

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediène  
Faculté de Chimie.



# THESE

Présentée pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT d'ÉTAT

En : CHIMIE

Spécialité: Physico-chimie quantique

Par : Mlle TURKI Naïma

sujet

ETUDE DES INTERACTIONS INTERMOLECULAIRES  
DANS LES AGREGATS IONIQUES ET NEUTRES  
PAR DIFFERENTES METHODES THEORIQUES

Soutenue le **30 décembre 2007** devant la Commission d'Examen :

Mr A. AIT KACI	Professeur	U.S.T.H.B	Président
Mlle O. OUAMERALI	Professeur	U.S.T.H.B	Directeur de thèse
Mr R. MOSZYNSKI	Professeur	U. Varsovie	Examineur
Mme S. DJENNANE	Maître de Conférence	U.S.T.H.B	Examineur
Mr A. RAHMOUNI	Professeur	U. Saïda	Examineur

**Dédicace :**

**\_ A mes parents**

**- A mes frères et soeurs**

**- A tous ceux que j'aime**

## Avant Propos :

- Cette thèse de Doctorat d'Etat a été préparée au laboratoire de Physico-Chimie Théorique et Chimie Informatique de la faculté de Chimie de l'Université des sciences et de la Technologie Houari Boumedienne (U.S.T.H.B), sous la direction avisée de Mademoiselle Ourida Ouamerali, Professeur à l'U.S.T.H.B Directrice du Laboratoire, Responsable de l'équipe deux.

Je lui suis reconnaissante d'avoir suivi et orienter mes travaux de façon efficace et pour ses conseils sans faille. Elle m'a toujours aidé à trouver des solutions aux multiples obstacles auxquels je me suis heurtée et ce dans tous les domaines. Quelle trouve ici l'expression de ma profonde et respectueuse gratitude.

- Une partie de ce travail a été réalisée au laboratoire de Chimie Théorique à l'Institut de Chimie de Strasbourg, sous la direction de Madame Elise Kochanski, Directeur de recherches au C.N.R.S.

Pour sa collaboration, son soutien constant et l'aide précieuse qu'elle m'a apportée continuellement. Je lui exprime ma profonde reconnaissance.

- Nous remercions très vivement Monsieur Ahmed Aït Kaci, Professeur à l'U.S.T.H.B, Directeur du Laboratoire de Thermodynamique et de Modélisation Moléculaire, qui nous a fait l'honneur d'accepter la présidence de notre Jury de thèse.

- Nous exprimons notre très vive reconnaissance à Monsieur le Professeur Robert Moszynski, Directeur du Laboratoire de Chimie Quantique de la Faculté de chimie de l'université de Varsovie, pour l'honneur qu'il nous a fait en acceptant de venir à Alger, participer à notre jury et juger notre travail.

Le Professeur R. Moszynski, m'a aidé à réactualiser et à finaliser le travail de cette thèse en m'invitant dans son laboratoire, et ce dans les meilleures conditions. Je le remercie infiniment.

- Madame Sema Djennane, Maître de Conférence à l'U.S.T.H.B, m'honore de sa présence en étant membre du jury. Je la remercie très respectueusement.

- J'adresse mes chaleureux remerciements à Monsieur Ali Rahmouni Professeur à l'université de Saïda, pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de participer au jury de cette thèse et d'examiner notre travail.

- Je tiens à remercier mes collègues du laboratoire, de l'équipe deux, Monsieur Maamar REKHIS, Yahia MOUSSAOUI, Djaffar KHEFFACHE, Amar SAAL, Sofiane MOUSSI et Mahfoud BENALI, pour leurs précieuses aides.

- Je tiens aussi à remercier tous les membres, des laboratoires de Strasbourg 1 et de Varsovie pour leurs accueils chaleureux.

- Je voudrais également remercier tout le personnel de la Faculté de Chimie.

- A mes parents qui n'ont jamais cessé de me soutenir par leurs encouragements continuels, qu'ils trouvent ici plus que de simples remerciements.

- Je ne saurais jamais assez remercier mes frères et soeurs pour leur aide et leur compréhension.

## SOMMAIRE

<i>Introduction Générale</i>	8
<i>Chapitre I: Méthodes Théoriques utilisées pour le calcul de l'énergie d'interaction</i>	13
<b>I.A/ Le Modèle de la supermolécule au niveau SCF : Calculs ab initio</b>	<b>13</b>
<b>I.B/ La Méthode Hartree Fock</b>	14
I.B.1/ Déterminant de Slater	15
I.B.2/ Energie de Hartree-Fock associée à un déterminant de Slater	16
I.B.3/ L'approximation LCAO	17
I.B.4/ Le Procédé SCF	18
I.B.5/ La limite Hartree-Fock	19
<b>I.C/ Les méthodes Post Hartree-Fock</b>	<b>19</b>
I.C.1/ L'énergie de corrélation	19
I.C.2/ La Théorie de la perturbation Möller-Plesset jusqu'à l'ordre n (MPn)	20
I.C.3/ La Méthode couplé-cluster avec excitations simple, double et triple excitation approchée, CCSD(T)	21
I.C.4/ La Méthode multiconfigurationnelle SCF (MCSCF)	23
<b>I.D/ Théorie de la perturbation de la symétrie adaptée (SAPT)</b>	<b>24</b>
<b>I.E/ Méthode de la fonctionnelle de la densité (DFT)</b>	<b>28</b>
I.E.1/ Le Formalisme de Hohenberg-Kohn	28
I.E.2/ Le Formalisme de Kohn-Sham	30
I.E.3/ Forme analytique de $E_{XC}$	32
I.E.4/ Fonctionnelles de la densité	32
I.E.4.a/ Fonctionnelles traditionnelles	34
I.E.4.b/ Fonctionnelles hybrides	34
<b>I.F/ Méthode théorique du calcul de la polarisabilité du radical OH</b>	<b>35</b>
<b>I.F.1/ Polarisabilités multipolaires</b>	<b>35</b>
I.F.1.a/ Coefficients d'interaction à longue portée	36

I.F.1.b/Polarisabilités statiques	39
I.F.1.c/ Application à OH, considérations symétriques	41
<b>I.G/ Erreur de superposition de bases (BSSE)</b>	<b>42</b>
<b>I.H/ Base utilisée</b>	<b>43</b>
<i>Chapitre II: Structures moléculaires OH<sup>-</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> étudiées</i>	<b>44</b>
<b>II.A/ Géométries des Configurations de OH<sup>-</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub></b>	<b>44</b>
II.A.1/ Structures de OH <sup>-</sup> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> correspondant à la série R	44
II.A.2/ Structure de OH <sup>-</sup> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> correspondant à la configuration X2	45
II.A.3/ Structures de OH <sup>-</sup> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> correspondant respectivement aux séries T et F	45
<i>Chapitre III: Interprétation des résultats obtenus pour les systèmes OH<sup>-</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub></i>	<b>50</b>
<b>III.A/ Résultats obtenus avec les configurations OH<sup>-</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> de la série R et de la configuration X2</b>	<b>50</b>
III.A.1/ Variation de l'énergie à trois corps en fonction de l'angle $\kappa_l$	50
III.A.2/ Variation des composantes de l'effet à trois corps en fonction de l'angle $\kappa_l$	53
III.A.3 / Comparaison des effets à trois corps aux résultats CCSD(T)	55
III.A.4/ Variation de l'énergie à deux corps	55
<b>III.B/ Résultats obtenus avec les configurations OH<sup>-</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> du système OH<sup>-</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub></b>	<b>55</b>
III.B.1/ Variation de l'énergie à trois corps en fonction de l'angle $\kappa_l$	56
III.B.2/ Variation des composantes de l'effet à trois corps en fonction de l'angle $\kappa_l$	57
III.B.3/ Comparaison des effets à trois corps aux résultats CCSD(T)	60
III.B.4/ Variation de l'énergie à deux corps	60
<b>III.C/ Résultats obtenus avec les configurations OH<sup>-</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> du système OH<sup>-</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>10</sub></b>	<b>61</b>
III.C.1/ Variation de l'énergie à trois corps en fonction de l'angle $\kappa_l$	61
III.C.2/ Variation des composantes de l'effet à trois corps en fonction de l'angle $\kappa_l$	65

III.C.3 / Comparaison des effets à trois corps aux résultats CCSD(T)	66
III.C.4/ Variation de l'énergie à deux corps	66
<b>III.D/ Résultats obtenus avec la méthode DFT</b>	<b>66</b>
III.D.1/ Les effets à trois corps DFT	67
III.D.2/ Comparaison des énergies de la première itération DFT au terme Heitler-London	69
III.D.3/ Les énergies de délocalisation DFT	71
<b>III.E/ Conclusion</b>	<b>74</b>
<b>III.F/ Méthodes de génération et d'optimisation des géométries des systèmes moléculaires</b>	<b>75</b>
III.F.1/ Méthodes théoriques de génération des configurations	75
III.F.2/ Méthodes expérimentales de génération des configurations	75
III.F.3/ Méthodes d'optimisation des configurations	76
<i>Chapitre IV: Interprétation des résultats pour le système <math>RbOH</math></i>	77
<b>IV.A/ Interaction étudiée dans le Système <math>RbOH</math></b>	<b>77</b>
<b>IV.B/ Comparaison entre les polarisabilités de OH calculées avec les deux Bases</b>	<b>79</b>
<b>IV.C/ Comparaison entre les polarisabilités de OH calculées et celles trouvées dans la bibliographie</b>	<b>82</b>
<b>IV.D/ Conclusion</b>	<b>82</b>
<i>Conclusion générale</i>	84
<i>Bibliographie</i>	86
<i>Articles Internationaux</i>	91
<i>Perspectives</i>	91

## Introduction générale

L'idée de l'énergie d'interaction est basée sur la théorie de Born-Oppenheimer (noyaux figés). Nous définissons l'énergie d'interaction de la configuration  $R$  <sup>[1]</sup>:

$$E_{\text{int}}(R) = E_{\text{ABC}}(R) - [E_{\text{A}}(R) + E_{\text{B}}(R) + E_{\text{C}}(R) + \dots]$$

$E_{\text{ABC}}(R)$  est l'énergie électronique du système total et  $E_{\text{A}}(R)$ ,  $E_{\text{B}}(R)$ , ... sont les énergies électroniques des sous systèmes interagissant.

Dans notre étude des interactions intermoléculaires, nous nous sommes intéressés à deux types de systèmes moléculaires, les agrégats ioniques  $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_n$  et les molécules  $\text{RbOH}$  à basse température ou froides.

Les agrégats moléculaires sont importants, ils participent à la compréhension de la transition des environnements de la phase gaz à la phase condensée. L'anion hydroxyde  $\text{OH}^-$  est trouvé communément dans la nature, dans la phase gazeuse (en particulier dans l'atmosphère) ou dans les phases liquides et condensées. L'anion hydroxyde est un excellent accepteur de liaison hydrogène et est souvent sous forme hydraté. Les agrégats aqueux de l'anion  $\text{OH}^-$  sont d'une utilité particulière à cause de leur participation dans les clusters et les phases condensées de la chimie acide-base. Dans son ouvrage *Experimental researches in electricity* M. Faraday, est le premier en 1938 <sup>[127]</sup> à suggérer la présence de particules conductrices pour expliquer les propriétés électriques particulières des solutions aqueuses, acides ou basiques. En 1907, H. Goldschmidt et al <sup>[128]</sup> parle d'une espèce  $(\text{H}_2\text{O}, \text{H})$ , qu'il considère comme le vecteur de la catalyse acide. Des ions hydratés négatifs ont été trouvés dans l'atmosphère et on a soutenu que les ions négatifs de la chimie contrôlent la conductivité de l'atmosphère. La solvatation des ions constitue un sujet largement étudié avec les méthodes expérimentales et théoriques. Les premiers renseignements structuraux sont obtenus par la spectroscopie IR <sup>[110]</sup>. L'attention du monde scientifique pour ces agrégats s'est accrue quand, des expériences atmosphériques ont montré qu'ils étaient les ions dominants dans la région D de l'ionosphère. La présence des agrégats de l'anion hydroxyde postulée dans le milieu interstellaire démontre que l'intérêt des études sur ces clusters dépasse les frontières de notre système solaire. Des expériences atmosphériques ont montré qu'ils étaient les ions dominants dans la région D de l'ionosphère <sup>[129]</sup>.

Les agrégats de l'eau autour d'un ion positif ou négatif est un phénomène important pour une grande variété de domaines. L'étude des agrégats  $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_n$  est d'intérêt biologique, physique et chimique.

La compréhension profonde du processus de formation d'agrégats ioniques s'avère d'une grande valeur. La géométrie des agrégats  $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_n$  en fonction de  $n$ , est-elle linéaire, plane, pyramidale, les chercheurs se sont longtemps posés cette question. Les

géométries des systèmes  $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_n$  trouvées dans la bibliographie varient en fonction du procédé de génération et la méthode d'optimisation. En général ces structures ont la forme chaîne ou cyclique et dans les deux cas elles peuvent appartenir ou pas à un groupe de symétrie. Voici quelques exemples de structures  $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_n$  trouvées dans la littérature, dans l'ordre de n croissant:

- n=1, Différentes configurations sont trouvées dans la littérature<sup>[65,75,91]</sup>.
- n=2, les configurations les plus utilisées dans les catalogues de chimie ont une structure chaîne, de symétrie  $C_{2v}$  ou  $C_s$  <sup>[[65-75,76]</sup>, comme celles que nous avons utilisées. Pour la structure  $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_2$  notée aussi  $\text{H}_5\text{O}_3^-$ , cyclique, il y a par exemple, celle appelée «  $\text{OH}^-$  double proton acceptor »<sup>[75]</sup>,  $\text{OH}^-$  accepteur double proton.
- n=3, cette structure bien que nous l'avons pas étudié, nous avons choisi de la citer, car on la trouve dans plusieurs articles, qui soutiennent tous que cette structure existe dans l'atmosphère. En effet plusieurs configurations  $\text{H}_7\text{O}_4^-$  ont été optimisées, les géométries obtenues pour les structures chaînes sont de symétrie pyramidale ( $C_3$ )<sup>[65]</sup>, la plus probable, où toutes les molécules réagissent comme donneuses de proton à l'ion hydroxyde et à l'autre molécule d'eau comme accepteuses de proton, de symétrie, chaîne branchée ( $C_{3v}$ )<sup>[75]</sup>, qui s'approche de la pyramidal ( $C_3$ )<sup>[93]</sup>, chaîne plane ( $C_{2h}$ )<sup>[75]</sup>, ou de symétrie  $C_2$ . La structure cyclique  $\text{H}_7\text{O}_4^-$ , la plus produite par optimisation est de symétrie ( $C_s$ )<sup>[65,75]</sup>, ressemble à une chaise avec  $\text{OH}^-$  comme dossier de la chaise et accepteur d'un double proton de deux molécules d'eau.
- n supérieur à 3 molécules d'eau, les configurations  $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_4$  sont peut présentes dans la bibliographie. Dans les articles récents, références [91-93], en particulier la référence [93], l'auteur essaie de montrer que  $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_n$  dans la phase gazeuse, à la symétrie  $C_n$ , pour n = 2 à 6, qu'il justifie par le fait avec les nombreux travaux qui argumentent, que l'ion  $\text{OH}^-$  se lie fortement à plus de trois molécules d'eau<sup>[65,75,76,78,79,83 et 85]</sup>.

Les molécules  $\text{R}_b\text{OH}$  à l'état froid ont un rôle primordial en physique et en biologie. La connaissance des énergies d'interaction à grande distance avec le plus de précision, nous permettrait d'avoir les sections efficaces de collision ou observables que nous comparons à des résultats expérimentaux. L'étude des interactions intermoléculaires à très basses températures pour ces systèmes est récente.

Pour comprendre les liens intermoléculaires des agrégats, nous utilisons plusieurs méthodes de calcul des différentes composantes de l'énergie d'interaction des systèmes étudiés, dans notre cas :  $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_2$ ,  $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_3$ , et  $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_n$ ,  $\text{R}_b\text{OH}$ . L'énergie intermoléculaire est la somme des contributions des paires, des trois corps,... jusqu'à n corps :

$$E_{\text{inter}} = E(\text{paire}) + E(3 \text{ corps}) + E(4 \text{ corps}) + \dots + E(n \text{ corps})$$

Dans le cas des agrégats ioniques  $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_n$ , nous nous sommes intéressés à l'énergie d'interaction des paires (bi) et à l'énergie d'interaction à trois corps non additive (na), celle-ci représente un faible pourcentage par rapport à l'énergie à deux corps mais augmente de façon importante avec le nombre de molécules d'eau entourant l'ion hydroxyde dans une même couche.

Les effets non additifs affecte le nombre de coordination, puisqu'on peut trouver quatre molécules d'eau dans la première couche de solvation quand les contributions non additives sont négligées et seulement trois s'ils sont prises en compte<sup>[2], [3], [4]</sup>. Cette estimation du nombre de coordination a été trouvée aussi dans d'autres systèmes ioniques et est bien connu maintenant. Cependant la détermination du nombre de coordination dans les systèmes qui favorisent le transfert de proton reste une question difficile à résoudre du fait qu'il y a un mélange de structures variées due à cet effet<sup>[5,6]</sup>.

Différents calculs de l'énergie à trois corps ont été réalisés dans nos travaux, nous les avons classés en trois catégories, deux de type ab initio et la DFT. Dans la première catégorie, utilisant l'approche supermolécule, il y a la méthode Hartree-Fock, et les méthodes post Hartree-Fock, la théorie de la perturbation Möller-Plesset, calculs jusqu'à l'ordre n (MPn) et coupled-cluster incluant les excitations simple, double et triple approchée [CCSD(T)].

La deuxième catégorie est la méthode *symmetry-adapted perturbation theory* (SAPT)<sup>[7],[8]</sup>, qui consiste à perturber chaque monomère du système. Elle a été développée pour les interactions à trois corps, elle donne une décomposition de l'énergie non additive en termes distincts physiquement. Elle a été récemment généralisée pour l'utilisation des orbitales DFT<sup>[9]</sup>.

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)<sup>[9]</sup> a été utilisée pour évaluer les effets non additifs, les calculs du terme à trois corps ont été faits avec deux fonctionnelles B3LYP et B3PW91, les résultats obtenus représentent la troisième catégorie.

Dans tous nos calculs les molécules d'eau sont localisées dans la première ou la deuxième couche de solvation.

Cette thèse est composée de quatre chapitres. Dans la première partie, nous décrivons, les différentes méthodes théoriques de calcul de l'énergie d'interaction à deux et trois corps: la méthode Hartree-Fock (HF), les méthodes post Hartree-Fock et la théorie de la fonctionnelle de densité. La méthode Möller-Plesset<sup>[10]</sup>, améliore le procédé Hartree-Fock en prenant en compte les effets de la corrélation d'électrons en utilisant la théorie de la perturbation, généralement au second (MP2), troisième (MP3) et quatrième ordre (MP4). La méthode coupled-cluster ou cluster couplé (CC) a apparue comme la plus précise pour décrire le problème de corrélation électronique et ainsi l'outil de structure électronique le mieux développé, elle convient idéalement aux systèmes étendus. Plusieurs formulations théoriques et des avancées informatiques ont mené à l'état présent de la théorie CC<sup>[11]</sup>. Le rapport de la théorie CC avec d'autres théories électroniques a aussi été étudié en profondeur. Particulièrement la relation avec la théorie de la perturbation a été une source importante d'informations. Cependant beaucoup d'aspects critiques de la théorie sont toujours sous la formulation. Dans les décennies récentes, les développements les plus importants ont eu lieu dans les secteurs des variantes de multi référence de la théorie CC. Ces versions de la théorie ont favorisé l'application des méthodes CC aux situations quasi-dégénérées importantes et exigeantes, à savoir ionisées, excitées, les états d'électrons attachés ou

les surfaces d'énergie potentielle. Il y a plusieurs versions de la multi référence de la théorie CC, fournissant des racines multiples, aussi bien que la racine simple d'intérêt, qui ont des mérites et des démérites selon le secteur d'application. Cependant, plusieurs problèmes théoriques importants restent encore à résoudre et il y a les portées du progrès et de la recherche. Les développements informatiques, l'introduction d'effets relativistes et l'incorporation de fonctions explicitement corrélées constituent aussi les secteurs stimulants de la recherche, particulièrement dans le contexte de la version de multi référence de la théorie. La formulation CC dépendante du temps a aussi été une direction importante de la recherche dans ce secteur.

Une formule à  $n$  corps <sup>[7,12-14]</sup> a été développée par la méthode de la perturbation de la symétrie adaptée (*symmetry-adapted perturbation theory* (SAPT)) pour les interactions intermoléculaires <sup>[15-18]</sup>. Dans cette approche, toutes les contributions physiques importantes du potentiel, telles que électrostatiques, échange, induction et dispersion sont déterminées et programmées séparément. En ajoutant un développement de perturbation dans l'interaction intermoléculaire comme c'est dans la corrélation électronique intramoléculaire, c'est possible de faire la somme des contributions de corrélation aux différents effets physiques.

Puisque les diverses contributions de l'énergie d'interaction montrent une dépendance différente à la distance intermoléculaire  $R$ , elles peuvent être adaptées séparément, avec des paramètres ajustables et physiquement interprétables. Dans plusieurs cas, un excellent accord est atteint en comparaison avec les potentiels semi-empiriques exacts de certains systèmes.

Le formalisme de la DFT repose sur le fait que l'énergie d'un système est une fonction de sa seule densité électronique, selon le théorème de Hohenberg et Kohn <sup>[19]</sup>. Il est difficile de calculer l'énergie de corrélation. Il y a deux approches, l'une et l'autre suivent les méthodes de type interaction de configurations (CI, MC, SCF, CC, etc...) ou vont dans la direction des fonctions corrélées explicitement. Les premières constituent un obstacle pour prendre en considération les nombreuses configurations excitées, les secondes très fastidieuses et le temps de calcul d'intégrales. Dans les deux cas, on connaît l'Hamiltonien et on bataille pour une fonction d'onde adéquate. On a une troisième direction, la DFT qui ne prend pas en considération les configurations, excepté une et n'a pas le problème d'embouteillage des intégrales difficiles, par contre nous avons un genre de fonction d'onde dans la forme d'un seul déterminant de Slater mais nous avons un sérieux problème à définir l'Hamiltonien propre <sup>[1]</sup>.

L'objectif ultime de la méthode DFT est de calculer l'énergie totale du système et la distribution de la densité d'électron de l'état fondamental sans utilisé la fonction d'onde du système. Ce qui est très important car en plus du fait que les calculs DFT prennent en compte la corrélation d'électrons, ils ne sont pas chers, leur coût est comparable à celui de la méthode HF, un ordinateur de même puissance, nous permet d'explorer beaucoup plus de molécules qu'avec les autres méthodes post Hartree-Fock (méthodes de corrélation).

Dans la méthode Kohn et Sham <sup>[10]</sup>, qui en permet une exploitation efficace, l'énergie cinétique et l'énergie d'interaction coulombienne des électrons entre eux et avec les noyaux sont calculées exactement. Le terme rassemblant les effets d'échange et de corrélation, dont la forme exacte est inconnue, est évalué en appliquant des approximations dont va dépendre la précision des résultats. Diverses fonctionnelles

pour l'évaluation de l'énergie d'échange-corrélation ont été suggérées par différents auteurs [20].

Kohn et Sham [10] ont montré que les équations monoélectroniques qui permettent de décrire le système sont des équations de type HF où le potentiel effectif inclut à la fois l'échange et la corrélation. La densité électronique utilisée pour calculer l'énergie totale du système est obtenue à partir des orbitales monoélectroniques qui sont solutions de ces équations.

La méthode MCSCF a été utilisée pour le calcul de la polarisabilité de la molécule OH, celle-ci est indispensable pour obtenir le potentiel d'interaction.

Nous exposons les différentes configurations de OH(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> étudiées dans le deuxième chapitre, nous citons les diverses méthodes d'optimisation de ces structures.

Les résultats obtenus pour les différentes configurations de ces structures sont interprétés dans le troisième chapitre.

Dans la quatrième partie, nous nous intéressons à l'interaction entre Rb et OH pour des molécules froides. On décélère OH, c'est à dire on baisse son énergie cinétique, ensuite on le bombarde avec un alcalin Rb (Rubidium) pour le décélérer encore plus, OH à l'approche de Rb perd sa dégénérescence, il y a levé de dégénérescence. L'interprétation des résultats obtenus pour les molécules RbOH sera présentée dans ce chapitre.

## Chapitre I

### *Méthodes Théoriques utilisées pour le calcul de l'énergie d'interaction*

La nature et l'importance des interactions intermoléculaires dans les agrégats ioniques  $\text{OH}(\text{H}_2\text{O})_n$  ont été étudiées par les méthodes de la supermolécule Hartree-Fock et post Hartree-Fock, Möller-Plesset, théorie de la perturbation (MPPT), à l'ordre deux (MP2), trois (MP3) et quatre avec excitations simple, double et quadruple (MP4SDQ), clusters couplés, simple double excitations [CCSD(T)] avec une inclusion approchée de la triple excitation, par la méthode de la perturbation, *symmetry-adapted perturbation theory* (SAPT) et la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Les différentes méthodes utilisées pour le calcul de l'énergie d'interaction donnent des informations complémentaires sur les contributions énergétiques non additives.

#### I.A/ Le Modèle de la supermolécule au niveau SCF : Calculs ab initio:

Dans l'approche supermolécule (le système total étant considéré comme une supermolécule), l'énergie d'interaction est calculée comme dans l'équation (1), utilisant n'importe quelle méthode fiable du calcul de l'énergie électronique. Dans le cadre de la supermolécule, des calculs ab initio ont été faits aux niveaux SCF, MP2, MP3, MP4SDQ et CCSD(T).

