH radical, « non-Arrhenius » behaviour, *ab initio* calculations, Volatil Organic Compound, mass accommodation coefficient, Molecular Dynamic