Dans le modèle de la supermolécule, les énergies d'interaction, à deux et trois corps non additive, sont données respectivement, par :

$$E_{\text{int}}^{\text{SM}}(bi) = E_{\text{int}}^{\text{SM}}(\text{AB}) + E_{\text{int}}^{\text{SM}}(\text{AC}) + E_{\text{int}}^{\text{SM}}(\text{BC}) \quad (1)$$

avec  $E_{\text{int}}^{\text{SM}}(\text{XY}) = E_{\text{XY}} - E_{\text{X}} - E_{\text{Y}}$

$$E_{\text{int}}^{\text{SM}}(na) = E_{\text{ABC}} - E_{\text{AB}} - E_{\text{AC}} - E_{\text{BC}} + E_{\text{A}} + E_{\text{B}} + E_{\text{C}} \quad (2)$$

Où l'exposant SM est l'abréviation pour la méthode de la supermolécule. SM est remplacé par HF pour la méthode Hartree-Fock, MPn pour la théorie de la perturbation Möller-Plesset à l'ordre n et par CCSD(T) pour les calculs couplé-cluster simple, double excitations et la triple excitation approchée.

Nous avons calculé les énergies de la première itération pour tous les systèmes AB, AC, BC et ABC, ce qui nous permet d'obtenir l'énergie d'interaction à trois corps à la première itération :  $E_{\text{int}}^{\text{1st iter}}(na)$ . La différence entre l'énergie à trois corps HF non additive, obtenue à la convergence,  $E_{\text{int}}^{\text{HF}}(na)$  et  $E_{\text{int}}^{\text{1st iter}}(na)$  est notée par  $E_{\text{deloc}}^{\text{HF}}(na)$ <sup>[22]</sup>.

$$E_{\text{deloc}}^{\text{HF}}(na) = E_{\text{int}}^{\text{HF}}(na) - E_{\text{int}}^{\text{1st iter}}(na) \quad (3)$$

Cette quantité communément appelée «l'énergie de déformation Hartree-Fock<sup>[23,24]</sup> » ou énergie de délocalisation, nous donne une idée sur la manière dont se déforme la distribution de charge des monomères isolés (délocalisée sur toute la supermolécule) pendant le processus SCF<sup>[25]</sup>.

### I.B/ La Méthode Hartree Fock <sup>[28]</sup>:

L'équation de Schrödinger non relativiste et indépendante du temps pour des systèmes polyélectroniques est résolue de façon approchée via les approximations suivantes :

L'approximation de Born-Oppenheimer considère les noyaux figés par rapport aux mouvements des électrons<sup>[9]</sup>. Nous pouvons négliger l'énergie cinétique des noyaux et la répulsion entre noyaux est considéré comme une constante. Dans ce cas l'opérateur hamiltonien de l'énergie électronique d'un système à n électrons et N noyaux, est :

$$H_e = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^n \sum_{=1}^N \frac{-Z}{r_i} + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \frac{1}{r_{ij}}$$

Soit  $\Psi$  et  $E$  la fonction d'onde et l'énergie décrivant ce système. L'équation de Schrödinger s'écrit :

$$H_e \Psi = E_e \Psi$$

Par la suite, on omettra de mettre l'indice e pour électronique, dans toutes les équations développées cette approximation est prise en compte.

La plus importante approximation, est celle de Hartree-Fock, qui consiste à ramener le problème à n électrons, compliqué, à un problème à un électron où la répulsion électron-électron est traité comme une moyenne. La fonction d'onde approchée donnée par Hartree-Fock en 1928<sup>[32]</sup> où la fonction d'onde du système  $(r_1, r_2, \dots, r_n)$  est représentée par le produit des fonctions d'onde monoélectroniques  $\psi_i(r_i)$  qui ne dépendent chacune que des coordonnées d'un seul électron est :

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_n) = \psi_1(r_1)\psi_2(r_2)\dots\psi_n(r_n) \quad (4)$$

Dans la théorie de Pauli<sup>[33]</sup>, pour mieux décrire l'électron, il est nécessaire de spécifier son spin. Ceci est possible en introduisant deux fonctions de spin  $\alpha(s)$  et  $\beta(s)$ , correspondant respectivement au spin haut et spin bas. La fonction d'onde  $\psi_i(r_i)$  monoélectronique, dite fonction spinorbitale, est alors écrite comme le produit de deux fonctions indépendantes : la fonction d'espace  $\psi_i(r)$  et la fonction de spin  $\chi_i(s)$  :

$$\Psi_i(r_i) = \psi_i(x) \chi_i(s) \quad (5)$$

où  $r_i$  désigne les variables d'espace et de spin,  $x$  la variable d'espace et  $s$  la variable de spin.  $s_i$  ne peut prendre que deux valeurs  $s_i\left(\frac{1}{2}\right) = \alpha$  et  $s_i\left(-\frac{1}{2}\right) = \beta$ . Ces deux fonctions de spin sont orthonormales :  $\langle \alpha | \alpha \rangle = \langle \beta | \beta \rangle = 1$  et  $\langle \alpha | \beta \rangle = \langle \beta | \alpha \rangle = 0$ .

### I.B.1/ Déterminant de Slater:

Compte tenu du principe d'exclusion de Pauli, l'équation (4) ne reproduit pas l'antisymétrie du système lorsqu'on permute deux électrons, c'est à dire le fait que la fonction doit changer de signe si on permute deux électrons, ce qui revient au principe d'exclusion de Pauli, qui énonce, qu'une spin orbitale ne peut être occupé que par un seul électron. C'est ainsi que Slater<sup>[34]</sup> a proposé une nouvelle fonction qui est donnée par la somme antisymétrique de tous les produits d'orbitales possibles :

$$\psi(1,2,\dots,n) = \sum_p \kappa_p P_p [\psi_1(1)\psi_2(2)\dots\psi_n(n)] \quad (6)$$

avec  $\kappa_p = (-1)^p$

et où  $\sum_p \kappa_p P_p$ , est l'opérateur d'antisymétrie pour les  $n$  électrons, son effet est de construire le déterminant de Slater au delà du produit d'orbitales sur qui il opère. Les  $\psi_i$  sont les spinorbitales, produits des orbitales spatiales  $\phi_i$  et de la fonction spin à un électron  $\alpha$  ou  $\beta$ .  $P$  est un opérateur de permutation qui agit sur la suite  $1,2,\dots,n$  en échangeant deux particules à la fois.  $\kappa_p$  est un facteur qui vaut +1 ou -1 selon que la permutation est paire ou impaire et où la sommation sur  $p$  s'étend à toutes les permutations.

La fonction d'onde du système peut s'écrire sous la forme d'un déterminant de Slater :

$$\begin{aligned} \psi(1,2,\dots,n) &= \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1)\psi_2(1)\dots\psi_n(1) \\ \psi_1(2)\psi_2(2)\dots\psi_n(2) \\ \vdots \\ \psi_1(n)\psi_2(n)\dots\psi_n(n) \end{vmatrix} \\ &= \frac{1}{\sqrt{n!}} \det [\psi_1\psi_2\dots\psi_n] \end{aligned} \quad (7)$$

où  $\frac{1}{\sqrt{n!}}$  est le facteur de normalisation et  $n$  le nombre d'électrons.

Pour n'importe quel système moléculaire, il y a un nombre infini de fonctions d'onde de la forme (4), mais la fonction d'onde Hartree-Fock est celle pour qui les orbitales  $\psi_i$  ont été variées pour produire l'énergie totale la plus basse :

$$E = \frac{\int \Psi^* H \Psi d\tau}{\int \Psi^* \Psi d\tau} \quad (8)$$

### I.B.2/ Energie de Hartree-Fock associée à un déterminant de Slater:

L'hamiltonien d'un système à  $n$  électrons et  $N$  noyaux s'écrit :

$$H(1,2,\dots,n) = \sum_{\mu=1}^n [T(\mu) + U(\mu)] + \sum_{\mu > \nu}^n \frac{1}{r_{\mu\nu}} \quad (9)$$

qui est la somme d'un terme monoélectronique et d'un terme biélectronique.  $T(\mu)$  est l'opérateur associé à l'énergie cinétique de l'électron  $\mu$ ,  $U(\mu)$  l'opérateur associé à l'énergie d'attraction électron-noyau et  $\sum_{\mu > \nu}^n \frac{1}{r_{\mu\nu}}$  la répulsion entre l'électron  $\mu$  et l'électron  $\nu$  :

$$\sum_{\mu=1}^n T(\mu) = -\frac{1}{2} \sum_{\mu=1}^n \Delta_{\mu}$$

$$\sum_{\mu=1}^n U(\mu) = -\sum_{\mu=1}^n \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{r_{\mu A}}$$

avec  $\Delta_{\mu} = \frac{\partial^2}{\partial x_{\mu}^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_{\mu}^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_{\mu}^2}$  opérateur Laplacien

on peut écrire :

$$H(1,2,\dots,n) = \sum_{\mu=1}^n h(\mu) + \sum_{\mu > \nu}^n \frac{1}{r_{\mu\nu}} \quad (10)$$

$h(\mu)$  est l'opérateur monoélectronique contenant l'énergie cinétique de l'électron  $\mu$  et la somme des interactions entre cet électron et les noyaux.

Les résultats des équations Hartree-Fock sont faciles à obtenir dans le cas où l'expression de l'énergie dépend des fonctions d'onde d'un seul déterminant. En remplaçant  $H$  et  $\Psi$  dans (8), on obtient :

$$E = 2 \sum_i I_i + \sum_i \sum_j (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (11)$$

où  $I_i$  est l'intégrale monoélectronique :

$$I_i = \int \psi_i^*(\mathbf{r}) h(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (12)$$

$J_{ij}$  est l'intégrale biélectronique coulombienne :

$$J_{ij} = \iint \psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_j^*(\gamma) \frac{1}{r_{i\gamma}} \psi_i(\mathbf{r}) \psi_j(\gamma) d\mathbf{r} d\gamma \quad (13)$$

et  $K_{ij}$  est l'intégrale biélectronique d'échange :

$$K_{ij} = \iint \psi_i^*(\mu) \psi_j^*(\gamma) \frac{1}{r_{\mu\gamma}} \psi_i(\gamma) \psi_j(\mu) d\mu d\gamma \quad (14)$$

En introduisant les opérateurs de Coulomb  $\hat{J}_j$  et d'échange  $\hat{K}_j$ , définis par :

$$\hat{J}_j(\mu) \psi_i(\mu) = \left[ \int d\tau_\gamma \psi_j^*(\gamma) r_{\mu\gamma}^{-1} \psi_j(\gamma) \right] \psi_i(\mu)$$

$$\hat{K}_j(\mu) \psi_i(\mu) = \left[ \int d\tau_\gamma \psi_j^*(\gamma) r_{\mu\gamma}^{-1} \psi_i(\gamma) \right] \psi_j(\mu)$$

Nous pouvons écrire les équations Hartree-Fock :

$$F_i(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (15)$$

Où  $\epsilon_i$  est l'énergie de l'orbitale  $\psi_i$  et  $F^{[38]}$  l'opérateur monoélectronique de Fock défini comme suit :

$$\hat{F}(\mu) = \hat{h}(\mu) + \sum_i 2\hat{J}_i(\mu) - \hat{K}_i(\mu) \quad (16)$$

Bien que les solutions aux équations Hartree-Fock pour les systèmes ouverts soient plus difficiles à leurs analogues à couches fermées car le nombre d'orbitales augmente, les procédures sont bien établies.

En fait, les méthodes sont maintenant disponibles pour les solutions des équations Hartree-Fock pour n'importe quel système dont l'expression de l'énergie implique seulement les intégrales de Coulomb et d'échange.

### I.B.3/ L'approximation LCAO:

Roothaan et Hall considèrent que les orbitales atomiques situées sur chaque noyau peuvent former une base approchée. Ces orbitales ne sont pas nécessairement orthogonales mais sont normées.

Roothaan et Hall <sup>[35,36]</sup> propose de développer les fonctions spatiales  $\psi_i$  sur la base des orbitales atomiques (OA),  $\{\phi_j\}_{j=1,2,\dots,m}$ , c'est à dire les  $\psi_i$  sont des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques (LCAO en anglais) :

$$\psi_i = \sum_{j=1}^m C_{ij} \phi_j \quad (17)$$

m est la dimension de la base.

Le problème de la détermination des orbitales moléculaires se ramène à celui des coefficients numériques  $C_{ij}$  <sup>[37]</sup>. La méthode de variation qui consiste à minimiser l'énergie totale, nous permet de les obtenir.

Si on remplace par (17) dans (15), on a les équations Hartree-Fock sous forme matricielle, équations de Roothaan <sup>[35,36]</sup>:

$$\mathbf{FC} = \mathbf{ESC} \quad (18)$$

d'où :

$$\sum_{\gamma=1}^m (F_{\mu\gamma} - e_k S_{\mu\gamma}) C_{\gamma k} = 0 \quad (19)$$

Le calcul de l'énergie revient à trouver les coefficients numériques  $C_{ij}$ , ces derniers sont obtenus par le principe variationnel, de manière à ce que l'énergie totale soit minimale, c'est-à-dire

$$\frac{\partial E}{\partial C_{ij}} = 0 \quad \forall i,j \quad (20)$$

#### I.B.4/ Le Procédé SCF:

Hartree<sup>[32]</sup> a introduit une méthode pour construire l'opérateur de Fock et les orbitales  $\psi_i$  grâce à un procédé itératif, en partant d'un ensemble de fonctions  $\{\psi_i^{(0)}(\mathbf{r})\}$  à l'itération zéro, on détermine un opérateur initial  $F^{(0)}(\mathbf{r})$ . La recherche des fonctions propres de  $F^{(0)}(\mathbf{r})$ , notées  $\psi_i^{(1)}(\mathbf{r})$ , permet d'avoir un nouvel opérateur  $F^{(1)}(\mathbf{r})$  dont on recherche les fonctions  $\psi_i^{(2)}(\mathbf{r})$ . Le processus se répète ainsi jusqu'à ce que la différence entre les fonctions  $\psi_i^{(n)}(\mathbf{r})$  et  $\psi_i^{(n-1)}(\mathbf{r})$  soit inférieure à  $\epsilon$ , où  $\epsilon$  est un paramètre arbitrairement petit, choisi selon la précision voulu.

L'opérateur de Fock  $F(\mathbf{r})$  décrit le mouvement d'un électron dans le champ des noyaux et dans le champ moyen des  $2N-1$  autres électrons. Le procédé itératif consiste à construire progressivement ce champ moyen. Une fois la convergence atteinte, on dit que l'on a construit un champ autocohérent, d'où le nom de méthode *Self Consistent Field* ou SCF.

## I.B.5/ La limite Hartree-Fock:

Différents choix de jeux de bases "basis set" peuvent donner différentes énergies et fonctions d'onde SCF. Si nous étendons notre base pour le calcul, en général, nous pourrions obtenir une énergie plus basse. Si on ajoute des fonctions de polarisation et qu'on répète le calcul SCF, nous obtiendrions une énergie encore plus basse. Nous pourrions continuer ainsi mais à un moment donné l'énergie ne décroît plus ou décroît très lentement. C'est la valeur de l'énergie limite qui est la plus basse que nous pouvons atteindre avec le simple déterminant de fonctions d'onde. Elle est appelée la limite Hartree-Fock. Les orbitales moléculaires de cette limite sont appelées les OM Hartree-Fock et le déterminant est appelé fonction d'onde Hartree-Fock<sup>[1]</sup>.

Nous avons vu que la fonction (7) est un produit de fonctions monoélectroniques avec une contrainte additionnelle d'antisymétrie par rapport à l'échange binaire. C'est donc une fonction approchée dans laquelle le mouvement de l'électron  $i$  est quasi-indépendant de celui des autres électrons. En fait, cette quasi-indépendance des mouvements est partiellement limitée. L'antisymétrie de l'électron entraîne une corrélation entre les électrons de même spin, car il y apparaît une probabilité nulle de rencontrer deux électrons de même spin proches l'un de l'autre. Par contre, des électrons de spins opposés restent non corrélés. Ce défaut de corrélation entraîne donc une surestimation positive de l'énergie due à ces situations mal décrites par la fonction HF<sup>[28]</sup>. Cette constatation a été aussi faite par Coulson<sup>[29]</sup> qui a noté en 1960 que "il est maintenant clair qu'un seul déterminant de Slater doit inévitablement conduire à une mauvaise énergie". La différence entre l'énergie calculée par la méthode de HF et la valeur exacte  $E_{nr}$  (non relativiste) est connue sous le nom de l'énergie de corrélation. Dans l'approximation non relativiste, on néglige lors du calcul de l'énergie exacte, la variation des masses en fonction de la vitesse et le couplage spin-orbite et spin-spin.

## I.C/ Les méthodes Post Hartree-Fock :

### I.C.1/ L'énergie de corrélation:

L'énergie Hartree-Fock n'est pas aussi basse que l'énergie réelle du système. La raison mathématique pour ça est le fait que soit un seul déterminant, ce qui est restreint. Nous pouvons introduire plus de flexibilité mathématique en permettant à de contenir plusieurs déterminants. Une telle flexibilité nous donne une énergie encore plus basse.

Dans l'approximation Hartree-Fock, nous résolvons les équations pour le comportement de chaque électron dans le champ moyen des  $(n-1)$  électrons restants. Malheureusement les électrons réagissent les uns aux autres de façon instantanée via la loi de Coulomb, c'est à dire les  $[n(n-1)]/2$  mouvements de paires d'électrons sont corrélés et c'est précisément cette *corrélation d'électrons* qui est définie conventionnellement comme<sup>[30]</sup> la différence entre l'énergie exacte et l'énergie limite Hartree-Fock.:

$$E_c = E_{exact} - E_{HF} \quad (21)$$

Pour cette raison, les calculs de mécanique quantique sont parfois jugés suivant le pourcentage de l'énergie de corrélation reproduit.

### I.C.2/ La Théorie de la perturbation Möller-Plesset jusqu'à l'ordre n (MPn):

La méthode de Hartree-Fock permet d'obtenir l'état du système électronique de la molécule. Un déterminant de Slater obéit d'une manière convenable à la statistique de Fermi ce qui signifie que des électrons de spins différents s'évitent, Cependant, le formalisme HF permet que des électrons de même spin (état quantique différent) peuvent être présents simultanément aux mêmes endroits dans l'espace, ce qui est bien sûr inexact. Plusieurs méthodes dites "post Hartree-Fock" ont essayé de représenter la corrélation électronique en utilisant des combinaisons linéaires de déterminants de Slater comprenant des orbitales occupées et virtuelles. Une des méthodes les plus simples est la méthode Möller-Plesset MP2. On écrit l'Hamiltonien comme la somme d'une partie  $H_0$  correspondant au déterminant de Hartree-Fock et d'une perturbation  $V$  (corrélation dynamique : les électrons se repoussent). L'énergie totale sera la somme des deux énergies associées à ces deux hamiltoniens :

$$H = H_0 + V$$

La théorie de la perturbation Möller-Plesset (MP) est le résultat de l'application des formules de la perturbation Rayleigh-Schrödinger<sup>[39]</sup> traditionnels à la théorie de la structure électronique<sup>[10]</sup>, utilisant la somme des opérateurs de Fock comme Hamiltonien d'ordre 0.

L'opérateur de Fock habituel pour les systèmes à couches fermées est :

$$F(\mu) = h(\mu) + \sum_{l=1}^n 2J_l(\mu) - K_l(\mu) \quad (22)$$

où  $i$  et  $l$  se réfèrent respectivement aux électrons et aux orbitales occupées.  $h$  est la partie monoélectronique de l'Hamiltonien,  $J$  et  $K$  sont les opérateurs Coulomb et échange. Les équations Möller-Plesset sont :

$$H_0 = \sum_{\mu} F(\mu) \quad (23)$$

$$V = H - H_0 \quad (24)$$

Si la perturbation est suffisamment petite, alors l'énergie et la fonction d'onde peuvent être écrites sous la forme de séries en puissance :

$$\Psi = \sum_i^k c_i \psi^{(i)}$$

$$E = \sum_i^k E^{(i)}$$

La substitution de ces séries dans l'équation de Schrödinger donne une nouvelle équation:

$$(H_0 + V) \left( \sum_i^k E^{(i)} \right) = \left( \sum_i^k E^{(i)} \right) \left( \sum_i^k E^{(i)} \right) \quad (25)$$

La solution à l'ordre zéro de cette équation donne l'énergie qui est la somme des énergies des orbitales des électrons. La solution au premier ordre (i=1) corrige cette énergie et donne l'énergie Hartree-Fock et la fonction d'onde. Pour aller au-delà du traitement Hartree-Fock, il faut aller au-delà du premier ordre. Les calculs Moller-Plesset, second (MP2), troisième (MP3) et quatrième ordre (MP4) sont les niveaux standards utilisés pour les petits systèmes et sont implémentés dans beaucoup de codes de la chimie quantique. Au plus haut ordre, les calculs MP existent dans quelques codes et sont rarement utilisés.

Soit  $\hat{H}_0$  diagonal, l'expression générale pour l'énergie au second ordre dans la théorie de la perturbation Rayleigh-Schrödinger est donnée par :

$$E^{(2)} = \sum_{n \neq 0} \frac{|\langle \Psi_n | V | \Psi_0 \rangle|^2}{\langle \Psi_n | H_0 | \Psi_n \rangle - \langle \Psi_0 | H_0 | \Psi_0 \rangle} \quad (26)$$

où n parcourt toutes les fonctions d'état de configuration (CSF) excepté la référence CSF  $\Psi_0$  [5]. Pour les équations Rayleigh-Schrödinger de la théorie de la perturbation au plus haut ordre, voir la référence [10].

### I.C.3/ Méthode coupled-cluster avec excitations simple, double et triple approchée, CCSD(T)<sup>[1,126]</sup> :

La méthode cluster-couplé (CC), est aujourd'hui largement reconnue comme l'outil le plus puissant pour une description précise de la corrélation d'électrons dans les atomes et les molécules. La fonction d'onde de la méthode CC, donnée par l'exponentiel Ansatz<sup>[40]</sup>, dépend de paramètres ajustables (cluster amplitudes). Elle commence par la méthode des orbitales moléculaires Hartree-Fock et ajoute un terme correcteur pour prendre en compte la corrélation d'électrons. Certains calculs très précis pour des molécules de taille petites et moyennes utilisent cette méthode.

Au début, on introduit un spécial déterminant de Slater<sup>[1]</sup>, déterminant de référence (appelé *vacuum state*, ça peut être le déterminant Hartree-Fock)  $\Psi_0$  et nous écrivons

que la fonction d'onde exacte de l'état fondamental comme une exponentiel ansatz [41, 42, 43].

$$= \exp(T)\Psi_0 \quad (27)$$

où  $e^{\hat{T}}$  est l'opérateur d'onde et  $T$  lui même est un opérateur de cluster [44,45,46] ou opérateur d'excitation, quand il agit sur  $\Psi_0$ , il produit une combinaison linéaire de déterminants de Slater excités. Dans la méthode CC, la normalisation intermédiaire de la fonction est utilisée:

$$\langle \Psi_0 | \Psi_0 \rangle = 1$$

L'opérateur cluster  $T$  s'écrit comme la somme d'opérateurs d'excitations [47, 48, 49] :

$$T = T_1 + T_2 + T_3 + \dots + T_l \quad (28)$$

où  $T_1$  est l'opérateur de toutes les simples excitations,  $T_2$  est l'opérateur de toutes les doubles excitations, en général  $l$  désigne le rang de l'excitation.

$$\hat{T}_1 = \sum_{a,r} t_a^r \hat{r}^{\bar{a}} \quad (29)$$

$$\hat{T}_2 = \frac{1}{4} \sum_{\substack{ab \\ rs}} t_{ab}^{rs} \hat{s}^{\bar{a}} \hat{r}^{\bar{b}} \quad (30)$$

Les symboles  $a, b, i$  indiquent les spinorbitales occupées dans  $\Psi_0$  et  $r, s, i$  celles inoccupées.

Les  $t$  représentent les amplitudes ou les nombres dont la détermination est le but de la méthode CC.

La fonction d'onde exacte  $\exp(T) \Psi_0$  satisfait l'équation de Schrödinger:

$$H \Psi = E \Psi$$

$H$  est l'Hamiltonien du système,  $\Psi$  et  $E$ , la fonction d'onde et l'énergie de l'état de plus basse énergie. L'équation de Schrödinger est :

$$H \exp(T)\Psi_0 = E \exp(T)\Psi_0 \quad (31)$$

On peut écrire :

$$\exp(-T)H \exp(T)\Psi_0 = E \Psi_0 \quad (32)$$

Après transformation, nous obtenons :

$$E = \langle \Psi_0 | e^{-T} H e^T \Psi_0 \rangle \quad (33)$$

L'opérateur  $(e^{-T})^{\ddot{A}}$ , le conjugué de  $e^{-T}$  est  $e^{-T^{\ddot{A}}}$  :

$$E = \left\langle e^{-T^{\ddot{A}}} \Psi_0 \mid H e^T \Psi_0 \right\rangle \quad (34)$$

Qui n'est pas la valeur principale de l'Hamiltonien. La méthode CC n'est pas variationnelle, si nous multiplions à gauche par  $e^{T^{\ddot{A}}}$ , on obtient :

$$E = \frac{\left\langle \Psi_0 \mid e^{T^{\ddot{A}}} H e^T \Psi_0 \right\rangle}{\left\langle \Psi_0 \mid e^{T^{\ddot{A}}} e^T \Psi_0 \right\rangle} = \frac{\left\langle e^T \Psi_0 \mid H \mid e^T \Psi_0 \right\rangle}{\left\langle e^T \Psi_0 \mid e^T \Psi_0 \right\rangle} \quad (35)$$

qui a un caractère variationnel.

### I.C.3.a/ Les différents types de méthodes Coupled-cluster (CC):

Les abréviations pour les différents types de méthodes CC sont en général :

- S ó pour les simples excitations
- D ó pour les doubles excitations
- T ó pour les triples excitations
- Q ó pour les quadruples excitations

En CCSD(T), on a :

$$\ddot{T} = \ddot{T}_1 + \ddot{T}_2 + \ddot{T}_3$$

Le T dans CCSD(T) est entre parenthèses, pour indiquer que la triple excitation est approchée.

### I.C.4/ La Méthode multiconfigurationnelle SCF (MCSCF) :

Les calculs multi référence interaction de configuration (MRCI) nécessitant beaucoup de temps de calcul. Nous avons utilisé la méthode multi configurationnelle (MCSCF) pour l'étude du système RbOH.

Comme dans la méthode d'interaction de configurations (IC)<sup>[64]</sup>, dans la méthode MCSCF, le mouvement électronique est corrélé en décrivant l'état fondamental du système par une combinaison linéaire de fonctions  $\Psi_K$ , qui correspondent à diverses configurations c'est-à-dire plusieurs déterminants de Slater:

$$\Psi = \sum_K C_K \Psi_K$$

Les deux méthodes prennent comme point de départ les solutions HF. Les déterminants sont construits à partir des fonctions propres  $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n$  de l'opérateur HF. Soit  $\psi_0$  un déterminant de Slater construit à partir de spinorbitales, on peut construire d'autres déterminants, monoexcité, biexcité, trié :  $\psi_a^r, \psi_{ab}^{rs}, \psi_{abc}^{rst}, \dots$

Une combinaison linéaire de tous ces déterminants constitue une expression approchée de la fonction d'onde du système :

$$\psi = C_0 \psi_0 + \sum_{a \langle r} C_a^r \psi_a^r + \sum_{\substack{a \langle b \\ r \langle s}} C_{ab}^{rs} \psi_{ab}^{rs} + \sum_{\substack{a \langle b \langle c \\ r \langle s \langle t}} C_{abc}^{rst} \psi_{abc}^{rst} + \dots$$

Dans la méthode d'interaction de configuration (IC), lorsque les coefficients  $C_K$  sont déterminés par le principe variationnel, les coefficients des orbitales moléculaires de l'approximation LCAO, dans l'Eq. (17) du paragraphe I.B.3, sont gardés fixes. Par contre dans le calcul multiconfigurationnelle SCF (MCSCF), les deux calculs variationnels sont faits simultanément, c'est à dire nous optimisons les coefficients des OM des orbitales qui sont utilisées pour construire les déterminants en même temps que les coefficients  $C_K$  des configurations  $\psi_K$ , de façon à minimiser l'énergie  $E$  du système selon le procédé SCF variationnel. Dans ce cas le calcul est plus complexe mais le nombre de déterminants utilisés en MCSCF est généralement plus petit que dans un calcul d'IC.

Les deux méthodes IC et MCSCF sont des techniques de calcul post-HF très utilisées pour prendre en compte en considération la corrélation électronique [28]. Cependant, ces méthodes présentent quelques inconvénients, coût en temps de calcul élevé et capacité de stockage énorme. Les calculs MCSCF usuels sont souvent limités à un certain nombre de configurations biexcitées, d'énergies les plus basses.

#### I.D/ Théorie de la perturbation de la symétrie adaptée (SAPT):

La Théorie de la perturbation de la symétrie adaptée donne un important aperçu concernant la nature des forces intermoléculaires, puisqu'elle donne les énergies d'interaction sous forme d'une somme de contributions bien définies et physiquement significatives: électrostatique, échange, induction et dispersion. Ceci nous fournit des informations sur les interactions dues aux contributions attractives et répulsives. Nous avons utilisé pour cette méthode, le formalisme développé récemment pour les interactions à trois corps non additives [7,8].

L'énergie totale d'interaction pour un trimer peut être divisée comme la somme de contributions de deux corps (additive) et trois corps (non additive) <sup>[59]</sup>:

$$E_{int}^{ABC} = E_{int}(2,3) + E_{int}(3,3) \quad (36)$$

où  $E_{int}(K,M)$  désigne, en général, la contribution de  $K$  corps dans l'énergie d'interaction à  $M$  corps.

Si on considère le trimer ABC, il est décrit par l'Hamiltonien  $H_0 = H_A + H_B + H_C$ , où  $H_X$ ,  $X = A, B, \text{ ou } C$ , désigne l'Hamiltonien du monomère  $X$ . La fonction d'onde  $\psi_0$  et l'énergie  $E_0$ , correspondant à l'état fondamental, sont exprimées en fonction des fonctions d'onde et des énergies des monomères non perturbés :

$$\psi_0 = \psi_0^A \psi_0^B \psi_0^C, \quad E_0 = E_0^A + E_0^B + E_0^C$$

Une fois le système perturbé, l'Hamiltonien du trimer s'écrit :

$$H(A,B,C) = H_0(A,B,C) + V(A,B,C) \quad (37)$$

Où l'opérateur de perturbation est donné par :

$$V(A,B,C) = \zeta V_{AB} + \eta V_{BC} + \chi V_{CA} \quad (38)$$

L'opérateur  $V_{XY}$  rassemble toutes les interactions Coulombiennes entre électrons et noyaux des monomères  $X$  et  $Y$  et les paramètres  $\zeta, \eta$  et  $\chi$  ont en général des valeurs physiques égales à l'unité afin de faciliter le calcul <sup>[7]</sup>.

L'énergie d'interaction du trimer peut être écrite comme:

$$E_{int}(\psi, \psi) = \langle \psi_0 | (V_{AB} + V_{BC} + V_{CA}) | \psi, \psi \rangle \quad (39)$$

Nous considérons que la fonction d'onde du trimer  $\psi$  satisfait la condition de normalisation intermédiaire :

$$\langle \psi_0 | \psi, \psi \rangle = 1$$

Cette fonction est solution de l'équation de Schrödinger paramétrée :

$$(H_0 - E_0) \psi(\psi, \psi) = [E_{int}(\psi, \psi) - V_{AB} - V_{BC} - V_{CA}] \psi(\psi, \psi) \quad (40)$$

L'énergie d'interaction paramétrée  $E_{\text{int}}(\zeta, \eta, \chi)$  et la fonction d'onde  $\Psi(\zeta, \eta, \chi)$  ont été développées en séries en fonction de  $\zeta$ ,  $\eta$  et  $\chi$  :

$$E_{\text{int}}(\zeta, \eta, \chi) = \sum_{i,j,k} \zeta^i \eta^j \chi^k E_{\text{pol}}^{(ijk)}$$

$$\Psi(\zeta, \eta, \chi) = \sum_{i,j,k} \zeta^i \eta^j \chi^k \Psi_{\text{pol}}^{(ijk)}$$

où  $E_{\text{pol}}^{ijk}$  et  $\Psi_{\text{pol}}^{ijk}$  indiquent l'énergie de polarisation et la fonction d'onde du  $i$  ième ordre dans  $V_{AB}$ , du  $j$  ième dans  $V_{BC}$  et  $k$  ième ordre dans  $V_{CA}$ . Nous considérons que  $E_{\text{pol}}^{(000)} = 0$  et  $\Psi_{\text{pol}}^{(000)} = 0$ . Les corrections énergie et fonction d'onde,  $E_{\text{pol}}^{(ijk)}$  et  $\Psi_{\text{pol}}^{(ijk)}$ , peuvent être obtenues des équations de la théorie de la triple perturbation [62,63].

Après développement nous extrayons les énergies d'interaction à deux et à trois corps non additive, nous avons [7]:

$$E_{\text{int}}(\text{bi}) = E_{\text{pol}}^{(1)} + E_{\text{exch}}^{(1)} + E_{\text{ind}}^{(2)} + E_{\text{disp}}^{(2)} + E_{\text{ech-ind}}^{(2)} + E_{\text{ech-disp}}^{(2)} + E_{\text{ech-def}}^{(2)} \quad (42)$$

$$E_{\text{int}}(\text{na}) = E_{\text{HL}}^{(1)} + E_{\text{ind,resp}}^{(2)} + \delta E_{\text{int}}^{\text{HF}} + E_{\text{ech-disp}}^{(2)} + E_{\text{ind-disp,RPA}}^{(3)} + E_{\text{ech}}^{(\text{MP2})} + E_{\text{disp,RPA}}^{(3)} \quad (43)$$

où  $E_{\text{HL}}^{(1)}$  est le terme non additif Heitler-London [60] calculé avec les déterminants Hartree-Fock des monomères isolés. Ce terme est identique à celui de l'énergie de la première itération HF notée  $E_{\text{int}}^{\text{1st iter}}(\text{na})$ . L'égalité du terme  $E_{\text{HL}}^{(1)}$  avec  $E_{\text{int}}^{\text{1st iter}}(\text{na})$  nous permet d'obtenir ce terme de n'importe quel traitement.  $E_{\text{ind,resp}}^{(2)}$ , est l'énergie d'induction au second ordre, considérée complètement pour la déformation électrostatique des orbitales.  $E_{\text{ech-disp}}^{(2)}$ ,  $E_{\text{ind-disp,RPA}}^{(3)}$ , et  $E_{\text{disp,RPA}}^{(3)}$  sont les énergies d'échange-dispersion au second ordre, d'induction-dispersion au troisième ordre et la dispersion au troisième ordre.  $E_{\text{ech}}^{(\text{MP2})}$ , est évaluée comme l'échange-corrélation au premier ordre et les énergies d'échange-induction-dispersion au troisième ordre [61]. L'indice RPA dans  $E_{\text{ind-disp,RPA}}^{(3)}$  et  $E_{\text{disp,RPA}}^{(3)}$  signifie que dans le calcul de ces

contributions, les fonctions réponses de l'approximation phase aléatoire (*Random-phase approximation* (RPA)), ont été utilisées <sup>[7,61]</sup>.

La quantité  $E_{\text{int}}^{\text{HF}}$  représente une approximation aux effets échange-induction Hartree-Fock non additifs. Elle n'a pas été programmée dans SAPT mais plutôt calculée comme la différence entre l'énergie d'interaction Hartree-Fock et la somme des énergies Heitler-London et induction:

$$E_{\text{int}}^{\text{HF}} = E_{\text{int}}^{\text{HF}} - (E_{\text{HL}}^{(1)} + E_{\text{ind,resp}}^{(2)}) \quad (44)$$

Une telle approche, bien qu'approximative est complètement justifiée, puisqu'on peut montrer que cette différence est en effet dominée par les effets d'échange-induction et d'échange-déformation au second ordre et par les effets échange et induction de plus haut ordre <sup>[61]</sup>.

La différence entre  $E_{\text{int}}^{\text{HF}}$  et  $E_{\text{HL}}^{(1)}$  est notée  $E_{\text{deloc}}^{\text{HF}}$  <sup>[22]</sup>:

$$E_{\text{deloc}}^{\text{HF}} = E_{\text{int}}^{\text{HF}} - E_{\text{HL}}^{(1)} \quad (45)$$

Aux bas ordres de la théorie de la perturbation, l'énergie de délocalisation,  $E_{\text{deloc}}^{\text{HF}}$ , est donnée par la somme des termes de l'induction et de l'échange-induction, appelée "énergie de déformation Hartree-Fock" <sup>[23,24]</sup>. Cette différence donne une idée sur comment la distribution de charge des monomères isolés se déforment (délocalisée sur toute la supermolécule) durant le processus SCF <sup>[25]</sup>.

De (44) et (45), nous pouvons déduire :

$$E_{\text{int}}^{\text{HF}} = E_{\text{deloc}}^{\text{HF}} - E_{\text{ind,resp}}^{(2)} \quad (46)$$

$E_{\text{int}}^{\text{HF}}$ , désigne les effets échange-induction et déformation.

$E_{\text{deloc}}^{\text{HF}}$ , représente

La décomposition de l'énergie d'interaction à trois corps en différents termes de signification physique est très importante pour l'analyse des phénomènes d'interaction et la construction de potentiels analytiques. Des relations similaires peuvent être trouvées pour les énergies supermolécule et SAPT au niveau corrélé.

Comme c'est discuter dans la référence <sup>[61]</sup>, la composante échange rassemble la correction de corrélation intramonomère de l'énergie Heitler-London, l'énergie

d'échange-dispersion et le terme échange-induction-dispersion alors que la partie déformation de MP2 non additive peut être dominée par la contribution induction-dispersion. Dans notre étude, nous utilisons cette décomposition pour définir l'énergie d'échange MP2. En accord avec les références 23 et 24, l'énergie à trois corps MP3 est donnée par la somme de l'énergie de dispersion Hartree-Fock et des termes échange et déformation.

A noter que les termes d'échange inclus dans les énergies à trois corps MP2 et MP3 ne peuvent pas être définis de la même façon que dans la théorie SAPT<sup>[7]</sup>. Par conséquent, la convergence du modèle supermolécule Möller-Plesset et le développement SAPT peut être quelque peu différente.

## I.E/ Méthode de la fonctionnelle de la densité (DFT) :

En plus des calculs ab initio, des calculs DFT utilisant diverses fonctionnelles ont également été menés, c'est une autre méthode de détermination de la corrélation. Il y a quelques années, les méthodes basées sur la fonctionnelle de la densité sont devenues progressivement connues.

Les meilleures méthodes DFT donnent une plus grande exactitude que la théorie HF avec une augmentation modeste dans le coût de calcul. Se rapprochent des résultats MP2 pour les systèmes moléculaires de taille moyenne et plus grandes, en incluant certains effets de corrélation d'électrons beaucoup moins coûteusement que les méthodes traditionnelles de corrélation.

Thomas<sup>[50]</sup> et Fermi<sup>[51]</sup> (TF) sont les premiers à avoir établi une méthode TF basée seulement sur la densité électronique dans le système,  $(r)$ . Par la suite, d'autres approximations ont conduit à d'autres méthodes. Au-delà du modèle TF, l'approximation Slater<sup>[52]</sup>, proposée en 1951, consiste à remplacer le potentiel d'échange des équations HF par un potentiel moyen, fonction de la densité électronique, d'où le nom de méthode de Hartree-Fock-Slater (HFS).

### I.E.1/ Le Formalisme de Hohenberg-Kohn:

Pour un système à  $n$  électrons et  $N$  noyaux, l'opérateur hamiltonien associé à l'énergie électronique est en u.a :

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^n \sum_{\alpha=1}^N \frac{-Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \frac{1}{r_{ij}} \quad (47)$$

Le terme qui dépend de la charge nucléaire ou le deuxième terme, est appelé potentiel extérieur, symbolisé par  $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ , car il résulte de la présence des champs produits par des particules non inclus dans le groupe des électrons.

En 1964, Hohenberg et Kohn (HK) <sup>[53]</sup> énoncent un théorème où ils démontrent, l'existence d'une fonctionnelle unique qui permet de déterminer l'énergie de l'état fondamental, que la densité électronique est suffisante pour décrire les propriétés de l'état fondamental, en particulier l'énergie totale.

Le formalisme de Hohenberg et Kohn est basé sur deux théorèmes qui sont démontrés:

1/ Le potentiel externe  $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$  est à une constante près une fonctionnelle unique de  $\rho(\mathbf{r})$ .

2/ La valeur exacte de la densité électronique de l'état fondamental d'un système polyélectronique est celle qui minimise l'énergie de cet état, qui aboutit à l'équation de Euler-Lagrange:

$$\frac{\partial E[\rho]}{\partial \rho} = \mu = V_{\text{ext}}(\rho) + \frac{\partial F_{\text{HK}}(\rho)}{\partial \rho}$$

Dans cette théorie l'énergie de l'état fondamental d'un système d'électrons interagissant dans un potentiel  $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$  s'écrit :

$$E[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + F_{\text{HK}}[\rho] \quad (48)$$

$F_{\text{HK}}[\rho]$  est une fonction universelle de la densité, indépendante du potentiel externe, qui contient tous les effets d'échange et de corrélation. La forme de  $F_{\text{HK}}$  n'est pas connue.

Hohenberg et Kohn écrivent :

$$G(\rho) = T_s(\rho) + E_{\text{xc}}(\rho) \quad (49)$$

où  $T_s(\rho)$  est l'énergie cinétique du système et  $E_{\text{xc}}(\rho)$  l'énergie d'échange-corrélation.

Cette méthode tente de remplir un besoin dans la chimie théorique, le développement de la nouvelle approche de la chimie quantique pour l'étude des interactions faibles dans un grand nombre de systèmes moléculaires, le but est d'atteindre un niveau d'exactitude des énergies d'interactions, ce qui est prévu avec les techniques de chimie quantique ab initio corrélées. En 1965, Kohn-Sham développe cette méthode <sup>[54,10]</sup>.

## I.E.2/ Le Formalisme de Kohn-Sham:

Les méthodes DFT programment la corrélation d'électrons en passant en général par les fonctionnelles de la densité d'électrons. Les fonctionnelles DFT partagent l'énergie électronique en plusieurs composantes qui sont programmées séparément: L'énergie cinétique, l'interaction électron-noyau, la répulsion Coulomb et le terme échange-corrélation expliquant le reste de l'interaction électron-électron (qui est lui même divisé séparément en échange et composantes de corrélation dans la plupart des formulations DFT actuelles).

L'énergie DFT d'un système peut s'écrire:

$$E = T_0[\rho] + \int (r)V_{\text{ext}} dr + \frac{1}{2} \iint \frac{(r_1)(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 + E_{\text{xc}}[\rho] \quad (50)$$

Où  $T_0$  est l'énergie cinétique sans interaction,  $V_{\text{ext}}$  représente le champ électrique créé par tous les noyaux et le troisième terme l'interaction coulombienne des électrons. Le dernier terme est appelé fonctionnelle échange-corrélation et comprend la partie inconnue restante de la fonctionnelle DFT exacte. En principe, la solution non relativiste (exacte) au problème (incluant les forces de dispersion London) peut être obtenue si ce terme, était connue précisément.

Les trois derniers termes de cette équation peuvent être groupés en un potentiel effectif:

$$V_{\text{eff}} = V_{\text{ext}} + V_{\text{coul}} + V_{\text{xc}} \quad (51)$$

où

$$V_{\text{coul}}(1) = \int \frac{(r_2)}{r_{12}} dr_2 \quad \text{et} \quad V_{\text{xc}} = \frac{E_{\text{xc}}}{\rho} \quad (52)$$

L'équation (50) peut être écrite sous la forme:

$$E[\rho] = T_0[\rho] + \int (r)V_{\text{eff}}(r) dr \quad (53)$$

En utilisant le potentiel effectif, les équations du système à particules indépendantes peuvent être écrites comme suit:

$$-\frac{1}{2}\nabla^2\psi_i + V_{\text{eff } i} = \epsilon_i \quad (54)$$

qui peuvent être résolues de façon self consistante pour trouver l'énergie minimum de l'équation (50), avec:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\Phi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (55)$$

où N est le nombre total d'orbitales occupées dans le système.

Par analogie aux méthodes de fonctions propres, la fonctionnelle qui relie E à  $\rho$ ,  $E[\rho]$ , peut être partagée en une contribution énergie cinétique,  $T_0[\rho]$ , une contribution due aux attractions électron-noyau,  $E_{ne}[\rho]$  et les répulsions électron-électron,  $E_{ee}[\rho]$ . Ce dernier peut être décomposé en termes de Coulomb et d'échange,  $J[\rho]$  et  $K[\rho]$ .

L'expression finale de l'énergie DFT est :

$$E_{DFT}[\rho] = T_0[\rho] + E_{ne}[\rho] + J[\rho] + E_{XC}[\rho] \quad (56)$$

La fonctionnelle échange corrélation,  $E_{XC}[\rho]$  comprend la différence entre l'énergie cinétique exacte et  $T_0$ , appelée, la correction énergie cinétique, la partie répulsion électron-électron (échange),  $K[\rho]$  et les contributions corrélation des deux termes  $K[\rho]$  et  $J[\rho]$ .

Dans la pratique réelle, les calculs DFT Kohn-Sham *self-consistent* (auto-cohérent) sont effectués de manière itérative, de façon analogue à la programmation SCF. Cette similarité avec la méthode de la théorie Hartree-Fock a été montrée par Kohn et Sham. Les orbitales Kohn-Sham sont fonctions propres de l'hamiltonien effectif à un électron, qui est presque identique à l'opérateur de Fock dans les équations SCF. Cependant dans le cas Kohn-Sham, les opérateurs échange HF sont remplacés par des fonctionnelles dérivées de l'énergie d'échange corrélation. Appuyant l'existence de  $E_{XC}$  et prévoyant une densité d'électron initiale, les équations Kohn-Sham sont résolues pour les orbitales qui peuvent être utilisées afin de définir une nouvelle densité d'électron et l'hamiltonien effectif. Ces itérations continuent jusqu'à ce que la densité converge vers un seuil spécial, qui donne l'énergie la plus

basse. Cette procédure d'avoir  $E$  à partir de reste incomplète. D'où le développement, de fonctionnelles approchées, qui relie l'énergie à la densité d'électron est un domaine extrêmement actif de la recherche actuelle.

### I.E.3/ Forme analytique de $E_{XC}$ :

La forme exacte de  $E_{XC}$  n'est pas encore connue, malgré cela, un grand nombre de fonctionnelles d'échange-corrélation, approchées, est publié dans la littérature. Généralement les fonctionnelles échange-corrélation les plus connues sont divisées en contributions d'échange pure et corrélation,  $E_X[\rho]$  et  $E_C[\rho]$ .

En effet Hohenberg et Kohn ont démontré que  $E_{XC}$  est déterminé entièrement par (est fonction de) la densité d'électrons. En pratique, l'expression approchée la plus souvent utilisée de  $E_{XC}$  est sous forme d'intégrale incluant seulement les densités de spin avec possibilité ou non de leurs gradients :

$$E_{XC}(\rho) = \int f(\rho_\alpha(\vec{r}), \rho_\beta(\vec{r}), \nabla\rho_\alpha(\vec{r}), \nabla\rho_\beta(\vec{r})) d^3\vec{r}$$

$\rho_\alpha$  est généralement utilisée comme divisée en deux parties distincts, l'échange et la corrélation, correspondant actuellement, aux interaction *same-spin* (même spin) et *mixed-spin* (spin mixte), respectivement:

$$\begin{aligned} E_{XC}(\rho) &= E_X(\rho) + E_C(\rho) \\ &= \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_X(\rho) d\mathbf{r} + \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_C(\rho) d\mathbf{r} \end{aligned}$$

$\varepsilon_X$  et  $\varepsilon_C$  sont les densités d'énergie par particule.

Les trois termes sont fonctionnels de la densité d'électrons, les deux termes à droite de l'équation sont respectivement les fonctionnelles échange et corrélation.

### I.E.4/ Fonctionnelles de la densité:

La fonctionnelle est définie en mathématique comme une fonction d'une fonction. Dans la théorie fonctionnelle de la densité, fonctionnelle est la fonction de la densité d'électron, elle-même une fonction de coordonnées dans l'espace.

Les deux fonctionnelles échange et corrélation peuvent être de deux types différents: *local functionals* (fonctionnelles locales) qui dépendent seulement de la densité

d'électron  $\rho$  ou *gradient-corrected functionals* qui dépendent de  $\rho$  et de son gradient,  $\nabla\rho$ . Le mot *local* ne coïncide pas avec le terme utilisé en mathématiques, les deux fonctionnelles *local et gradient-corrected* sont locales dans le sens mathématique). Locale car la densité électronique prend comme référence l'électron dans un gaz homogène, elle est donc trop localisée autour de l'électron de référence. La contribution d'un système à l'énergie en chaque point ne dépend que de la seule densité en ce point (on néglige l'inhomogénéité de la densité ou la variation de la densité).

Si  $\rho_\alpha \neq \rho_\beta$  on utilise LSD ou LSDA (Local Spin Density Approximation) pour tenir compte de la polarisation de spin.

Un exemple de ces fonctionnelles. La fonctionnelle échange local est définie pratiquement toujours comme la formule de Dirac:

$$E_{LDA}^X[\rho] = -C_x \rho^{1/3} = -\frac{3}{2} \left( \frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} \int \rho^{4/3} d^3\vec{r}$$

où  $\rho$  est bien sûr une fonction de  $\vec{r}$ . Cette forme a été développée pour reproduire l'énergie d'échange d'un gaz d'électron uniforme. Cependant, elle ne peut pas décrire les systèmes moléculaires.

Becke a formulé en 1988 la fonctionnelle échange gradient-correcté basée sur la fonctionnelle échange LDA local, qui est maintenant largement utilisée :

$$E_{Becke88}^X = E_{LDA}^X - \gamma \int \frac{\rho^{4/3} x^2}{(1 + 6\gamma \sinh^{-1} x)} d^3\vec{r}$$

où  $x = \rho^{-1/3} |\nabla\rho|$ .  $\gamma$  est un paramètre choisi de façon appropriée aux énergies d'échange connues des atomes de gaz inertes. Comme le montre l'équation ci-dessus, la fonctionnelle Becke est définie comme une correction à la fonctionnelle échange LDA local et elle réussit à remédier aux nombreuses déficiences de fonctionnelles LDA local.

Le défaut des fonctionnelles est la surestimation des énergies d'échange et de corrélation à cause de la localisation de la densité autour de l'électron de référence.

#### I.E.4.a/ Fonctionnelles traditionnelles:

- Parmi les fonctionnelles échange et corrélation locale qui impliquent seulement les valeurs des densités de spin d'électron, Slater et X, sont connues comme les fonctionnelles d'échange local et le traitement de densité spin locale de Vosko, Wilk et Nusair (VWN) est largement utilisé comme fonctionnelle de corrélation locale.
- Pour les fonctionnelles du gradient corrigé qui impliquent en même temps les valeurs des densités de spin électron et leurs gradients. De telles fonctionnelles sont aussi parfois citées comme non Local dans la littérature, elles tiennent compte de l'inhomogénéité de la densité dans le gaz d'électrons,  $E_{xc} = f(\rho, \nabla\rho)$ . Les fonctionnelles GGA (Generalized Gradient Approximation) sont utilisées pour corriger les fonctionnelles locales:

$$E_{xc}(\rho) = E_{xc}^{LDA}(\rho) + E_{xc}^{NLD}(\rho, \nabla\rho)$$

La fonctionnelle échange gradient-corrigé la plus connue est de Perdew et Wang PW86 et celle décrite ci-dessus, proposée par Becke en 1988, **B88**. La fonctionnelle corrélation gradient-corrigé largement utilisée est la fonctionnelle Perdew P86 et **LYP** de Lee, Yang et Parr. La combinaison des deux formes, la **B-LYP** méthode est disponible en passant par la BLYP clé en Gaussain. La différence entre ces fonctionnelles réside dans l'expression de  $E_{xc}^{NLD}(f(\rho, \nabla\rho)$ , ajustement de paramètres). Perdew a aussi proposé certaines fonctionnelles de corrélation importantes du gradient-corrigé, connues comme **Perdew 86** <sup>[56]</sup> et **Perdew-Wang 91** <sup>[57]</sup>.

#### I.E.4.b/ Fonctionnelles hybrides:

La théorie Hartree-Fock inclut aussi un terme d'échange faisant partie de sa formulation. Récemment, Becke<sup>[20]</sup> a formulé des fonctionnelles qui incluent un mélange d'échange Hartree-Fock et DFT qui marche avec la corrélation DFT, définissant  $E_{xc}$  comme:

$$\begin{aligned} E_{\text{hybrid}}^{xc} &= c_{\text{HF}} E_{\text{HF}}^x + c_{\text{DFT}} E_{\text{DFT}}^{xc} \\ &= a E_{\text{HF}}^x[\rho] + b E_x^{\text{LDA}} + c E_x^{\text{NLDA}} + d E_c^{\text{LDA}} + e E_c^{\text{NLDA}} \end{aligned}$$

où les coefficients sont constants et ajustés par Becke pour reproduire les énergies de liaisons d'une série de molécules de référence.

Il y a plusieurs fonctionnelles hybrides, qui définissent la fonctionnelle échange comme une combinaison linéaire des termes d'échange HF, locale et gradient-corrigé. Cette fonctionnelle échange est alors combinée avec la fonctionnelle corrélation locale et/ou gradient corrigé. La mieux connue de ces fonctionnelles hybrides est la formulation à trois paramètres de Becke-style <sup>[58]</sup>, elle est définie par l'expression suivante:

$$E_{B3LYP}^{XC} = E_{LDA}^X + c_0(E_{HF}^X - E_{LDA}^X) + c_X \Delta E_{B88}^X + E_{VWN3}^C + c_C(E_{LYP}^C - E_{VWN3}^C)$$

Dans B3LYP, B pour Becke, 3 désigne le nombre de paramètres et LYP pour Lee Yang et Parr.

Ici, le paramètre  $c_0$  permet l'utilisation d'un mélange d'échange Hartree-Fock et local LDA. De plus, le gradient-corrigé de Becke pour l'échange local LDA est aussi inclut, évaluer par le paramètre  $c_X$ . Les fonctionnelles hybrides de ce type, sont disponibles en Gaussian en passant par les clés **B3LYP** et **B3PW91**.

De façon similaire, la fonctionnelle de corrélation local VWN3 est utilisé et peut être corrigée de manière optionnel par la correction corrélation LYP à travers le paramètre  $c_C$ . Différentes fonctionnelles peuvent être construites de la même méthode en variant les composantes de la fonctionnelle. Par exemple, en substituant la fonctionnelle corrélation gradient corrigé Perdew-Wang 1991 à la LYP et en ajustant les valeurs des trois paramètres.

Nous avons utilisé les fonctionnels hybrides **B3LYP** et **B3PW91** pour le calcul des interactions à trois corps. Bien que les orbitales obtenues par le calcul DFT sont un peu différentes des orbitales HF, cependant, avec la méthode DFT, l'énergie de la première itération n'est pas tout à fait identique au terme Heitler-London, pour le démontrer, nous avons calculé pour les interactions non additives les contributions:  $E_{B3LYP}^{(1st\ iter)}$ ,  $E_{B3PW91}^{(1st\ iter)}$ .

\*Les fonctionnelles hybrides Becke, ont prouvé leur supériorité, sur les fonctionnelles traditionnelles.

## I.F/ Méthode théorique du calcul de la polarisabilité du radical OH :

Pour le calcul des polarisabilités de sous systèmes dégénérés, dans notre cas, le radical OH, nous avons utilisé la méthode suivante:

### I.F.1/Polarisabilités multipolaires:

Le formalisme du développement du potentiel d'interaction à deux centres à longue portée<sup>[114]</sup>, a été étendu aux molécules qui peuvent être dans un état dégénéré.

La conséquence de la dégénérescence est que les coefficients d'interaction à longue portée communs doivent être remplacés par les matrices d'interaction à longue portée. Le formalisme a été appliqué à OH-CO et a mené à une description juste d'une partie à longue portée de ses surfaces de potentiel.

Les coefficients d'interaction à longue portée sont des outils précieux pour prédire très exactement, le comportement asymptotique des surfaces d'énergie potentielle. La partie à longue portée du potentiel est d'un intérêt spécial pour la saisie des processus comme les interactions incluant des radicaux.

Comme c'est bien connu, en particulier dans l'atmosphère et la chimie de combustion, les radicaux dégénérés dans les états fondamentaux  $^2\Pi$ , à couche ouverte, jouent un rôle crucial dans un grand nombre de réactions. Dans ce contexte, les systèmes les plus importants sont OH et CO. Par conséquent, l'extension générale du développement à deux centres du potentiel d'interaction à longue portée pour les systèmes qui sont dans un état dégénéré est d'une grande utilité pour la construction des surfaces de potentiel de tels cas. Nielson et al<sup>[115]</sup> ont abordé la question de la définition des coefficients d'interaction à longue portée quand une molécule dans un état  $\Pi$  dégénéré est impliquée.

La formulation habituelle de la théorie de la perturbation Rayleigh-Schrödinger pour les états dégénérés semble, ne pas être très appropriée pour déterminer les coefficients d'interaction à longue portée à cause du développement en  $(1/R)$  du potentiel d'interaction qui conduit à une multitude d'opérateurs de perturbation. Il n'est pas possible de définir les fonctions d'onde d'ordre zéro adiabatiques, puisque ces opérateurs se fractionnent en groupes avec des propriétés symétriques différentes.

Dans notre étude une représentation diabatique a été choisie. Dans cette représentation, chacune des matrices d'interaction à longue portée est développée en séries en puissance, fonction de  $1/R$  et une partie angulaire en termes de matrices de rotation de Wigner<sup>[116]</sup>. Manifestement, la représentation diabatique, est avantageuse dans les calculs impliquant les fonctions d'onde du rotateur rigide, qui sont aussi des matrices de rotation de Wigner. Ainsi, l'intégration sur les degrés angulaires de liberté de mouvement peuvent se faire analytiquement.

### I.F.1.a/ Coefficients d'interaction à longue portée:

Le potentiel d'interaction de deux systèmes A et B dans la région à longue portée, c'est à dire l'espace où le recouvrement des deux fonctions d'onde est négligeable, peut être déterminé de façon conventionnelle comme suite:

$$W_{AB}(R, \hat{\Omega}_A, \hat{\Omega}_B) = \sum_n R^{-n} \sum_{L_A M_A} \sum_{L_B M_B} \sum_M V_{L_A M_A, L_B M_B, M}^n D_{M_A, M}^{L_A}(\hat{\Omega}_A) \times D_{M_B, -M}^{L_B}(\hat{\Omega}_B) \quad (3)$$

quand les deux systèmes sont des états non dégénérés. Dans l'équation (3), les  $D_{M,M'}^L(\ddot{\Omega})$  sont les matrices rotations de Wigner  $\ddot{\Omega}_A$  et  $\ddot{\Omega}_B$ , les abréviations des angles d'Euler qui relient les coordonnées de la molécule fixe des systèmes à celles dont l'axe z coïncide avec l'axe intermoléculaire joignant les deux centres de masse.

Les coefficients d'interaction à longue portée  $V_{L_A M_A, L_B M_B, M}^n$  peuvent être alors calculés en utilisant la théorie de la perturbations habituelle, Rayleigh-Schrödinger. la compilation détaillée de toutes ces formules pertinentes a été donnée par Spelsberg et al<sup>[117]</sup>.

Dans ce paragraphe, les changements dans la définition des coefficients d'interaction à longue portée sont argumentés comme étant nécessaires quand les dégénérescences dans les sous systèmes sont présentes. Pour la simplicité, le cas considéré est celui où seulement un système, dit A est *in an N-fold* ( dans un N-incorporé) état fondamental dégénéré.

Commençant par:

$$H_A |I_A\rangle = E_{I_A} |I_A\rangle \quad \text{et} \quad H_B |I_B\rangle = E_{I_B} |I_B\rangle \quad (4)$$

avec

$$H_A |0_A^i\rangle = E_{0_A} |0_A^i\rangle, \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (5)$$

de même pour B et

$$\begin{aligned} H &= H_o + V_{AB} = (H_A - E_{o_A}) + (H_B - E_{o_B}) + V_{AB} \\ H_o |I_A I_B\rangle &= (e_{I_A} + e_{I_B}) |I_A I_B\rangle \end{aligned} \quad (6)$$

Nous obtenons l'équation séculaire N×N:

$$0 = \det \left[ \langle 0_A^i 0_B | V_{AB} | 0_A^j 0_B \rangle - \sum_{I_A I_B} \frac{\langle 0_A^i 0_B | V_{AB} | I_A I_B \rangle \langle I_A I_B | V_{AB} | 0_A^j 0_B \rangle}{(e_{I_A} + e_{I_B})} - W_{AB} \delta_{ij} \right] \quad (7)$$

pour programmer l'énergie d'interaction  $W_{AB}$  au delà du second d'ordre dans  $V_{AB}$ . Le prime indique que les états  $I_A=0^i$  et  $I_B=0$  sont exclus de la sommation. L'extension de cette théorie, à d'autres situations, comme l'état excité dégénéré ou la dégénérescence dans les deux systèmes, est en cours de développement.

Le potentiel  $V_{AB}$  est donné en termes d'harmoniques solides.

$$V_{AB} = \sum_L \sqrt{2L+1} R^{-L-1} \sum_{L_A L_B} \delta_{L_A+L_B, L} (-1)^{L_A} \sqrt{\binom{2L}{2L_A}} \times \sum_M \begin{pmatrix} L_A & L_B & L \\ -M & M & 0 \end{pmatrix} \tilde{Q}_{L_A M}(\vec{r}_A) \tilde{Q}_{L_B -M}(\vec{r}_B) \quad (8)$$

où les  $Q_{lm}(\vec{r}) = \sqrt{4\pi/(2l+1)} \sum_i e_i r_i^l Y_{lm}(\hat{r})$  sont les opérateurs moment multipolaire communs et le signe au-dessus du tilde indique le choix de la coordonnée espace fixe du système pour  $\vec{R} \parallel \vec{e}_z$ .

L'insertion de l'équation (8) dans l'équation (7), conduit à:

$$0 = \det \left[ \sum_n R^{-n} \sum_{L_A M_A} \sum_{L_B M_B} \sum_M^{ij} V_{L_A M_A, L_B M_B, M}^n \times D_{M_A, M}^{L_A}(\hat{\Omega}_A) D_{M_B, -M}^{L_B}(\hat{\Omega}_B) - W_{AB}(R, \hat{\Omega}_A, \hat{\Omega}_B) \delta_{ij} \right] \quad (9)$$

après la modification appropriée de l'équation (3). Les coefficients  ${}^{ij}V_{L_A M_A, L_B M_B, M}^n$  sont donnés comme suite:

$$\begin{aligned} {}^{ij}V_{L_A M_A, L_B M_B, M}^n &= \delta_{L_A+L_B+1, n} g_1(L_A, L_B, M) {}^{ij}q_{L_A M_A} q_{L_B M_B} + \sum_{LL'} \delta_{L+L'+2, n} \sum_{l_a b} \delta_{l_a+l_b, L} \sum_{l'_a l'_b} \delta_{l'_a+l'_b, L'} \\ &\times g_2(L_A, L_B, M, L, L', l_a, l'_a, l_b, l'_b) \left\{ \frac{1}{2} [q^{l_b} \otimes q^{l'_b}]_{M_B}^{L_B} {}^{ij}\alpha_{(l_a l'_a) L_A M_A} \right. \\ &\left. + \frac{1}{2} \sum_k [{}^{ik}q^{l_a} \otimes {}^{kj}q^{l'_a}]_{M_A}^{L_A} \alpha_{(l_b l'_b) L_B M_B} + \sum_{I_A I_B \neq 0} {}^{ij}f_{(l_a l'_a) L_A M_A}^{I_A} f_{(l_b l'_b) L_B M_B}^{I_B} (e_{I_a} + e_{I_b})^{-1} \right\} \quad (10) \end{aligned}$$

où les coefficients angulaires couplés  $g_1$  et  $g_2$  sont définis comme:

$$g_1(L_A, L_B, M) = (-1)^{L_A} \sqrt{2(L_A + L_B) + 1} \sqrt{\binom{2(L_A + L_B)}{2L_A}} \begin{pmatrix} L_A & L_B & (L_A + L_B) \\ M & -M & 0 \end{pmatrix} \quad (11)$$

et

$$g_2(L_A, L_B, M, L, L', l_a, l'_a, l_b, l'_b) = (-1)^{l_b+l'_b} \sqrt{(2L_A + 1)(2L_B + 1)(2L + 1)(2L' + 1)}$$

$$\begin{aligned}
& \times \sqrt{\binom{2L}{2l_a} \binom{2L'}{2l'_a}} \sum_{\mu\mu'} \begin{pmatrix} l_a & l_b & L \\ -\mu & \mu & 0 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} l'_a & l'_b & L' \\ -\mu' & \mu' & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_a & l'_a & L_A \\ -\mu & \mu' & -M \end{pmatrix} \\
& \times \begin{pmatrix} l_b & l'_b & L_B \\ \mu & \mu' & M \end{pmatrix} \tag{12}
\end{aligned}$$

Les éléments de matrice  $ij$  qui apparaissent dans l'équation (10), à cause de la dégénérescence sont les abréviations pour

$${}^{ij}q_{lm} = \langle 0^i | Q_{lm} | 0^j \rangle \tag{13}$$

$${}^{ij}f_{lm,l'm'}^I = 2e_I \langle 0^i | Q_{lm} | I \rangle \langle I | Q_{l'm'} | 0^j \rangle \tag{14}$$

et

$${}^{ij}\alpha_{lm,l'm'} = \sum_{I \neq 0} {}^{ij}f_{lm,l'm'}^I / e_I^2 \tag{15}$$

Ici the  ${}^{ij}q_{lm}$ ,  ${}^{ij}f_{lm,l'm'}^I$  et  ${}^{ij}\alpha_{lm,l'm'}$  sont respectivement, les moments statiques, les forces de l'oscillateur et les polarisabilités statiques.

En ajoutant les éléments  ${}^{ij}V_{L_A M_A, L_B M_B, M}$ , la matrice interaction à longue portée (N×N) comme définie dans l'équation (9), peut être programmée pour une géométrie spécifique et sa diagonalisation donne le ou les potentiels à longue portée requis. Les deux premiers termes de l'équation (10) représentent l'induction et le troisième terme la dispersion.

### I.F.1.b/ Polarisabilités statiques:

En concordance avec l'équation (15), les polarisabilités dynamiques, peuvent être généralisées aux états dégénérés tels que:

$${}^{ij}\alpha_{lm,l'm'}(\omega) = \sum_I \frac{2e_I \langle 0^i | Q_{lm} | I \rangle \langle I | Q_{l'm'} | 0^j \rangle}{(e_I^2 - \omega^2)} \tag{16}$$

$$= {}^{ij}\tilde{\alpha}_{lm,l'm'}(\omega) + {}^{ij}\tilde{\alpha}_{lm,l'm'}(-\omega) \tag{17}$$

La quantité indispensable,  ${}^{ij}\tilde{\alpha}_{lm,l'm'}(\omega)$ , qui peut être appelée aussi polarisabilité dynamique, peut être écrite ainsi:

$${}^{ij}\tilde{\alpha}_{lm,l'm'}(\omega) = \langle 0^i | Q_{lm} |^j \Psi_{l'm'}^1(\omega) \rangle \quad (18)$$

où les fonctions d'onde perturbées du premier ordre satisfont<sup>[117]</sup>:

$$(H_0 - E_0 - \omega) |^j \Psi_{l'm'}^1(\omega) \rangle = -\bar{Q}_{l'm'} |0^j \rangle \quad (19)$$

$$\bar{Q}_{lm} = Q_{l'm'} - \langle 0^i | Q_{l'm'} |0^j \rangle \quad (20)$$

Suivant ce qui précède, l'équation (19), peut être résolue pour certaines fréquences choisies  $\omega_n$  simultanément avec seulement d'infime modifications du code de la méthode moderne d'interaction de configuration directe<sup>[117]</sup>. Dans la forme la plus compacte, la référence espace  $|\Psi^1(\omega(n))\rangle$  consiste à toutes ces substitutions dans les configurations à travers l'espace référence  $|\Psi_0\rangle$  où une des orbitales interne s est remplacée par une seule orbitale perturbée correspondante. Ces dernières sont déterminées par des calculs multi configuration champ auto cohérent (MCSSCF).

Dans notre cas, nous nous intéressons aux polarisabilités statiques, dipolaires, diagonales, ce qui implique respectivement :

$$\begin{cases} \omega = 0 \\ l = l' = 1 \\ i = j \end{cases}$$

L'équation (16) se réduit à :

$${}^{ii}\alpha_{1m,1m'}(0) = \sum_I \frac{2 \langle 0^i | Q_{lm} | I \rangle \langle I | Q_{l'm'} | 0^i \rangle}{(e_I)}$$

Pour  $m=m'$ :

$${}^{ii}\alpha_{1m,1m}(0) = \sum_I \frac{2 \langle 0^i | Q_{lm} | I \rangle^2}{(e_I)}$$

avec  $e_I = E_i - E_0$

i désigne l'orientation de la fonction d'onde dans l'espace alors que I indique la symétrie de l'état.

### I.F.1.c/ Application à OH, considérations symétriques:

Pour OH les deux états dégénérés peuvent être choisis de façon à ce qu'ils soient les états propres de  $L_z$ ,  $|0^1\rangle = |\Lambda = 1\rangle$  et  $|0^2\rangle = |\Lambda = -1\rangle$  (base sphérique). En pratique, dans les calculs de chimie quantique, il est plus commode de travailler avec des combinaisons linéaires réelles de ces états. Pour le calcul des potentiels d'interaction, c'est aussi la base appropriée, puisque dans le cas général, la supermolécule a moins de symétrie que  $C_{\infty v}$ . Par conséquent, la représentation tesseral<sup>[119]</sup> est utilisée pour les états propres et les opérateurs multipolaires quand c'est convenable:

$$Q_{lm}^p = \frac{i^{(1-p)/2} \{p(-1)^m Q_{lm} + Q_{l-m}\}}{\sqrt{2(1 + \delta_{m,0})}}, \quad m \geq 0, \quad p = \pm 1 \quad (21)$$

La définition dans l'équation (21) est identique à celle donnée dans la référence [118]. Dans la base tesseral, les états propres d'une molécule linéaire sont aussi états propres de  $\sigma_{zy}$ , la réflexion à travers le plan  $zy$  et  $p$  indique la valeur propre correspondante.

Pour simplifier les états propres dégénérés  $(|\Lambda = 1\rangle^\pm) = |\Pi^\pm\rangle$  se réfèrent à  $|x\rangle$  et  $|y\rangle$ .

La base tesseral d'harmoniques sphériques notée  $\bar{Y}_{l,m}(\theta, \phi)$  est reliée aux harmoniques sphériques complexes  $Y_{l,m}(\theta, \phi)$ :

$$\begin{aligned} \bar{Y}_{1,0}(\theta, \phi) &= Y_{1,0}(\theta, \phi) \\ m > 0: \bar{Y}_{1,0}(\theta, \phi) &= \sqrt{2}(-1)^m R_e Y_{1,m}(\theta, \phi) \\ m < 0: \bar{Y}_{1,0}(\theta, \phi) &= \sqrt{2}(-1)^m I_m Y_{1,-m}(\theta, \phi) \end{aligned}$$

avec:

$$\begin{aligned} R_e Y_{1,m} &= (1 - \delta_{m,0}) \frac{1}{\sqrt{2}} (-1)^{1/2(m+|m|)} \bar{Y}_{1,|m|} + \bar{Y}_{1,0} \delta_{m,0} \\ I_m Y_{1,m} &= (1 - \delta_{m,0}) \frac{1}{\sqrt{2}} (-1)^{1/2(m+|m|)} (-1)^{1/2[1-(m/|m|)]} \bar{Y}_{1,-|m|} \end{aligned}$$

Certaines propriétés de la symétrie  $C_{\infty v}$  de OH, qui sont évidentes dans la base sphérique ne sont pas évidentes dans la base tesseral. Les relations symétriques pour correspondre les éléments de matrice des opérateurs multipolaires dans la base tesseral peuvent être énoncés par l'introduction d'une matrice d'éléments réduite  $\langle M \| Q_{lm} \| M' \rangle$ :

$$\langle M^p \| Q_{lm}^q \| M'^{pq} \rangle = \langle M \| Q_{lm} \| M' \rangle cc(M, m, M', p, q, pq) \quad (22)$$

Avec l'équation (21), les coefficients couplés et par conséquent les relations de symétrie peuvent être établis, tel que :

$$cc(M, m, M', p, q, pq) = (-1)^{(3-p-q-pq)/4} \sqrt{2(1+\delta_{M,0})(1+\delta_{m,0})(1+\delta_{M',0})} \\ \times \left\{ p(1-\delta_{M',0})\delta_{M',M-m} + q(1-\delta_{M,0})\delta_{M',m-M} + pq\delta_{M',M+m} \right\} \quad (23)$$

A noter que la matrice d'éléments réduite découlant des états  $|\Sigma^+\rangle$  et  $|\Sigma^-\rangle$  n'est généralement pas notée. Dans tous les autres cas, les éléments de matrice  $\langle M^p | Q_{lm}^q | M'^{pq} \rangle$  sont marqués tout simplement par les facteurs et 0 pour M, m et M' fixés. Les règles de symétrie qui en dérivent sont données dans la référence [114].

### I.G/ Erreur de superposition de bases (BSSE):

Soit la molécule AB :

- 1) Considérons la base  $\Psi = \Psi_A + \Psi_B$ , comme constituée des orbitales atomiques centrées sur les noyaux A ( $\Omega_A$ ) et B ( $\Omega_B$ ).
- 2) Calculons l'énergie du système AB,  $E_{AB}$  avec  $\Psi$  ; l'énergie de l'atome A,  $E_A$ , avec  $\Psi_A$  et l'énergie du monomère B,  $E_B$  avec  $\Psi_B$ , ça apparaît logique mais en réalité, nous n'avons pas utilisé la même méthode pour le calcul des énergies AB, A et B. Il serait plus approprié de calculer les trois quantités avec la même base <sup>[1]</sup>.

Quand les calculs sont faits pour AB avec la base  $\Psi$ , nous calculons implicitement, non seulement l'énergie d'interaction mais aussi nous permettons aux sous systèmes de baisser leurs énergies. En faisant  $E_{AB}(\Psi) - E_A(\Psi_A) - E_B(\Psi_B)$ , nous obtenons avec l'énergie d'interaction, un terme non voulu et non physique (erreur), relié à la baisse de  $E_A$  et  $E_B$ , quand on calcule  $E_{AB}$ , cette erreur est appelée BSSE <sup>[1]</sup>. Pour remédier à cette erreur, nous utilisons aussi  $\Psi$  pour le calcul des énergies de A et B, respectivement  $E'_A$  et  $E'_B$ . Cette méthode est appelée "*counter-poise method*" ou méthode du contrepoids, introduite au départ par Boys et Bernardi <sup>[21]</sup>.

Si  $\phi_B$  contamine  $\phi_A$  dans le calcul de l'énergie de A,  $E_A'$  ou si  $\phi_A$  contamine  $\phi_B$  dans le calcul de l'énergie de B,  $E_B'$ , cette pollution peut être quantitativement annulée par la BSSE [31]:

$$BSSE(AB) = E_A + E_B - E_A' - E_B'$$

Toutes les énergies de la supermolécule et DFT ont été corrigées pour l'erreur de superposition de base (*Basis set superposition error*) en utilisant la méthode du contre poids de Boys et Bernardi.

Pour le modèle de la supermolécule, les calculs ont été faits avec Gaussian 94[26].

Les calculs SAPT ont été fait avec le programme SAPT.

Les résultats DFT ont été obtenus à l'aide du programme Gaussian.

Pour les calculs MCSCF, nous avons utilisé le programme MOLPRO.

### I.H/ Bases utilisées :

Almlöf, Taylor et leurs collègues ont trouvé que les jeux de base d'orbitales neutres qui dérivent de calculs de corrélation atomique donne une excellente description des effets de corrélation moléculaire. Pour décrire les distributions de charge les plus diffuses des anions, les bases neutres ont été augmentées en additionnant des fonctions optimisées pour les atomes d'anions. Les valeurs des énergies baissaient dû à l'ajout successif de fonctions de corrélation. Ceci a conduit au concept de *corrélant-consistent basis set* ou jeu de bases de corrélation consistante. Une base de fonctions primitives s et p a été ajoutée aux bases (sp) de chacun des jeux de bases de corrélation consistante, double zeta (cc-pVDZ), triple zeta (cc-pVTZ) et quadruple zeta (cc-pVQZ), de valence polarisé de l'atome neutre et les exposants ont été optimisés pour l'énergie SCF de l'anion. Ensuite une fonction de polarisation primitive additionnelle a été ajoutée à chacun des ensembles l-polarisation présent dans le jeu de base neutre et les exposants de ces fonctions ont été optimisés pour le calcul de l'énergie Hartree-Fock de l'anion. Cette procédure a conduit à trois jeux de base suivant l'ordre de taille et le degré de précision, *The augmented correlation-consistent polarized valence* double-zeta, triple zeta et quadruple zeta.

Les calculs ab initio ont été faits en utilisant la base aug-cc-pVDZ [71,72], composée d'une primitive (9s4p1d) contractée en [3s2p1d] pour l'atome d'oxygène et (4s1p) contractée en [2s1p] pour l'atome d'hydrogène étendue avec un ensemble de fonctions diffuses, spd sur O et sp sur H. Cela dans le but d'avoir des valeurs d'énergies très proches de ceux de la référence (CCSD(T)). Ces jeux de base ont été utilisés dans la référence [65].

## Chapitre II

### Structures moléculaires $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_n$ étudiées

#### II.A/ Géométrie des Configurations de $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_n$ :

Nous avons calculé les énergies d'interaction pour des sous systèmes  $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_2$  appartenant à quatre séries de configurations  $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_n$ , qui sont notées: R et X, pour  $n=2$ , T pour  $n=4$  et F pour  $n=10$ . Ces configurations ont été prises de différentes références.

Dans toutes les configurations  $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_n$ , les molécules d'eau appartiennent à la première ou à la deuxième couche de solvation. Nous considérons qu'une molécule d'eau appartient à la deuxième couche de solvation à partir d'une distance entre l'oxygène de l'ion et l'oxygène de l'eau  $d_{ik} > 3\text{Å}$ .

Nous avons noté :

$\alpha_{w_k}$  : l'angle de la molécule d'eau k

$d_{ik}=d(\text{O}_i-\text{O}_{w_k})$  : distance entre l'oxygène de l'ion et l'oxygène de la molécule d'eau k.

$d_{kl}=d(\text{O}_{w_k}-\text{O}_{w_l})$  : distance entre les oxygènes des molécules d'eau k et l.

$\alpha_{kl} = \angle \text{O}_{w_k}-\text{O}_i-\text{O}_{w_l}$  : l'angle formé par l'oxygène de la première molécule d'eau, l'oxygène de l'ion et l'oxygène de la deuxième molécule d'eau dans  $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_2$ , où i désigne l'ion et k et l sont les indices des molécules d'eau considérées dans chaque configuration  $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_n$  voir figures 1, 2 et 3.

#### II.A.1/ Structures de $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_2$ correspondant à la série R (Fig.1):

Les structures  $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_2$  de la série R sont obtenues par minimisation au niveau MP2, avec les géométries des sous-systèmes, c'est-à-dire celles des molécules d'eau et de l'ion hydroxyde figées à leur valeurs expérimentales:  $d(\text{OH})= 0.9572 \text{Å}$ ,  $\alpha_{w_{a,b}}=104.5^\circ$  pour l'eau<sup>[73]</sup> et  $d(\text{OH}^-)= 0.964\text{Å}$ <sup>[74]</sup>.

La correction de la BSSE n'a pas été prise en compte dans la procédure d'optimisation, la meilleure structure donne une énergie MP2 de -228.2374 a.u, correspondant à un angle  $\alpha_{ab} = \angle \text{O}_{w_a}-\text{O}_i-\text{O}_{w_b} \approx 80.9061^\circ$ . Ensuite, une des deux molécules est tournée d'un angle  $\alpha_{ab} = \angle \text{O}_{w_a}-\text{O}_i-\text{O}_{w_b} \approx 110.5179^\circ, 140.4432^\circ, 170.2524^\circ$ , conduisant à la série R110, R140 et R170.

Les autres paramètres géométriques sont :

$d_{ia}=d(\text{O}_i-\text{O}_{w_a})= 2.642 \text{Å}$  et  $d_{ib}=d(\text{O}_i-\text{O}_{w_b})= 2.614\text{Å}$ .

## II.A.2/ Structure de $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_2$ correspondant à la configuration X2 (Fig.1):

Comme il est important de voir aussi l'effet de relaxation géométrique des sous-systèmes, la structure X2 trouvée dans la référence [65], a été obtenue avec une optimisation complète de la géométrie de la supermolécule au niveau MP2, les paramètres géométriques des monomères dans le complexe sont différents de ceux des monomères isolés. En particulier, les deux distances OH dans la même molécule d'eau ne sont pas identiques, elles sont égales à 0.965 et 1.033 Å dans l'une et 0.965 et 1.038 Å dans l'autre. Le stretching (élongation) dans chacune des molécules conduit à une forte variation des valeurs des contributions énergétiques, composantes de l'énergie d'interaction du complexe.

La correction BSSE n'a pas été prise en compte dans la procédure d'optimisation. L'énergie de cette structure est de -228.244097 a.u.<sup>[65]</sup>.

Les paramètres géométriques des monomères sont :

$$d(\text{OH}^-) = 0.967 \text{ \AA}$$

$$d(\text{OaH1a}) = 1.033 \text{ \AA} ; d(\text{OaH2a}) = 0.965 \text{ \AA} ; \alpha_{\text{wa}} = \angle \text{H1a-Oa-H2a} = 101.5^\circ ; d(\text{ObH1b}) = 1.038 \text{ \AA} ; d(\text{ObH2b}) = 0.965 \text{ \AA} ; \alpha_{\text{wb}} = \angle \text{H1b-Ob-H2b} = 101.7^\circ$$

Les autres paramètres géométriques :

$$d_{\text{ab}} = 4.375 \text{ \AA}$$

$$d_{\text{ia}} = 2.591 \text{ \AA} ; d_{\text{ib}} = 2.580 \text{ \AA}$$

$$\beta_{\text{ab}} = \angle \text{Ow}_a\text{-O}_i\text{-Ow}_b = 115.6^\circ$$

\* Remarque importante : L'optimisation au niveau MP2 de deux structures  $\text{OH}(\text{H}_2\text{O})_2$  avec deux procédés différents, dans un cas les paramètres géométriques des monomères du système sont fixés à leurs valeurs expérimentales et dans l'autre une optimisation totale est faite, a conduit aux configurations R80 dont l'énergie est de -228.2374 a.u. (-143.2211.10<sup>+3</sup> Kcal/mol) et X2 dont l'énergie est de -228.244097 a.u. (-143.2253.10<sup>+3</sup> Kcal/mol), les deux valeurs de l'énergie des deux systèmes sont proches malgré que les paramètres géométriques des deux configurations  $\text{OH}(\text{H}_2\text{O})_2$  soient différents. L'énergie du système varie avec les paramètres géométriques.

## II.A.3/ Structures de $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_2$ correspondant respectivement aux séries T et F (Fig. 2 et 3):

Ces séries ont été obtenues par des calculs Monte Carlo<sup>[113]</sup> préliminaires<sup>[66]</sup>, effectués pour les clusters  $\text{OH}(\text{H}_2\text{O})_2$ ,  $\text{OH}(\text{H}_2\text{O})_4$  et  $\text{OH}(\text{H}_2\text{O})_{10}$ . Les géométries des molécules d'eau et de l'ion hydroxyde sont fixées à leurs valeurs expérimentales :  $d(\text{OH}^-) = 0.9572 \text{ \AA}$ ,  $\alpha_{\text{w}_{\text{a,b}}} = 104.5^\circ$  pour l'eau et  $d(\text{OH}^-) = 0.97 \text{ \AA}$ <sup>[67-69]</sup>.

Deux ensembles de potentiels ont été utilisés, qui ont donné deux séries de géométries. Une série notée T, a été obtenue avec les potentiels des paires proposés dans la référence [66]. La seconde série est notée F, dans ce cas, l'interaction entre l'ion hydroxyde et la molécule d'eau est décrite par l'expression des paires de Fornili et al<sup>[67]</sup> et le potentiel MCY<sup>[70]</sup> est utilisé pour l'interaction entre deux molécules d'eau.

Pour les deux séries, les termes non additifs ne sont pas inclus. En plus du problème de l'exactitude de ces calculs préliminaires, nous devons noter que de tels traitements type Monte Carlo, ne conduisent pas à des géométries minimisées. En outre, ces calculs sont faits à 300 K, alors que la minimisation quantique de l'énergie est faite à 0 K. Les structures T4 et F10 sont les plus stables générées dans ces calculs Monte Carlo mais ne correspondent pas au minimum global.

Les autres paramètres sont :

Pour la configuration T4 :

$d_{ab} = 3.300 \text{ \AA}$  ;  $d_{ac} = 4.659 \text{ \AA}$  ;  $d_{ad} = 3.451 \text{ \AA}$  ;  $d_{bc} = 4.393 \text{ \AA}$  ;  $d_{bd} = 4.817 \text{ \AA}$  ;  $d_{cd} = 3.582 \text{ \AA}$   
 $d_{ia} = 2.546 \text{ \AA}$  ;  $d_{ib} = 2.503 \text{ \AA}$  ;  $d_{ic} = 2.505 \text{ \AA}$  ;  $d_{id} = 2.559 \text{ \AA}$  ;  
 $\beta_{ab} = 81.6^\circ$  ;  $\beta_{ac} = 134.5^\circ$  ;  $\beta_{ad} = 85.1^\circ$  ;  $\beta_{bc} = 122.6^\circ$  ;  $\beta_{bd} = 144.2^\circ$  ;  $\beta_{cd} = 90.0^\circ$

Pour la configuration F10 :

Comme il y a un grand nombre de molécules d'eau dans le système F, nous détailleront que les paramètres géométriques des configurations étudiées:

- \* Les molécules d'eau appartenant à la première couche sont : a, b, c, d
- \* Les molécules d'eau appartenant à la deuxième couche sont : e, f, g, h, i, j

$d_{kl}$  en  $\text{\AA}$  :  $d_{aj} = 3.05$ ,  $d_{cj} = 3.70$ ,  $d_{bg} = 5.80$ ,  $d_{bj} = 5.95$ ,  $d_{gf} = 3.01$ ,  $d_{ei} = 7.74$   
 $d_{ik}$  en  $\text{\AA}$  :  $d_{ia} = 2.77$ ,  $d_{ib} = 2.73$ ,  $d_{ic} = 2.74$ ,  $d_{id} = 2.83$   
 $d_{ie} = 4.05$ ,  $d_{if} = 3.85$ ,  $d_{ig} = 3.98$ ,  $d_{ih} = 3.95$ ,  $d_{ii} = 3.98$ ,  $d_{ij} = 3.96$   
 $\beta_{aj} = 50.1^\circ$ ,  $\beta_{cj} = 64.0^\circ$ ,  $\beta_{bg} = 118.2^\circ$ ,  $\beta_{bj} = 124.3^\circ$ ,  $\beta_{gf} = 45.1^\circ$ ,  $\beta_{ei} = 149.3^\circ$

Les paramètres géométriques des différentes configurations  $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_2$  étudiées, sont représentés dans un tableau récapitulatif ( Angles en degré et distances en Angström ).

Tableau récapitulatif des Paramètres géométriques des différentes configurations  
OH<sup>-</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> ( Angles en degré et distances en Angström )

Configurations	Paramètres des Monomères	$\beta_{kl}$	$D_{ik}$
R(n = 2) On bouge une des deux molécules d'eau, $\beta_{ab}$ varie	$d(OH)I=0.964$ $d(OH)w_{a,b}=0.9572$ $\alpha_{w_{a,b}}=104.5$	$\beta_{ab}=80.9061$ $\beta_{ab}=110.5179$ $\beta_{ab}=140.4432$ $\beta_{ab}=170.2524$	$d_{ia}=2.642$ $d_{ib}=2.614$
X(n = 2) Relaxation de toute la géométrie	$d(OH)I=0.967$ $d(OH1)w_a=0.965$ $d(OH2)w_a=1.033$ $d(OH1)w_b=0.965$ $d(OH2)w_b=1.038$ $\alpha_{w_a}=101.5$ $\alpha_{w_b}=101.7$	$\beta_{ab}=115.6$	$d_{ia}=2.591$ $d_{ib}=2.580$
T(n = 4)	$D(OH)I=0.97$ $d(OH)w_k=0.9572$ $\alpha_{w_k}=104.5$	$\beta_{ab}=81.6$ $\beta_{ac}=134.5$ $\beta_{ad}=85.1$ $\beta_{bc}=122.6$ $\beta_{bd}=144.2$ $\beta_{cd}=90.0$	$d_{ia}=2.546$ $d_{ib}=2.503$ $d_{ic}=2.505$ $d_{id}=2.559$
F(n = 10) a,b et c appartiennent à la première couche de solvation de l'ion et e, f, g et j à la deuxième couche	$D(OH)I=0.97$ $d(OH)w_k=0.9572$ $\alpha_{w_k}=104.5$	$\beta_{aj}= 50.1^\circ$ $\beta_{cj}= 64.0^\circ$ $\beta_{bg}= 118.2^\circ$ $\beta_{bj}= 124.3^\circ$ $\beta_{gf}= 45.1^\circ$ $\beta_{ei}= 149.3^\circ$	$d_{ia}= 2.77$ $d_{ib}= 2.73$ $d_{ic}= 2.74$ $d_{ie}= 4.05$ $d_{if}= 3.85$ $d_{ig}= 3.98$ $d_{ij}= 3.96$

i: ion

k et l : indices des molécules d'eau

$d_{ik}$ :  $d(O_i-O_{w_k})$

$\alpha_{w_k}$ : angle de la molécule d'eau k

$\beta_{kl}$  :  $\angle O_{w_k}-O_i-O_{w_l}$

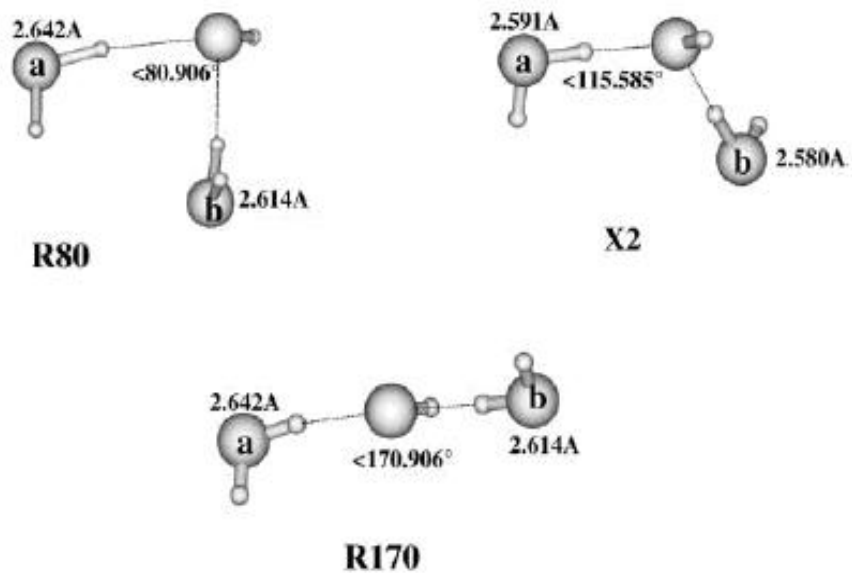


Fig.1 Structures  $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_2$

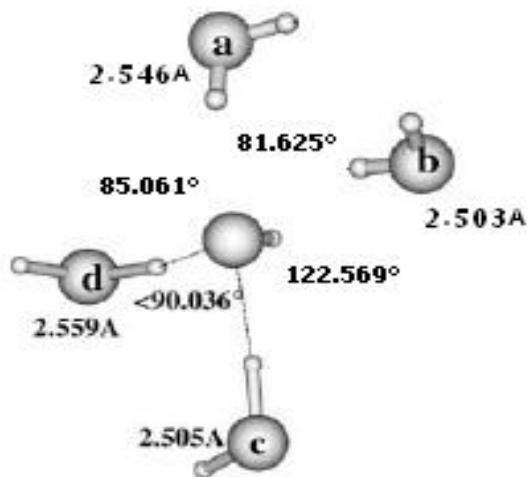


Fig.2 Structure  $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_4$  (T4)

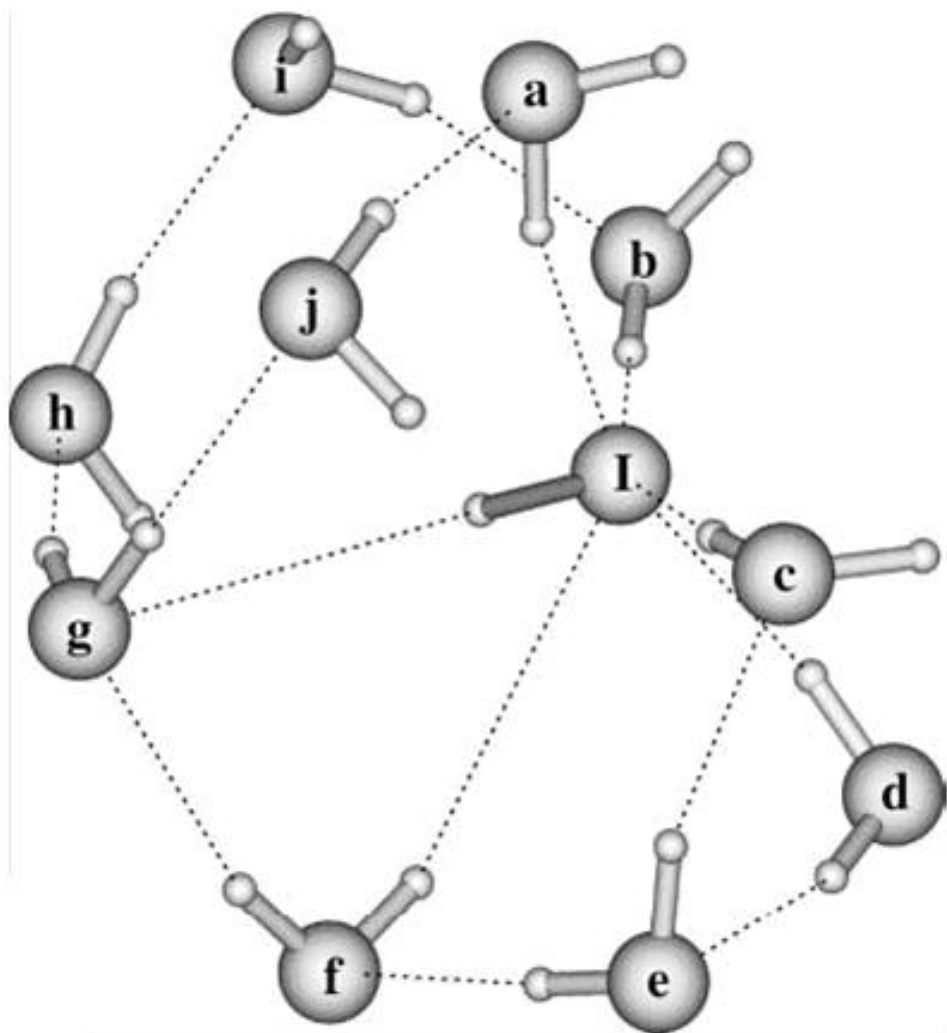


Fig.3 Structure  $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_{10}$  (F10)

## Chapitre III

### Interprétation des résultats obtenus pour les systèmes $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_n$

Comme les calculs d'interaction de configuration pour des systèmes d'une telle taille sont difficiles à réaliser, nous avons utilisé les valeurs CCSD(T) comme référence<sup>[124,125]</sup>.

Nous avons reporté dans les tableaux I, II et III toutes les composantes des énergies d'interaction à trois et deux corps de tous les sous systèmes  $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_2$  des structures décrites dans le chapitre précédent, obtenues par les différentes méthodes théoriques utilisées dans nos calculs, excepté les résultats DFT<sup>[125]</sup>, parce qu'avec cette méthode nous avons calculé les énergies de la première itération et les effets à trois corps seulement pour certaines configurations.

Nous avons gardé les mêmes notations que ceux du chapitre précédent, pour chacune des configurations  $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_2$  considérée, nous avons :

- $\angle_{kl} = \angle \text{Ow}_k\text{-O}_i\text{-Ow}_l$  : l'angle formé par l'oxygène de la première molécule d'eau, l'oxygène de l'ion et l'oxygène de la deuxième molécule d'eau.
- $d_{ik} = d(\text{O}_i\text{-Ow}_k)$  : distance entre l'oxygène de l'ion et l'oxygène de la molécule d'eau k. La molécule d'eau appartient à la deuxième couche de solvation pour  $d_{ik} > 3\text{Å}$ .
- Les numéros des couches une et deux sont notées respectivement dans les tableaux par :1 et 2.

#### III.A/ Résultats obtenus avec les configurations $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_2$ de la série R et la configuration X2 (Fig. 1, Tableau I, Graphe I) :

Les deux molécules d'eau dans ces configurations appartiennent à la première couche de solvation de l'ion hydroxyde.

##### III.A.1/ Variation de l'énergie à trois corps en fonction de l'angle $\angle_{kl}$ :

L'angle  $\angle_{kl}$  de la série R varie de 80 à 170°. L'énergie de la première itération  $E_{\text{HL}}^{(1)}$ , croît de façon attractive régulière avec l'accroissement de l'angle  $\angle_{kl}$ , les calculs que nous avons faits sur la géométrie X2 issue d'un autre procédé d'optimisation<sup>[65]</sup> et où l'angle  $\angle_{kl}$  est de 115.6° le confirment.

L'énergie d'interaction à trois corps HF,  $E_{\text{int}}^{\text{HF}}$  est répulsive et décroît quand on passe d'un angle  $\angle_{kl}$  de 80 à 110°, ensuite elle croît. Pour la configuration X2 elle est de 3.42 Kcal/mol, presque le double par rapport aux valeurs de la série R. Si on compare les configurations de la série R avec la configuration X2, on trouve que, l'orientation des deux molécules d'eau dans la série R est différente de celles dans la configuration X2 et surtout les géométries de la série R et de la configuration X2 ont été obtenues par optimisation au niveau MP2 en ne prenant pas en considération la correction BSSE et en utilisant la base aug-cc-pVDZ mais dans la série R on a figé les

paramètres géométriques des molécules d'eau et de l'ion aux valeurs expérimentales alors que le cluster X2 a été obtenu par minimisation complète du système. Par conséquent dans la configuration X2 les distances  $d_{ik}$  sont inférieures à 2.6Å pour les deux molécules d'eau alors que pour les configurations de la série R, elles sont toutes supérieures à 2.6Å, les distances  $d(\text{OH})$  des molécules d'eau de la série R sont différentes de celles de la configuration X2 et les angles des molécules d'eau de la série R sont aussi différents des angles des molécules d'eau de la structure X2 (voir les paramètres géométriques, paragraphes II.A.1 et II.A.2). Ceci montre l'importance des paramètres géométriques, qui est mise en évidence si on compare les résultats du cluster R110 à ceux de la configuration X2 dont les angles  $\alpha_{kl}$  sont respectivement de 110.5° et 115.6°, donc proches.

Pour vérifier quel paramètre géométrique a le plus influencé sur la variation de l'énergie, nous avons fait un autre calcul avec la configuration X2 mais en prenant comme distances OH pour les molécules d'eau, la valeur expérimentale 0.9572Å et nous avons laissé les autres paramètres inchangés, le tableau I montre clairement que la modification de ce paramètre a changé de façon importante le comportement général des diverses contributions énergétiques à trois et deux corps. Toutes les valeurs énergétiques de la configuration X2a convergent vers celles de la R110. La configuration X2b est déduite de la X2a en modifiant les angles des molécules d'eau de la X2a, nous leur avons attribué la valeur expérimentale de 104.5°, les valeurs des énergies obtenues sont presque les mêmes que celles de la X2a, le changement des valeurs des angles des molécules d'eau n'a pas eu le même effet que le changement des distances  $d(\text{OH})$  des molécules d'eau, ce paramètre a un effet beaucoup plus important.

Nous avons calculé l'énergie de déformation Hartree-Fock,  $E_{\text{deloc}}^{\text{HF}}$  (paragraphe I.B, équation (45)), nous avons obtenu la même variation de  $E_{\text{deloc}}^{\text{HF}}$  en fonction de l'angle  $\alpha_{kl}$  que pour  $E_{\text{int}}^{\text{HF}}$ , les énergies  $E_{\text{deloc}}^{\text{HF}}$  sont un peu plus répulsives et mêmes constatations concernant les résultats obtenus pour les configurations X2, X2a et X2b.

Les énergies d'interaction à trois corps non additives obtenues avec les différentes méthodes théoriques, MP2, MP3, MP4SDQ, CCSD(T) et SAPT sont toutes répulsives et ont la même variation en fonction de l'angle  $\alpha_{ab}$  que  $E_{\text{int}}^{\text{HF}}$  (voir graphe I a) et mêmes observations concernant les calculs faits avec ces méthodes sur les configurations X2, X2a et X2b.

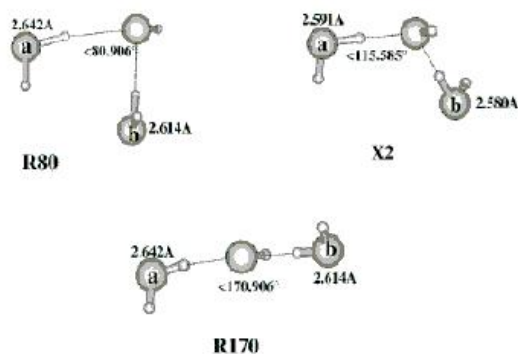


Fig.1 Structures  $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_2$

**Tableau I:** Energies d'interaction : Systèmes OH(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>

a/ Energies à trois corps en Kcal/mol

Conf.	<b>R80</b>	<b>R110</b>	<b>R140</b>	<b>R170</b>	<b>X2</b>	<b>X2a</b>	<b>X2b</b>
N° couches	1-1	1-1	1-1	1-1	1-1	1-1	1-1
$\beta_{kl}(\circ)$	80.9	110.5	140.4	170.3	115.6	115.6	115.6
$E_{HL}^{(1)}=1$	-0.34	-0.46	-0.75	-0.90	-0.62	-0.51	-0.52
$E_{int}^{HF}$	2.01	1.86	1.93	1.97	3.42	2.12	2.09
$E_{deloc}^{HF}$	2.35	2.33	2.68	2.87	4.04	2.63	2.61
$E_{int}^{MP2}(na)$	1.70	1.52	1.58	1.61	2.86	1.69	1.67
$E_{int}^{MP3}(na)$	2.24	2.03	2.08	2.11	3.60	2.28	2.25
$E_{int}^{MP4SDQ}(na)$	1.79	1.56	1.60	1.63	2.94	1.75	1.73
$E_{int}^{CCSD(T)}(na)$	1.97	1.74	1.78	1.81	3.17	1.94	1.91
$E_{int}^{SAPT}(na)$	1.79	1.59	1.70	1.78	2.95	1.77	1.75

$$E_{int}^{SAPT}(na)=1+2+3+4+5+6+7$$

$E_{ind,resp}^{(2)}=2$	2.73	2.87	3.67	4.37	3.47	3.17	3.13
$E_{int}^{HF}=3$	-0.38	-0.54	-0.81	-1.50	-0.57	-0.56	-0.52
$E_{ech-disp}^{(2)}=4$	0.18	0.05	-0.02	-0.06	0.10	0.05	0.05
$E_{ind-disp,RPA}^{(3)}=5$	0.40	0.76	0.99	1.15	0.92	0.87	0.86
$E_{ech}^{(MP2)}=6$	-0.93	-1.12	-1.21	-1.28	-1.56	-1.32	-1.30
$E_{disp,RPA}^{(3)}=7$	0.13	0.04	0.01	-0.00	0.07	0.05	0.05

b/ Energies à deux corps en Kcal/mol

$E_{int}^{HF}(bi)$	-43.02	-42.56	-40.70	-37.11	-53.63	-44.12	-43.79
$E_{int}^{CCSD(T)}(bi)$	-43.88	-43.02	-41.19	-37.83	-53.20	-44.38	-44.14

\*  $\beta_{kl} = \langle Ow_k - Oi - Ow_l \rangle$ 

\*Conf. = Configurations

### III.A.2/ Variation des composantes de l'effet à trois corps en fonction de l'angle $\kappa$ :

La méthode SAPT nous a permis d'avoir les différentes composantes de l'énergie à trois corps  $E_{HL}^{(1)}$ ,  $E_{ind,resp}^{(2)}$ ,  $E_{int}^{HF}$ ,  $E_{ech-disp}^{(2)}$ ,  $E_{ind-disp,RPA}^{(3)}$ ,  $E_{ech}^{(MP2)}$ ,  $E_{disp,RPA}^{(3)}$ , (paragraphe I.B, équation (43)), la première constatation est que l'énergie d'induction au second ordre  $E_{ind,resp}^{(2)}$ , représente la plus importante contribution énergétique de l'effet à trois corps non additif, elle est répulsive, ensuite c'est l'énergie d'échange MP2  $E_{ech}^{(MP2)}$ , elle est attractive. Nous citons les cinq autres termes de l'énergie d'interaction à trois corps par ordre de contribution énergétique décroissante: l'induction-dispersion au troisième ordre  $E_{ind-disp,RPA}^{(3)}$ , répulsive; les effets d'échange-induction  $E_{int}^{HF}$  et le terme non additif Heitler-London  $E_{HL}^{(1)}$ , sont attractives et du même ordre de grandeur; enfin l'échange-dispersion au second ordre  $E_{ech-disp}^{(2)}$  et la dispersion au troisième ordre  $E_{disp,RPA}^{(3)}$ , sont presque négligeables.

Soient la variations de ces composantes en fonction de l'angle  $\kappa$  qui augmente :

$E_{ind,resp}^{(2)}$  : croit de façon répulsive, des calculs faits avec les configurations X2a et X2b, donnent des énergies qui convergent vers les résultats de la R110 (angle  $\kappa = 110.5^\circ$ ).

$E_{ech}^{(MP2)}$  : des valeurs attractives qui augmentent de façon uniforme sauf pour la structure X2 dont l'angle  $\kappa$  est de  $115.6^\circ$ , l'ordre est perturbé, des calculs faits avec les configurations X2a et X2b, donnent des énergies qui convergent nettement vers les résultats de la R110.

$E_{ind-disp,RPA}^{(3)}$  : croit de manière répulsive, les résultats obtenus avec les clusters X2a et X2b convergent vers l'énergie de la R110.

$E_{int}^{HF}$  : des énergies négatives qui croissent en valeurs absolues, les calculs faits avec les configurations X2a et X2b tendent au résultat obtenu pour la R110.

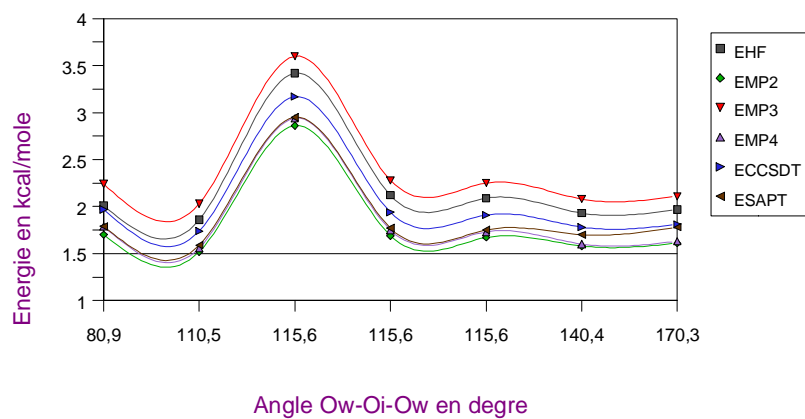
$E_{HL}^{(1)}$  : contributions énergétiques attractives qui deviennent de plus en plus importantes, les énergies de la X2a et la X2b convergent vers la valeur de la R110.

$E_{ech-disp}^{(2)}$  et  $E_{disp,RPA}^{(3)}$  : diminuent.

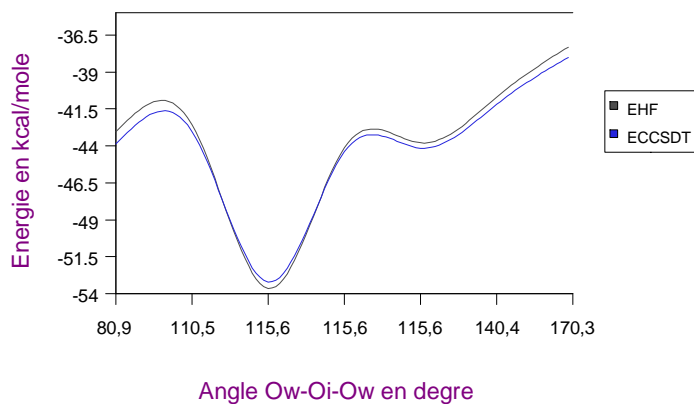
## Grappe I

### Energies d'interaction : Systèmes $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_2$

#### a/ Energies à trois corps



#### b/ Energies à deux corps



### III.A.3 / Comparaison des effets à trois corps aux résultats CCSD(T) :

Les énergies HF convergent bien vers les résultats CCSD(T) <sup>[124]</sup>. La théorie de la perturbation de la symétrie adaptée (SAPT) et la méthode Moller-Plesset à l'ordre quatre avec excitations simple double et quadruple (MP4SDQ), donnent des énergies presque identiques, qui se rapprochent beaucoup des résultats CCSD(T), les valeurs SAPT sont légèrement meilleures. Les résultats MP2 et MP3 tendent aussi vers les valeurs CCSD(T) <sup>[124]</sup>. Sur le graphe I a), on voit que les courbes MP4 et Sapt sont presque confondues, les meilleurs résultats sont ceux des méthodes HF et SAPT.

### III.A.4/ Variation de l'énergie à deux corps :

A la fin du Tableau I, nous avons donné les énergies à deux corps HF et CCSD(T), les énergies des paires, HF et CCSD(T), convergent aussi voir graphe I b). Les contributions à trois corps CCSD(T) représentent moins de 4.5% de la somme des énergies des paires CCSD(T). La somme des interactions à deux corps est attractive pour chacune des configurations et diminue en fonction de l'angle  $\kappa$  croissant sauf pour le système X2. De même que pour les effets à trois corps, des calculs des énergies des paires faits avec les clusters X2a et X2b donnent des énergies qui convergent vers la valeur de la configuration R110.

L'énergie total de ces configurations à trois corps, qui est la somme des énergies des paires et l'effet à trois corps non additif, est attractive.

### III.B/ Résultats obtenus avec les configurations OH<sup>-</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> du système OH<sup>-</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub> (Fig. 2, Tableau II, Graphe II) :

Les quatre molécules d'eau de la structure OH<sup>-</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub> appartiennent à la première couche de solvation de l'ion hydroxyde. Nous avons représenté les effets à trois corps et à deux corps de toutes les configurations OH<sup>-</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> appartenant à la structure OH<sup>-</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>.

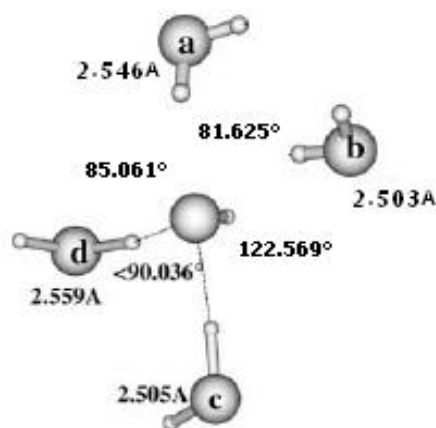


Fig.2 Structure OH<sup>-</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub> (T4)

### III.B.1/ Variation de l'énergie à trois corps en fonction de l'angle $\kappa_l$

Dans la série T les paramètres géométriques des molécules d'eau ont été fixés à leurs valeurs expérimentales (paragraphe II.A.3), l'angle  $\kappa_l$  varie de 81.6 à 144.2°. Nous avons les énergies à trois corps E(3corps): HF, MP2, MP3, MP4SQD, CCSD(T) et SAPT, qui sont répulsives. La variation de ces contributions à l'interaction intermoléculaire en fonction de l'angle  $\kappa_l$  croissant est la suivante :

$\kappa_l = 81.6$  à  $85.1^\circ$ , elles diminuent.

$\kappa_l = 85.1$  à  $122.6^\circ$ , elles augmentent. Pour la CCSD(T), l'énergie augmente jusqu'à  $\kappa_l = 90.0^\circ$  et à partir de cette valeur, elle a de nouveau la même variation en fonction de l'angle  $\kappa_l$  que les résultats obtenus avec les autres méthodes.

$\kappa_l = 122.6$  à  $134.5^\circ$ , elles diminuent.

$\kappa_l = 134.5$  à  $144.2^\circ$ , elles augmentent.

$E_{\text{deloc}}^{\text{HF}}$  est répulsive comme précédemment et varie de la même façon que  $E_{\text{int}}^{\text{HF}}$ .

On ne peut pas comparer cette variation à celle de la série R où l'angle d'une configuration à une autre augmente de  $30^\circ$  alors que dans cette série l'angle varie de  $5^\circ$  à  $15^\circ$ . Cependant, nous pouvons noter, que si nous prenons le même intervalle de  $\kappa_l$ , nous avons la même variation de l'effet à trois corps dans les deux séries :

Si nous passons de  $\kappa_l = 80.9$  à  $140.4^\circ$  dans la série R et de  $\kappa_l = 81.6$  à  $144.2^\circ$  dans la série T, les valeurs des énergies baissent dans les deux séries.

Pour des valeurs d'angles  $\kappa_l$  très proches, nous avons les énergies à trois corps répulsives des configurations  $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_2$  de la série R, qui sont moins importantes que celles des sous systèmes  $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_2$  de la série T, appartenant au cluster  $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_4$  :

Pour  $\kappa_l = 80.9^\circ$  dans la R80 et  $\kappa_l = 81.6^\circ$  dans la T4ab, E(3corps) de R80 est inférieur à E(3corps) de T4ab.

Pour  $\kappa_l = 140.4^\circ$  dans la R140 et  $\kappa_l = 144.2^\circ$  dans la T4bd, E(3corps) de R140 est inférieur à E(3corps) de T4bd.

Les différences entre les configurations  $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_2$  des séries R et T sont, l'orientation des deux molécules d'eau dans l'espace, le fait que la configuration de la série R est un système  $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_2$  et celle de la série T est un sous-système de la structure  $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_4$  et les distances  $d_{ik}$  (k désigne l'une des deux molécules d'eau, dans chaque sous système), elles valent dans la série R :  $d_{ia} = 2.642$  et  $d_{ib} = 2.614$ . Dans la série T : pour T4ab,  $d_{ia} = 2.546 \text{ \AA}$  et  $d_{ib} = 2.503 \text{ \AA}$ . et pour T4bd,  $d_{ib} = 2.503 \text{ \AA}$  et  $d_{id} = 2.559 \text{ \AA}$  (voir figures 1 et 2). Les distances  $d_{ik}$  sont différentes car les procédés d'optimisation sont différents.

En conséquence, E(3corps) a augmenté, quand  $d_{ik}$  a diminuée en passant de la série R à la série T.

Pour vérifier que ce résultat est bien l'effet de la distance  $d_{ik}$  et non le fait que le nombre de molécules d'eau augmente dans la première couche quand on passe de la

série R à la série T, nous avons comparé trois autres configurations dont les paramètres géométriques des molécules d'eau sont les mêmes et l'angle  $\kappa_l$  est à peu près égal. Soient les configurations R110 ( $\kappa_l = 110.5^\circ$ ), X2b ( $\kappa_l = 115.6^\circ$ ) et T4bc ( $\kappa_l = 122.6^\circ$ ), les distances  $d_{ik}$ , sont respectivement en Å :  $d_{ia} = 2.642$ ,  $d_{ib} = 2.614$  ;  $d_{ia} = 2.591$ ,  $d_{ib} = 2.580$  et  $d_{ib} = 2.503$ ,  $d_{ic} = 2.505$  Å. De la première à la troisième configuration  $d_{ik}$  diminue et  $E(3\text{corps})$  augmente, et ce, malgré que la R110 et X2b soient toutes les deux des systèmes  $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_2$ , c'est-à-dire avec le même nombre de molécules dans la première couche, la conclusion précédente est donc à vérifier en faisant d'autres calculs sur un plus grand nombre de configurations.

Les énergies trouvées attractives dans les systèmes  $\text{OH}(\text{H}_2\text{O})_2$  le sont dans les sous systèmes  $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_2$  de la structure  $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_4$  et même chose pour celles qui sont positives.

### III.B.2/ Variation des composantes de l'effet à trois corps en fonction de l'angle $\kappa_l$ :

Nous avons observé la variation des composantes de l'effet à trois corps obtenues avec la théorie SAPT pour les configurations  $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_2$  du système  $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_4$  en fonction de l'angle  $\kappa_l$ , nous avons les résultats suivants :

$E_{\text{ind,resp}}^{(2)}$  : Elle est répulsive, diminue de  $\kappa_l = 81.6$  à  $85.1^\circ$ , ensuite augmente jusqu'à  $\kappa_l = 122.6^\circ$ , baisse à  $\kappa_l = 134.5^\circ$  et augmente fortement pour  $\kappa_l = 144.2^\circ$ . La différence entre ces résultats et les valeurs de la série R, pour des angles  $\kappa_l$  à peu près égaux, est que les énergies d'induction au second ordre, de ces configurations sont plus importantes malgré que les géométries des molécules d'eau sont les mêmes. Ceci est dû aux méthodes d'optimisation différentes dans les deux séries, qui donnent certains paramètres géométriques inégaux.

$E_{\text{ech}}^{(\text{MP2})}$  : Elle est attractive, en valeur absolue, elle varie en fonction de l'angle  $\kappa_l$  comme la contribution à l'effet à trois corps  $E_{\text{ind,resp}}^{(2)}$ , par rapport aux résultats des configurations de la série R, même constatation que précédemment.

$E_{\text{ind-disp,RPA}}^{(3)}$  : Elle est répulsive, varie comme  $E_{\text{ind,resp}}^{(2)}$  en fonction de l'angle  $\kappa_l$  et mêmes remarques vis-à-vis de la série R.

$E_{\text{int}}^{\text{HF}}$  : Elle est attractive et varie en valeur absolue comme  $E_{\text{ech}}^{(\text{MP2})}$  et même conclusion par rapport aux valeurs des configurations de la série R.

$E_{\text{HL}}^{(1)}$  : Elle est attractive, en valeur absolue diminue de  $\kappa_l = 81.6$  à  $90.0^\circ$ , augmente à  $\kappa_l = 122.6^\circ$ , diminue à  $\kappa_l = 134.5^\circ$  et augmente à  $144.2^\circ$ . En valeur absolue les contributions énergétiques de ces configurations sont aussi plus importantes que ceux de la série R.

**Tableau II:** Energies d'interaction des sous-systèmes  $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_2$   
de la structure  $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_4$

a/ Energies à trois corps en Kcal/mol

Conf.	T4ab	T4ad	T4cd	T4bc	T4ac	T4bd
N° couches	1 1	1 1	1 1	1 1	1 1	1 1
$\text{kl}(\text{°})$	81.6	85.1	90.0	122.6	134.5	144.2
$E_{\text{HL}}^{(1)}=1$	-0.62	-0.55	-0.34	-0.89	-0.78	-1.05
$E_{\text{int}}^{\text{HF}}$	2.36	1.89	2.19	2.35	2.10	2.16
$E_{\text{deloc}}^{\text{HF}}$	2.98	2.44	2.53	3.25	2.88	3.21
$E_{\text{int}}^{\text{MP2}}(na)$	1.94	1.50	1.76	1.81	1.63	1.71
$E_{\text{int}}^{\text{MP3}}(na)$	2.66	2.15	2.48	2.53	2.23	2.32
$E_{\text{int}}^{\text{MP4SDQ}}(na)$	2.09	1.63	1.88	1.90	1.70	1.76
$E_{\text{int}}^{\text{CCSD(T)}}(na)$	2.33	1.86	2.13	2.11	1.88	1.97
$E_{\text{int}}^{\text{SAPT}}(na)$	2.07	1.61	1.88	1.94	1.75	1.91
$E_{\text{int}}^{\text{SAPT}}(na)=1+2+3+4+5+6+7$						
$E_{\text{ind,resp}}^{(2)}=2$	3.39	2.75	3.41	4.45	3.95	5.20
$E_{\text{int}}^{\text{HF}}=3$	-0.40	-0.31	-0.88	-1.20	-1.07	-2.00
$E_{\text{ech-disp}}^{(2)}=4$	0.27	0.26	0.21	0.08	0.01	-0.01
$E_{\text{ind-disp,RPA}}^{(3)}=5$	0.45	0.41	0.76	1.33	1.11	1.51
$E_{\text{ech}}^{(\text{MP2})}=6$	-1.21	-1.10	-1.44	-1.88	-1.51	-1.77
$E_{\text{disp,RPA}}^{(3)}=7$	0.20	0.15	0.16	0.06	0.04	0.02

b/ Energies à deux corps en Kcal/mol

$E_{\text{int}}^{\text{HF}}(\text{bi})$	-38.89	-30.33	-30.21	-38.82	-39.44	-30.09
$E_{\text{int}}^{\text{CCSD(T)}}(\text{bi})$	-39.81	-31.74	-31.81	-39.36	-39.76	-31.06

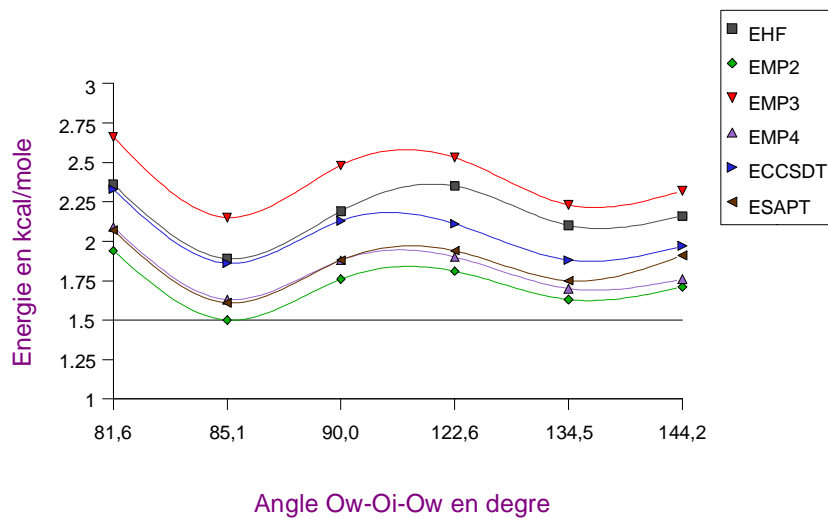
\*  $\text{kl} = \langle \text{Ow}_k - \text{O}_i - \text{Ow}_l \rangle$

\*Conf. = Configurations

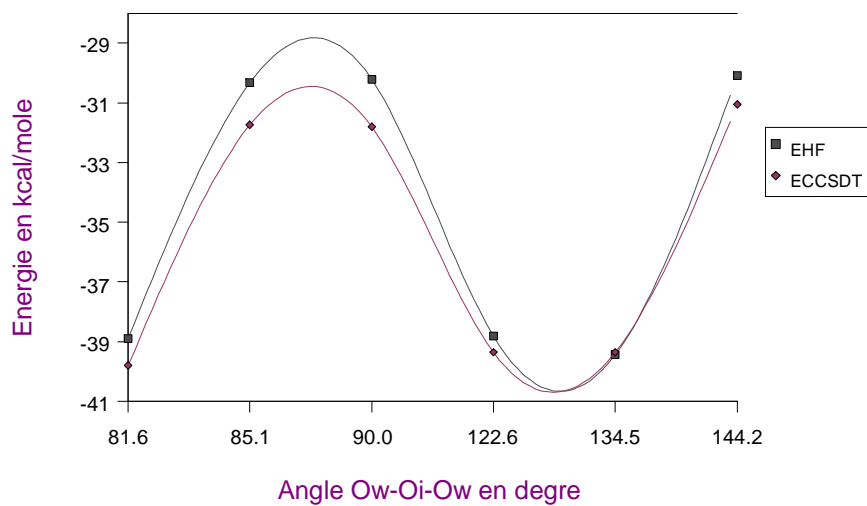
## Graphe II

### Structure $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_4$

#### a/ Energies à trois corps des sous-systèmes $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_2$



#### b/ Energies à deux corps



Dans le cas de la série T, les composantes de l'effet à trois corps  $E_{\text{ech-disp}}^{(2)}$  et  $E_{\text{disp,RPA}}^{(3)}$  ne sont pas négligeables, elles sont répulsives et légèrement supérieures à ceux de la série R pour des angles  $\kappa_l$  très proches. Les valeurs de ces énergies diminuent quand  $\kappa_l$  augmente.

En général toutes les énergies en valeurs absolues des configurations  $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_2$  de la structure  $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_4$  sont plus grandes que celles de la structure  $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_2$  (série R) pour des angles  $\kappa_l$  presque égaux et des géométries de monomères identiques. Ceci peut s'expliquer par le fait que les méthodes d'optimisation de ces deux structures sont différentes et ont donné des distances  $d_{ik}$  différentes, nous avons aussi l'ion hydroxyde, dans la première structure est entouré par deux molécules d'eau alors que dans la deuxième, il y a quatre molécules d'eau dans la première couche de solvation.

### III.B.3 / Comparaison des effets à trois corps aux résultats CCSD(T) :

Nous obtenons les mêmes conclusions que pour la série R (voir le paragraphe III.A.3). Les résultats HF, SAPT et CCSD(T) sont presque égaux (graphe II a).

### III.B.4/ Variation de l'énergie à deux corps :

Contrairement aux effets à trois corps, les énergies des paires de la série T, sont en valeurs absolues inférieures à celles de la série R, c'est à dire moins attractives. L'énergie totale qui est la somme des énergies à deux corps et à trois corps reste attractive pour toutes les configurations  $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_2$ . Dans ce cas l'effet à trois corps atteint 5.85% de l'énergie des paires. Les résultats HF sont en général très proches de ceux obtenus avec la méthode CCSD(T) (graphe II b). Toutes les énergies des paires des configurations  $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_2$  de la structure  $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_4$  sont attractives. La variation de l'énergie des paires en fonction de l'angle  $\kappa_l$  donne en valeur absolue:

$E(2\text{corps})$  qui diminue de  $\kappa_l = 81.6^\circ$  à  $90.0^\circ$ , ensuite  $E(2\text{corps})$  augmente de  $\kappa_l = 90.0$  à  $134.5^\circ$  et baisse à  $\kappa_l = 144.2^\circ$ , nous avons la même variation que les énergies à trois corps, nous pouvons conclure que plus les énergies à deux corps sont attractives, plus l'effet à trois corps est répulsive et inversement.

Pour des valeurs d'angles  $\kappa_l$  très proches, nous avons les énergies à deux corps des configurations  $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_2$  de la série T, qui sont moins importantes que celles des systèmes  $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_2$  de la série R :

Pour  $\kappa_l = 80.9^\circ$  dans la R80 et  $\kappa_l = 81.6^\circ$  dans la T4ab,  $E(2\text{corps})$  de R80 est supérieur a  $E(2\text{corps})$  de T4ab.

Pour  $\kappa_l = 140.4^\circ$  dans la R140 et  $\kappa_l = 144.2^\circ$  dans la T4bd,  $E(2\text{corps})$  de R140 est supérieur a  $E(2\text{corps})$  de T4bd.

Ce résultat est l'inverse de ce qui a été trouvé pour l'effet à trois corps.

L'inégalité des énergies à deux corps de deux configurations ayant le même angle  $\kappa_l$  et les mêmes paramètres géométriques des monomères, appartenant à deux structures différentes, est due aux mêmes raisons citées pour l'inégalité des effets à trois corps de ces configurations (paragraphe III.B.1), principalement le paramètre géométrique  $d_{ik}$ .

### III.C/ Résultats obtenus avec les configurations $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_2$ du système $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_{10}$ (Fig. 3, Tableau III, Graphe III) :

Les molécules d'eau de la structure  $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_{10}$  appartiennent à la première et à la deuxième couches de solvation de l'ion hydroxyde  $\text{OH}^-$ . Nous avons noté les molécules d'eau appartenant à la première couche par : a, b, c et d et les molécules d'eau appartenant à la deuxième couche par : e, f, g, h, i, j (figure 3). Nous avons quatre molécules d'eau dans la première couche et six dans la deuxième ( $d_{ik} > 3 \text{ \AA}$ ).

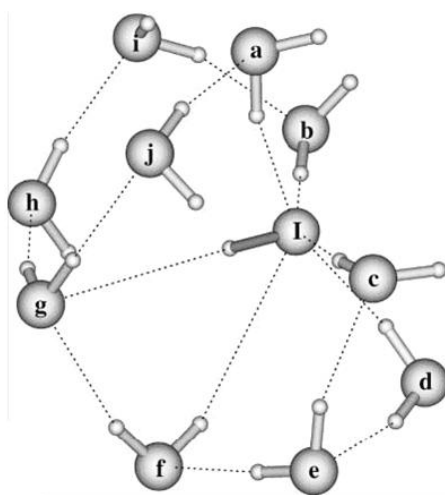


Fig. 3 Structure  $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_{10}$  (F10)

Nous avons choisi quelques configurations  $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_2$  de la structure  $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_{10}$  pour calculer les effets à trois corps et à deux corps, de façon à voir la variation de ces énergies quand une des deux molécules d'eau appartient à la première couche de solvation de l'ion hydroxyde et l'autre à la deuxième ou quand les deux molécules d'eau appartiennent à la deuxième couche de solvation.

#### III.C.1/ Variation de l'énergie à trois corps en fonction de l'angle $\theta_{kl}$ :

L'angle  $\theta_{kl}$  dans les quatre premières configurations varie de  $50.1^\circ$  à  $124.3^\circ$  et les deux molécules d'eau sont situées à la première et à la deuxième couche de l'hydratation de l'ion hydroxyde.

Les effets à trois corps obtenus avec les différentes méthodes théoriques, HF, MP2, MP3, MP4SQD, CCSD(T) et SAPT sont plus faibles que dans les cas où les deux molécules appartiennent à la première couche et dans ce cas, nous avons même des valeurs de l'énergie à trois corps attractives pour  $\theta_{kl} = 50.1$  et  $64.0^\circ$ .

\*Les valeurs de  $E(3\text{corps})$  augmentent quand l'angle  $\theta_{kl}$  croit.

$E_{\text{deloc}}^{\text{HF}}$  est attractive ou répulsive et varie de la même façon que l'effet à trois corps, en fonction de l'angle  $\alpha_{kl}$ .

Les structures  $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_{10}$  et  $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_4$  ont été optimisées avec la même méthode (Monte Carlo<sup>[113]</sup>), elles ont toutes les deux quatre molécules d'eau dans la première couche et les géométries des monomères dans les deux systèmes sont identiques. Si nous comparons les résultats de deux configurations prises des deux structures, avec un angle  $\alpha_{kl}$ , presque identique,  $\alpha_{kl}(\text{T4bc}) = 122.6^\circ$  et  $\alpha_{kl}(\text{F10bj}) = 124.3^\circ$ , nous avons:

$E(3\text{corps})$  de F10bj est inférieur à  $E(3\text{corps})$  de T4bc.

<sup>(a)</sup> L'effet à trois corps quand les deux molécules d'eau appartiennent à la première couche est plus important que quand une molécule d'eau est à la première couche et l'autre à la deuxième.

Soient les deux configurations  $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_2$ , F10gf et F10ei où les deux molécules d'eau appartiennent à la deuxième couche :

$E(3\text{corps})$  est répulsive et baisse quand on passe d'un angle  $\alpha_{kl} = 45.1$  à  $149.3^\circ$ .

Si nous comparons l'effet à trois corps entre deux configurations, dans l'une les deux molécules d'eau n'appartiennent pas à la même couche de solvation et dans l'autre les deux molécules d'eau appartiennent à la deuxième couche, la F10aj et la F10gf, qui ont des angles  $\alpha_{kl}$  très proches,  $50.1$  et  $45.1^\circ$ , nous avons :

$E(3\text{corps})$  F10aj est inférieure à  $E(3\text{corps})$  F10gf.

<sup>(b)</sup> L'effet à trois corps quand une molécule appartient à la première couche et l'autre à la deuxième est moins important que quand les deux molécules d'eau appartiennent à la deuxième couche de solvation.

Maintenant si nous comparons l'effet à trois corps entre deux configurations, dans l'une les deux molécules d'eau appartiennent à la première couche de solvation et dans l'autre les deux molécules d'eau appartiennent à la deuxième couche, la T4bd et la F10ei, qui ont des angles  $\alpha_{kl}$  très proches,  $144.2$  et  $149.3^\circ$ , nous avons :

$E(3\text{corps})$  F10ei est inférieure à  $E(3\text{corps})$  T4bd.

<sup>(c)</sup> L'effet à trois corps quand les deux molécules d'eau appartiennent à la deuxième couche est moins important que quand elles font partie des deux de la première couche.

En conséquence, des résultats (a), (b) et (c) nous pouvons déduire :

" $E(3\text{corps})$  d'une configuration où les deux molécules d'eau appartiennent à la première couche est supérieur  $E(3\text{corps})$  d'une configuration où les deux molécules d'eau appartiennent à la deuxième couche est supérieur  $E(3\text{corps})$  quand les deux molécules d'eau n'appartiennent pas à la même couche<sup>[124]</sup>."

**Tableau III:** Energies d'interaction des Sous-systèmes  $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_2$   
de la structure  $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_{10}$

Les molécules d'eau de la première couche sont : a, b, c

Les molécules d'eau de la deuxième sont : e, f, g, i, j

a/ Energies à trois corps en Kcal/mol

Conf.	F10aj	F10cj	F10bg	F10bj	F10gf	F10ei
N° couches	1 2	1 2	1 2	1 2	2 2	2 2
kl(°)	50.1	64.0	118.2	124.3	45.1	149.3
$E_{\text{HL}}^{(1)}=1$	-0.12	0.04	0.02	-0.06	-0.11	-0.01
$E_{\text{int}}^{\text{HF}}$	-1.09	-0.06	0.14	0.38	0.44	0.11
$E_{\text{deloc}}^{\text{HF}}$	-0.97	-0.10	0.12	0.44	0.55	0.12
$E_{\text{int}}^{\text{MP2}}(na)$	-1.14	-0.01	0.18	0.41	0.47	0.14
$E_{\text{int}}^{\text{MP3}}(na)$	-1.09	0.01	0.18	0.45	0.48	0.13
$E_{\text{int}}^{\text{MP4SDQ}}(na)$	-1.09	0.02	0.18	0.41	0.48	0.14
$E_{\text{int}}^{\text{CCSD(T)}}(na)$	-1.06	0.07	0.21	0.46	0.51	0.16
$E_{\text{int}}^{\text{SAPT}}(na)$	-1.15	0.01	0.18	0.43	0.49	0.14
$E_{\text{int}}^{\text{SAPT}}(na)=1+2+3+4+5+6+7$						

$E_{\text{ind,resp}}^{(2)}=2$	-1.04	-0.21	0.10	0.56	0.56	0.14
$E_{\text{int}}^{\text{HF}}=3$	0.07	0.11	0.02	-0.12	-0.01	-0.02
$E_{\text{ech-disp}}^{(2)}=4$	0.09	0.03	-0.00	-0.00	0.02	-0.00
$E_{\text{ind-disp,RPA}}^{(3)}=5$	-0.22	-0.08	0.04	0.13	0.02	0.02
$E_{\text{ech}}^{(\text{MP2})}=6$	0.03	0.09	0.00	-0.08	-0.01	0.00
$E_{\text{disp,RPA}}^{(3)}=7$	0.04	0.03	0.00	0.00	0.02	0.00

b/ Energies à deux corps en Kcal/mol

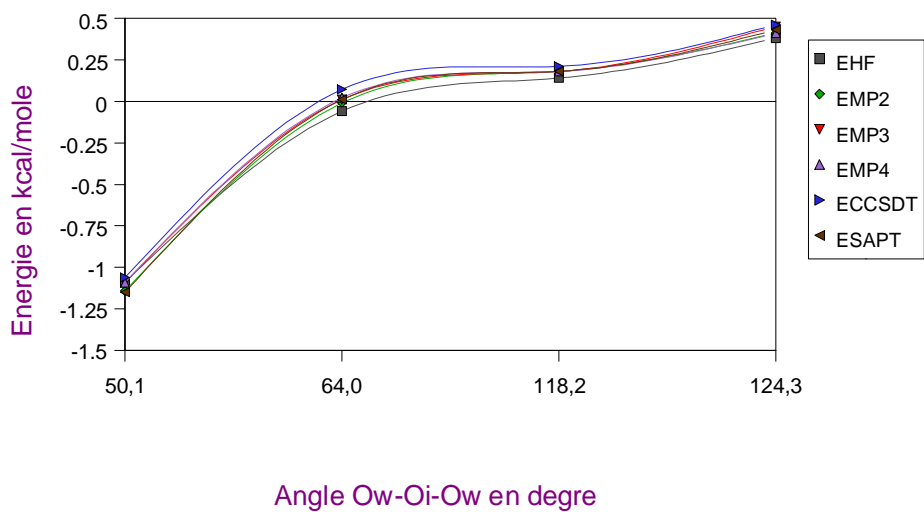
$E_{\text{int}}^{\text{HF}}(\text{bi})$	-28.19	-29.20	-23.53	-27.44	-13.42	-12.14
$E_{\text{int}}^{\text{CCSD(T)}}(\text{bi})$	-29.39	-29.54	-24.00	-27.58	-14.67	-12.16

\* kl=  $\langle \text{Ow}_k-\text{O}_i-\text{Ow}_l \rangle$  et Conf. =Configurations

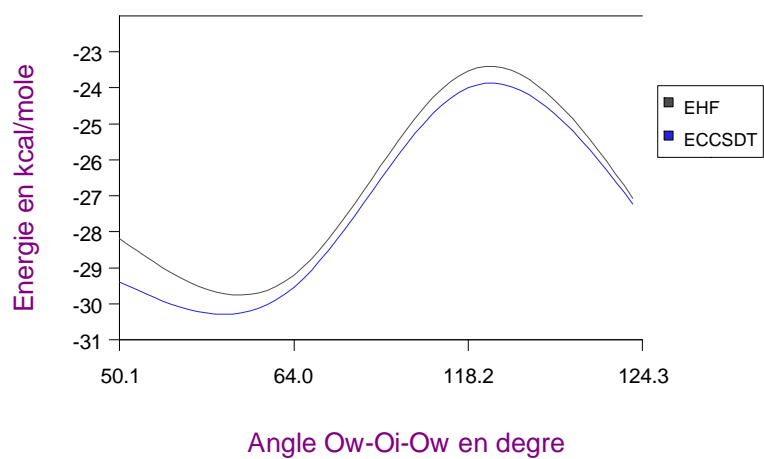
### Grphe III

## Energies d'interaction : Systèmes $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_{10}$

### a/ Energies à trois corps



### b/Energies à deux corps



### III.C.2/ Variation des composantes de l'effet à trois corps en fonction de l'angle $\kappa$ :

La variation des composantes de l'effet à trois pour les configurations  $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_2$  du système  $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_{10}$  en fonction de l'angle  $\kappa$ , donne :

$E_{\text{ind,resp}}^{(2)}$  : Les énergies des configurations  $\text{OH}(\text{H}_2\text{O})_2$  qui ont une molécule des deux molécules d'eau dans la première couche et l'autre dans la deuxième, croissent quand  $\kappa$  augmente, contrairement aux configurations qui ont deux molécules d'eau dans la deuxième couche.

Pour des comparaisons similaires à ceux faits avec  $E(3\text{corps})$ , nous avons la même conclusion :

"  $E_{\text{ind,resp}}^{(2)}$  d'une configuration où les deux molécules d'eau appartiennent à la première couche est supérieur à  $E_{\text{ind,resp}}^{(2)}$  d'une configuration où les deux molécules d'eau appartiennent à la deuxième couche est supérieur à  $E_{\text{ind,resp}}^{(2)}$  quand les deux molécules d'eau n'appartiennent pas à la même couche."

$E_{\text{ech}}^{(\text{MP2})}$  : Elle est attractive ou répulsive, par rapport aux résultats obtenus avec la série R et T, les valeurs sont presque négligeables. Dans ce cas, nous avons :

"  $E_{\text{ech}}^{(\text{MP2})}$  d'une configuration où les deux molécules d'eau appartiennent à la première couche est inférieur à  $E_{\text{ech}}^{(\text{MP2})}$  d'une configuration où les deux molécules d'eau appartiennent à la deuxième couche est inférieur à  $E_{\text{ech}}^{(\text{MP2})}$  quand les deux molécules d'eau n'appartiennent pas à la même couche."

$E_{\text{ind-disp,RPA}}^{(3)}$  : attractive ou répulsive, augmente en fonction de l'angle  $\kappa$  pour les configurations où les deux molécules d'eau n'appartiennent pas à la même couche de solvation de l'ion. Pour les configurations où les deux molécules d'eau sont dans la deuxième couche, exemple F10gf et F10ei, cette énergie est presque nulle. En comparaison aux résultats obtenus avec la série R et T, Ces valeurs sont presque négligeables et nous avons :

"  $E_{\text{ind-disp,RPA}}^{(3)}$  d'une configuration où les deux molécules d'eau appartiennent à la première couche est supérieur à  $E_{\text{ind-disp,RPA}}^{(3)}$  d'une configuration où les deux molécules d'eau appartiennent à la deuxième couche est supérieur à  $E_{\text{ind-disp,RPA}}^{(3)}$  quand les deux molécules d'eau n'appartiennent pas à la même couche."

$E_{\text{int}}^{\text{HF}}$  : attractive ou répulsive et très faible par rapport aux autres composantes de l'énergie.

"  $E_{\text{int}}^{\text{HF}}$  d'une configuration où les deux molécules d'eau à la première couche est plus attractive que  $E_{\text{int}}^{\text{HF}}$  d'une configuration où les deux molécules d'eau appartiennent à la

deuxième couche est plus attractive que quand les deux molécules d'eau n'appartiennent pas à la même couche."

$E_{HL}^{(1)}$  : Même chose que  $E_{int}^{HF}$ .

Dans le cas de la série F, les composantes de l'effet à trois corps  $E_{ech-disp}^{(2)}$  et  $E_{disp,RPA}^{(3)}$  sont très petites.

"Ces deux composantes de l'effet à trois corps sont plus importantes quand les deux molécules d'eau appartiennent à la première couche d'hydratation de l'ion OH<sup>-</sup> que lorsque les deux molécules d'eau n'appartiennent pas à la même couche et dans ce cas, les termes de l'effet à trois corps sont plus grands lorsque les deux molécules font partie de la deuxième couche."

### III.C.3 / Comparaison des effets à trois corps aux résultats CCSD(T) :

Nous obtenons les mêmes résultats que la série R et T (voir le paragraphe III.A.3). Graphe III a.

### III.C.4/ Variation de l'énergie à deux corps :

Les énergies des paires de la série F sont attractives et en valeurs absolues elles sont inférieures à celles de la série R et T. Les résultats HF sont très proches de ceux obtenus avec la méthode CCSD(T), graphe III b.

Quand les deux molécules d'eau n'appartiennent pas à la même couche de solvation de l'ion, l'effet à trois corps atteint jusqu'à 3.6% de l'énergie des paires et la variation de l'énergie des paires en fonction de l'angle  $\kappa$  pour la série F, est la suivante :

$E(2\text{corps})$  diminue de  $\kappa = 50.1$  à  $64.0^\circ$ , ensuite augmente à  $\kappa = 118.2^\circ$  et diminue de nouveau à  $124.3^\circ$ .

Les énergies des paires des configurations où les deux molécules d'eau appartiennent à la deuxième couche de solvation sont moins attractives que celles des sous systèmes où les deux molécules d'eau n'appartiennent pas à la même couche.

### III.D/ Résultats obtenus avec la méthode DFT (Tableau IV, Graphe IV) :

Afin de comparer les calculs DFT<sup>[125]</sup> obtenus avec deux fonctionnelles B3LYP et B3PW91 aux énergies des autres méthodes théoriques, nous avons sélectionné des configurations OH<sup>-</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> de différentes structures OH<sup>-</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> (n = 2, 4, 10) et nous avons fait les calculs DFT seulement pour ces configurations.

### III.D.1/ Les effets à trois corps DFT:

Les résultats obtenus avec la fonctionnelle B3LYP convergent aux énergies à trois corps CCSD(T) à 77%, ceux obtenus avec la B3PW91 se rapprochent à 89% et ce quelque soit la configuration  $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_2$  (graphe IV).

Les résultats de la DFT B3LYP sont à 84% de ceux donnés par la B3PW91.

Les résultats HF tendent à 88% à ceux de la B3PW91 et à 89% aux valeurs CCSD(T).

Les valeurs des méthodes SAPT et MP4SDQ convergent aux effets à trois corps B3PW91 à 79% et nous avons trouvé qu'ils convergent aux valeurs CCSD(T) respectivement à 88% et 85%.

Ces données confirment ce qui a été trouvé précédemment, concernant l'orientation des calculs obtenus avec les méthodes HF, MP4SDQ et SAPT vers ceux qui résultent de la théorie CCSD(T). En conclusion, à partir de nos calculs, nous pouvons classer les méthodes théoriques par ordre décroissant des pourcentages de convergence des effets à trois corps aux résultats CCSD(T), comme suit : La DFT en utilisant la fonctionnelle B3PW91, HF, SAPT et MP4SDQ.

#### Tableau IV :

Effets à trois corps de sous systèmes  $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_2$  appartenant à différentes structures  $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_n$  en Kcal/mol

Conf.	R80	T4cd	X2	F10bg	R170	F10gf
N° couches	1-1	1-1	1-1	1-2	1-1	2-2
kl(°)	80.9	90.0	115.6	118.2	170.3	45.1
$E_{\text{int}}^{\text{HF}}$	2.01	2.19	3.42	0.14	1.97	0.44
$E_{\text{int}}^{\text{MP2}}$	1.70	1.76	2.86	0.18	1.61	0.47
$E_{\text{int}}^{\text{MP3}}$	2.24	2.48	3.60	0.18	2.11	0.48
$E_{\text{int}}^{\text{MP4SDQ}}$	1.79	1.88	2.94	0.18	1.63	0.48
$E_{\text{int}}^{\text{CCSD(T)}}$	1.97	2.13	3.17	0.21	1.81	0.51
$E_{\text{int}}^{\text{SAPT}}$	1.79	1.88	2.95	0.18	1.78	0.49
$E_{\text{int}}^{\text{B3LYP}}$	2.26	2.40	3.35	0.29	2.05	0.73
$E_{\text{int}}^{\text{B3PW91}}$	1.93	2.09	3.32	0.23	2.14	0.59

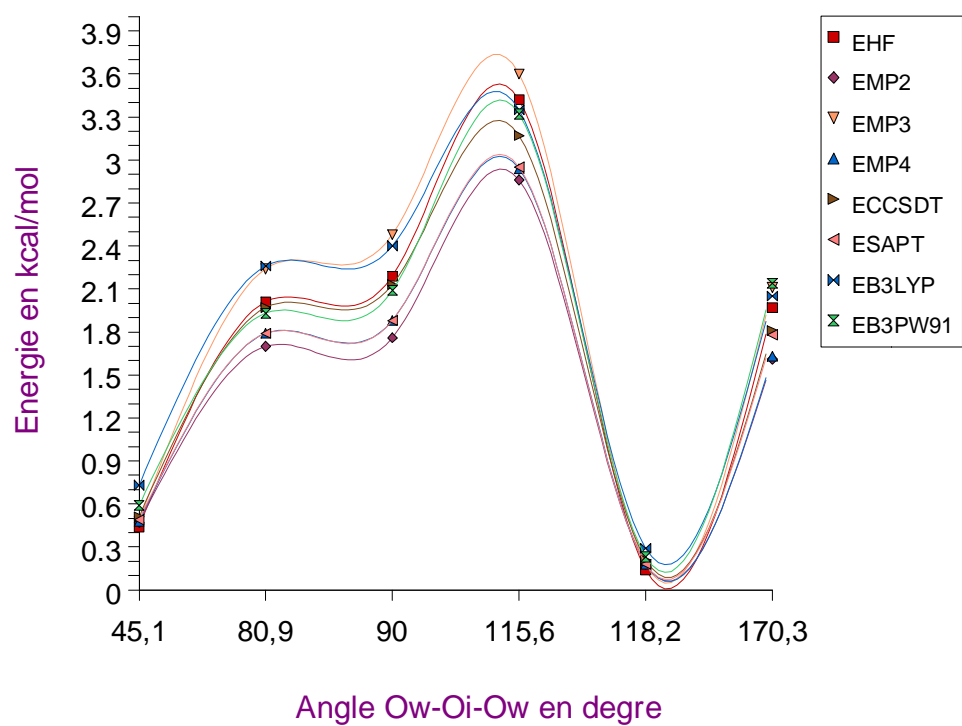
\*  $kl = \langle \text{Ow}_k - \text{O}_i - \text{Ow}_l \rangle$

\*Conf. = Configurations

## Grphe IV

Systèmes  $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_2$  appartenant à différentes structures  $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_n$

Effet à trois corps



### III.D.2/ Comparaison des énergies de la première itération DFT au terme Heitler-London (Tableau V, Graphe V):

Nous avons mentionné au paragraphe I.B que le terme non additif Heitler-London  $E_{HL}^{(1)}$  est identique à celui de l'énergie de la première itération HF,  $E_{int}^{1st iter}(na)$ , ceci d'après la référence [60].

Les énergies de la première itération DFT calculées avec deux fonctionnelles, la B3LYP et la B3PW91 ne sont pas les mêmes que les valeurs Heitler-London, néanmoins les résultats obtenus avec la fonctionnelle B3PW91 sont très proches de ces dernières et ce quelque soit la configuration OH(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>, graphe V.

De même que le terme Heitler-London, les énergies de la première itération DFT sont attractives.

**Tableau V :**

Energies de la première itération en Kcal/mol

Conf.	R80	T4cd	X2	F10bg	R170	F10gf
N° couches	1-1	1-1	1-1	1-2	1-1	2-2
kl(°)	80.9	90.0	115.6	118.2	170.3	45.1
$E_{HL}^{(1)}$	-0.34	-0.34	-0.62	0.02	-0.90	-0.11
$E_{B3LYP}^{1st iter}$	-0.05	0.03	-0.57	-0.00	-0.96	-0.09
$E_{B3PW91}^{1st iter}$	-0.41	-0.40	-0.70	-0.00	-0.97	-0.19

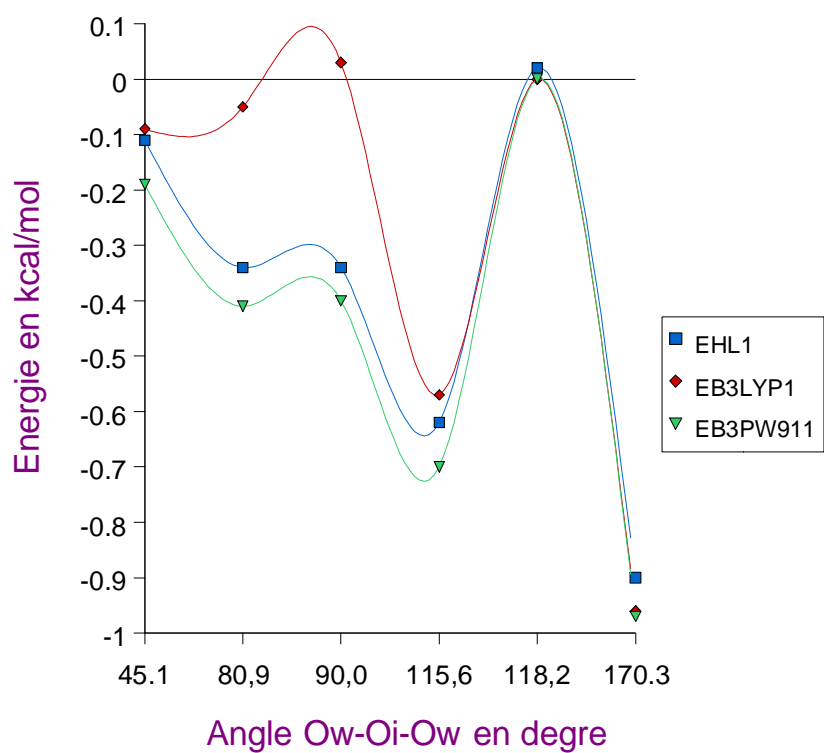
\* kl =  $\langle Ow_k-O_i-Ow_l \rangle$

\*Conf. = Configurations

## Grappe V

Energies de la première itération de différentes configurations  $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_2$

Effets a trois corps



### III.D.3/ Les énergies de délocalisation DFT (Tableau VI, Graphe VI) :

Nous avons vu au paragraphe précédent que l'énergie de la première itération DFT est différente du terme Heitler-London. La différence entre l'énergie d'interaction non additive et l'énergie de la première itération de chaque méthode théorique est due à la délocalisation électronique du système, donc très importante, nous l'avons représenté par  $E_{deloc}^{MT} = E_{int}^{MT}(na) - E_{MT}^{1stiter}$  dans le Tableau VI. Il est intéressant de comparer la variation de cette quantité à celle de la méthode DFT. MT=HF, MP3, MP4SDQ, CCSD(T), SAPT, B3LYP ou B3PW91.

$$E_{MT}^{1stiter} = E_{HL}^{(1)} \text{ dans toutes les méthodes (paragraphe I.B) sauf dans le cas de la DFT,}$$
$$E_{MT}^{1stiter} = E_{B3LYP}^{1stiter} \text{ ou } E_{B3PW91}^{1stiter} .$$

Nous avons trouvé que  $E_{deloc}^{MT}$  est répulsive quelque soit la méthode de calcul.

Le résultat le plus important et étonnant que nous avons tiré du Tableau VI, est le suivant :

Les valeurs  $E_{deloc}^{MP4SDQ}$  et  $E_{deloc}^{SAPT}$  convergent à 97%, ce qui est normal puisque les effets à trois corps MP4SDQ et SAPT convergent à 97% et nous leur avons retranché la même quantité  $E_{HL}^{(1)}$ . Par contre les effets à trois corps DFT, B3LYP et B3PW91 convergent à 84% et nous ne leur avons pas soustrait la même valeur pour le calcul  $E_{deloc}^{B3LYP}$  et  $E_{deloc}^{B3PW91}$ , qui convergent à 93%, en plus sans les configurations de  $OH(H_2O)_2$  instables, comme la X2, ces énergies auraient convergé 99% !

Ceci s'explique par le fait que les énergies de la première itération et les effets à trois corps soient de signes opposées et que dans le cas de la DFT B3LYP et B3PW91, la B3LYP donne des énergies de la première itération peu attractives et des énergies à trois corps plus répulsives par rapport aux résultats de la B3PW91, ce qui fait, que les différences ou les énergies de délocalisation des différentes configurations tendent à avoir les mêmes valeurs avec les deux fonctionnelles.

Par rapport aux valeurs  $E_{deloc}^{CCSD(T)}$ , les résultats obtenus pour  $E_{deloc}^{B3LYP}$  et  $E_{deloc}^{B3PW91}$ , convergent tous les deux à 86%.

$E_{deloc}^{HF}$ ,  $E_{deloc}^{SAPT}$ , et  $E_{deloc}^{MP4SDQ}$  tendent vers les énergies  $E_{deloc}^{CCSD(T)}$  avec les mêmes pourcentages que dans le cas de la comparaison des effets à trois corps c'est-à-dire respectivement 89, 88 et 85 %.

Le classement des différentes méthodes théoriques par ordre décroissant des pourcentages de convergence des énergies de délocalisation aux résultats CCSD(T) est le suivant :  $E_{deloc}^{HF}$ ,  $E_{deloc}^{SAPT}$ ,  $E_{deloc}^{B3PW91}$  et  $E_{deloc}^{MP4SDQ}$ , graphe VI.

**Tableau VI:**

Energies de délocalisation à trois corps de sous systèmes  $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_2$  appartenant à différentes structures de  $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_n$  en Kcal/mol

Conf.	R80	T4cd	X2	F10bg	R170	F10gf
N° couches	1-1	1-1	1-1	1-2	1-1	2-2
kl(°)	80.9	90.0	115.6	118.2	170.3	45.1
$E_{\text{int}}^{\text{HF}} - E_{\text{HL}}^{(1)}$	2.35	2.53	4.04	0.12	2.87	0.55
$E_{\text{int}}^{\text{MP2}} - E_{\text{HL}}^{(1)}$	2.04	2.10	3.48	0.16	2.51	0.58
$E_{\text{int}}^{\text{MP3}} - E_{\text{HL}}^{(1)}$	2.58	2.82	4.22	0.16	3.01	0.59
$E_{\text{int}}^{\text{MP4SDQ}} - E_{\text{HL}}^{(1)}$	2.13	2.22	3.56	0.16	2.53	0.59
$E_{\text{int}}^{\text{CCSD(T)}} - E_{\text{HL}}^{(1)}$	2.31	2.47	3.79	0.19	2.71	0.62
$E_{\text{int}}^{\text{SAPT}} - E_{\text{HL}}^{(1)}$	2.13	2.22	3.57	0.16	2.68	0.60
$E_{\text{int}}^{\text{B3LYP}} - E_{\text{B3LYP}}^{\text{1st iter}}$	2.31	2.37	3.92	0.29	3.01	0.82
$E_{\text{int}}^{\text{B3PW91}} - E_{\text{B3PW91}}^{\text{1st iter}}$	2.34	2.49	4.02	0.23	3.07	0.78

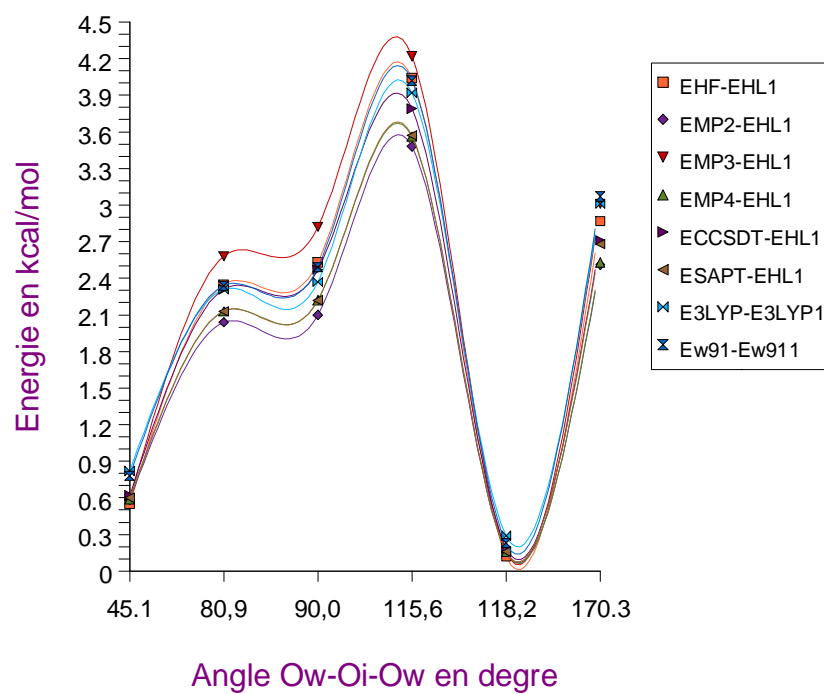
\* kl=  $\langle \text{Ow}_k - \text{O}_i - \text{Ow}_l \rangle$

\*Conf. = Configurations

## Grphe VI

Energies de délocalisation de différentes configurations  $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_2$

Effet a trois corps



### III.E/ Conclusion :

1/ Les énergies à trois corps sont répulsives alors que les énergies à deux corps sont attractives.

2/ L'influence des paramètres géométriques sur la variation des énergies à trois et à deux corps est très importante, en particulier les distances OH dans les monomères des structures  $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_n$ .

3/ La stabilité des structures  $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_n$  obtenues par différents procédés d'optimisation est relative, les résultats varient d'une méthode à une autre et ce n'est pas facile de sélectionner les configurations vu la diversité des références.

4/ Les plus importantes contributions énergétiques de l'effet à trois non additif sont dans l'ordre, l'énergie d'induction au second ordre  $E_{\text{ind,resp}}^{(2)}$ , elle est répulsive et l'énergie d'échange au niveau MP2, qui est attractive.

5/ Les pourcentages des effets à trois par rapport aux sommes des énergies des paires dans les configurations,  $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_2$  et  $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_4$ , sont respectivement 4.5 et 5.85%. Les effets à trois corps dans le cas où quatre molécules d'eau appartiennent à la première couche de solvation de l'ion sont plus répulsives et les énergies des paires plus attractives que dans le cas où il y a deux molécules d'eau.

6/ les configurations  $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_2$  où les deux molécules d'eau appartiennent à la deuxième couche d'hydratation de l'ion ont des effets à trois corps et à deux corps moins importants que ceux des configurations où les deux molécules d'eau n'appartiennent pas à la même couche, qui sont moins importants que ceux où les deux molécules d'eau appartiennent à la première couche.

7/ Les signes des différentes contributions énergétiques sont en général les mêmes dans toutes les structures.

8/ Dans les méthodes théoriques, HF, MP3, MP4SDQ, CCSD(T) et SAPT, les énergies de la première itération sont égales au terme Heitler London, qui a été calculé par la méthode SAPT alors que les énergies de la première itération DFT calculées avec deux fonctionnelles, B3LYP et B3PW91 sont différentes de cette énergie. Dans le cas de calculs DFT, les énergies de la première itération ne sont pas égales à la composante Heitler London.

9/ Les méthodes théoriques sont classées par ordre décroissant des pourcentages de convergence des effets à trois corps et à deux corps aux résultats CCSD(T), comme suit : La DFT en utilisant la fonctionnelle B3PW91, HF, SAPT et MP4SDQ, ces deux dernières donnent des résultats presque similaires.

10/ Pour les configurations  $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_2$  où les deux molécules d'eau appartiennent à la première couche de solvation de l'ion hydroxyde, nous avons les énergies des paires de la série T(n=4), sont en valeurs absolues inférieures à celles de la série R(n=2), c'est à dire moins attractives. Par contre les énergies à trois corps de la série T sont plus répulsives. Les énergies totales de la série T sont moins attractives que ceux de la série R. Les configurations  $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_2$  de la série R(n=2) sont plus stables que ceux de la série T(n=4).

Quand n augmente les sous systèmes  $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_2$  deviennent moins stables.

### III.F/ Méthodes de génération et d'optimisation des géométries des systèmes moléculaires:

Vu l'importance de l'ion hydroxyde  $\text{OH}^-$  et en général des agrégats moléculaires<sup>[111]</sup>, plusieurs études théoriques et expérimentaux ont été menées<sup>[75-105]</sup>, afin d'essayer de connaître le processus de réaction ion hydroxyde-molécules d'eau en phase gazeuse et liquide. Dans ces études, différents procédés sont utilisés pour générer des configurations de systèmes  $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_n$  et les optimiser par la suite. Nous citerons, dans ce qui suit, les méthodes les plus utilisées:

#### III.F.1/ Méthodes théoriques de génération des configurations:

- La méthode Monte-Carlo est utilisée pour générer des configurations  $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_n$ , des calculs avec cette méthode, appuient que le nombre d'hydratation de l'ion hydroxyde dans les solutions aqueuses, est 5<sup>[81]</sup> et 6<sup>[80]</sup>.
- La méthode ab initio de dynamique moléculaire a prédit que  $\text{OH}^-$  a un nombre de coordination de 4 molécules d'eau dans les solutions aqueuses<sup>[5,6,82,88]</sup>.

#### III.F.2/ Méthodes expérimentales de génération des configurations:

- des informations concernant l'ion hydroxyde  $\text{OH}^-$  peuvent être extraites d'études IR et Raman<sup>[106]</sup> d'hydroxydes en solutions aqueuses. La position de la vibration  $\text{OH}^-$  dans le spectre IR<sup>[107]</sup> et la différence des intensités dans le spectre Raman<sup>[110]</sup> pour le mode stretching symétrique maintient la proposition que le groupe OH n'a pas de liaison hydrogène par son hydrogène mais il existe une forte liaison hydrogène entre l'oxygène de l'hydroxyde et les hydrogènes des molécules d'eau.
- Yang et Clasterman<sup>[98]</sup> ont utilisé un réacteur à tube à flux pour produire beaucoup de clusters avec 60 molécules d'eau au moins. Ils ont trouvé que les clusters de l'ion hydroxyde avec 11, 14, 17, et 20 molécules d'eau augmentent la stabilité avec l'existence de discontinuités, anomalies (souvent appelés nombres magiques) dans l'intensité du spectre de masse.
- Arshadi et Kebarle ont utilisé une source d'ions à haute pression de 2000 eV pour l'ionisation pour étudier l'équilibre de formation de clusters et déterminer les enthalpies d'hydratation ( $\Delta H_{\text{hyd}}$ ) progressives de  $\Delta H_{\text{hyd}}$ : -22.5, -16.4, -15.1, -14.2 et -14.1 Kcal/mol pour l'ajout successive, jusqu'à 5 molécules d'eau à  $\text{OH}^-$ , ces valeurs d'enthalpies sont plus faibles que ceux (non équilibrés) de De Paz et al<sup>[98]</sup> parce que l'expérience a été faite avec la méthode d'ionisation continue, par conséquent, ne suit pas la dépendance du temps des concentrations d'ions.
- Des mesures plus récentes de Meotner (Mautner) et Speller<sup>[79]</sup>, utilisant un spectromètre de masse à haute pression, pulseur, ont produit les enthalpies progressives de : -26.5, -17.6, -16.2, -12.0, -11.5, -11.2 et 10.4 Kcal/mole, pour l'addition successive, jusqu'à 7 molécules d'eau à  $\text{OH}^-$ . Ces résultats ont soutenu les estimations de Kebarle<sup>[77,99]</sup>.

### III.F.3/ Méthodes d'optimisation des configurations:

Les configurations générées par moyens théoriques ou expérimentaux sont optimisées en général avec des méthodes ab initio. Au cours de l'optimisation les paramètres géométriques des monomères peuvent être laissés tels quels ou remplacés par les valeurs expérimentaux. Les procédés les plus utilisés pour l'optimisation sont:

- L'optimisation du système total au niveau MP2.
- La méthode Monte Carlo<sup>[113]</sup>.
- La méthode d'optimisation Berny<sup>[112]</sup>.

## Chapitre IV :

### Interprétation des résultats pour le système RbOH

#### IV.A/ Interaction étudiée dans le Système RbOH :

Nous nous intéressons à l'interaction entre Rb (Rubidium) et OH (radical hydroxyde) pour des molécules froides.

L'objectif de notre travail est d'avoir les observables ou sections efficaces de collision. Pour cela, nous devons calculer les polarisabilités de OH et Rb, ensuite déterminer l'énergie d'interaction à grande distance, c'est à dire l'induction et la dispersion. A partir des énergies, nous pourrons obtenir les observables. Celles ci sont comparées aux résultats expérimentaux.

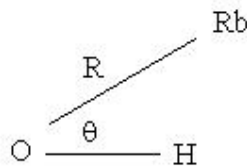
#### Réaction :

On décélère OH, c'est-à-dire, on baisse son énergie cinétique, ensuite on le bombarde avec un alcalin Rb pour le décélérer encore plus (voir 1), OH à l'approche de Rb perd sa dégénérescence, il y a levé de dégénérescence (voir 2) :

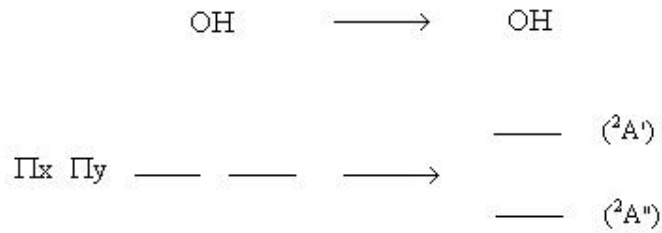
Rb + OH ( $^2$ ) OH doublement dégénéré :

$$(\sigma_x)^2(\sigma_y)^1 \quad \text{ou} \quad (\sigma_y)^2(\sigma_x)^1$$

1) Cette interaction dépend de R et  $\theta$  :



2)



Quand on bombarde OH avec Rb, OH passe de l'état dégénéré de symétrie  ${}^2$  à l'état non dégénéré de symétrie  ${}^2A'$  et  ${}^2A''$ .

Calcul du potentiel d'interaction<sup>[114]</sup> :

$$V^{A'}(R, \dots) \approx -\frac{C_6^{A'}}{R^6} \dots$$

⇒ Il faut  $C_6^{A'}$

$$V^{A''}(R, \dots) \approx -\frac{C_6^{A''}}{R^6} \dots$$

La constante  $C_6$ , doit être calculer pour avoir le potentiel :

$$C_6 \approx \int \text{OH}(\nu) \text{Rb}(\nu) d\nu \quad \text{variable d'intégration [fréquence]}$$

Ce qui revient à calculer la polarisabilité  $\alpha^{OH}(\nu)$  lors du refroidissement du radical hydroxyde seul, c'est-à-dire quand il passe de l'état  ${}^2$  à l'état n ou états excités :

$$n = \begin{cases} \Sigma \\ \Pi \\ \Delta \end{cases}$$

Nous avons calculé pour chaque symétrie de OH :  $\alpha_n^{OH} = \alpha^{OH}$ ,  $\alpha^{OH}$  et  $\alpha^{OH}$  :

$$\alpha_n^{OH} = \sum_{m=1 \text{ ou } 2}^{\max} \frac{|\mu|^2}{E_n - E_0} \quad \text{où} \quad \mu = \langle \Psi_n | DM_w | \Psi_0 \rangle$$

est le moment de transition.

$E_0$  est l'énergie de l'état fondamental.

$E_n$  est l'énergie de l'état n.

$\Psi_n$  est la fonction d'onde de l'état n

$\Psi_0$  est la fonction d'onde de l'état fondamentale

$DM_w$  la composante  $w$  du moment dipolaire,  $w = x, y$  ou  $z$

$n$  est le nombre d'états excités calculés de symétrie  $n$ . En général nous essayons d'avoir le maximum. Pour la symétrie  $A_1$ , on ne prend pas  $m=1$  car l'état fondamental est de symétrie  $A_1$ .

Les calculs sont faits avec le programme MOLPRO, méthode MCSCF. Nous prenons pour le radical hydroxyl, la symétrie  $C_{2v}$  sous groupe abélien de  $C_{\infty v}$  afin de faciliter les calculs.

#### IV.B/ Comparaison entre les polarisabilités de OH calculées avec les deux

##### Bases :

La durée de vie du radical OH est très courte, par conséquent les données expérimentales concernant la polarisabilité sont très rares. Nous avons comparés nos résultats théoriques avec ce qui a été publiés (Tableau III). Nous avons choisi, les résultats obtenus par la méthode CEPA (Coupled electron pair approximation) comme référence.

La polarisabilité de OH a été calculée pour différentes distances internucléaires. Nous avons obtenu avec la base avtz (Tableau I), les données en unité atomique:

$$1.79 \leq R_{OH} \leq 1.95 : \quad 10.08 \leq \alpha_{xx}(\alpha_{\perp}) \leq 10.16$$

$$8.36 \leq \alpha_{zz}(\alpha_{\parallel}) \leq 8.72$$

$$\text{et } 5.92 \leq \alpha_{yy}(\alpha_{\perp}) \leq 6.16$$

et avec la base dvtz (Tableau II):

$$1.87 \leq R_{OH} \leq 1.95 : \quad 7.12 \leq \alpha_{xx}(\alpha_{\perp}) \leq 7.36$$

$$7.26 \leq \alpha_{zz}(\alpha_{\parallel}) \leq 8.58$$

$$\text{et } 4.56 \leq \alpha_{yy}(\alpha_{\perp}) \leq 4.64$$

Les deux bases, donnent une valeur d'une des composantes perpendiculaires, de la polarisabilité, plus faible que l'autre. Avec la base avtz, c'est la composante  $\alpha_{xx}$  qui a la plus grande valeur et avec la base dvtz c'est la composante  $\alpha_{zz}$ .

Les énergies de l'état fondamental de OH (Tableaux I et II), obtenus avec la base avtz, sont inférieures à celles obtenues avec la base dvtz.

$E_0$  diminue quand  $R_{OH}$  augmente et ce quelque soit la base.

**Tableau I**

Polarisabilités de OH obtenues avec la bases avtz, données en ua\*

$R_{OH}$	$\alpha_{xx}(\alpha_{\perp})$	$\alpha_{zz}(\alpha_{//})$	$\alpha_{yy}(\alpha_{\perp})$	$E_0$
1.79	10.08	8.36	5.92	-75.4316
1.87	10.16	8.62	6.00	-75.4355
1.89	10.08	8.72	6.08	-75.4362
1.95	10.08	8.58	6.16	-75.4367

**Tableau II**

Polarisabilités de OH obtenues avec la bases dvtz, données en ua\*

$R_{OH}$	$\alpha_{xx}(\alpha_{\perp})$	$\alpha_{zz}(\alpha_{//})$	$\alpha_{yy}(\alpha_{\perp})$	$E_0$
1.87	7.2	8.58	4.56	-75.4115
1.89	7.12	7.26	4.56	-75.4126
1.95	7.36	7.5	4.64	-75.4138

\*ua =unité atomique

### Tableau III

Polarisabilités trouvées dans la littérature en ua\*

Référence	R <sub>OH</sub>	Polarisabilité	Méthode de calcul
[122]	1.79	$\alpha_{zz}(\alpha_{//})=7.541$	MCSCF
[114]	1.87	$\alpha_{zz}(\alpha_{//})=8.75$ $\alpha_{xx}(\alpha_{\perp})=7.55$ $\alpha_{yy}(\alpha_{\perp})=6.37$	MCSCF
[123]	1.89	$\alpha_{zz}(\alpha_{//})=7.786$	(U)MP2
[120]	1.95	$\alpha_{zz}(\alpha_{//})=9.42$ $\alpha_{yy}(\alpha_{\perp})=7.02$	CEPA
[121]	1.95	$\alpha_{zz}(\alpha_{//})=8.77$ $\alpha_{yy}(\alpha_{\perp})=6.19$	TDUHF

TDUHF: Time-dependent unrestricted Hartree-Fock

CEPA: Coupled electron pair approximation

\*ua =unité atomique

#### IV.C/ Comparaison entre les polarisabilités de OH calculées et celles trouvées dans la bibliographie (Tableau IV):

Toutes les valeurs de la polarisabilité du radical OH calculées avec la base avtz sont plus proches que les valeurs d'vtz, de ce qui a été trouvé dans la bibliographie. Les valeurs les plus proches de ceux de la méthode CEPA, sont ceux de la méthode TDUHF et celles que nous avons calculé avec la base avtz et ce pour  $R_{OH}=1.95$ .

Suivants nos résultats et ceux trouvés dans la bibliographie, nous avons :

La polarisabilité de OH  $\alpha_{zz}$  ( $\alpha_{//}$ ) qui se situe entre 8.50 et 9.50 ua.

La polarisabilité de OH  $\alpha_{yy}$  ( $\alpha_{\perp}$ ) qui se trouve entre 6.50 et 7.50 ua.

#### IV.D/ Conclusion :

- 1) La base avtz donne des résultats un peu meilleurs que ceux de la base d'vtz.
- 2) Les énergies de l'état fondamental de OH obtenus avec la base avtz, sont inférieures à celles obtenues avec la base d'vtz.
- 3)  $E_0$  diminue quand  $R_{OH}$  augmente et ce quelque soit la base.

## Tableau IV

Polarisabilités du radical OH calculées avec différentes méthodes en ua\*

$R_{OH}$	$\alpha_{zz}(\alpha_{//})$	$\alpha_{yy}(\alpha_{\perp})$	Référence
1.79	8.36	5.92	avtz
	7.54		[122]
1.87	8.62	6.00	avtz
	8.58	4.56	davtz
	8.75	6.37	[114]
1.89	8.72	6.08	avtz
	7.26	4.56	davtz
	7.79		[123]
1.95	8.58	6.16	avtz
	7.5	4.64	davtz
	9.42	7.02	[120]
	8.77	6.19	[121]

\*ua =unité atomique

## Conclusion générale

Les travaux menés jusqu'à maintenant sur les clusters  $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_n$  ont beaucoup aidé à la connaissance de ces systèmes. Ces agrégats sont d'un grand intérêt, dans les domaines de biologie, de physique, de chimie et les réactions atmosphériques. Cette étude a contribué au développement des méthodes théoriques utilisées.

Les calculs faits sur les clusters de l'ion hydroxyde, ont montré que l'énergie de corrélation et l'ajout de fonctions diffuses sont tous les deux nécessaires pour reproduire des énergies d'interaction précises.

Le pourcentage des effets à trois corps par rapport aux contributions des paires augmente avec  $n$  qui augmente.

La variation du paramètre géométrique, distance interatomique, de l'un des monomères des configurations  $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_2$ , contribue de façon importante au changement des valeurs des énergies à trois corps et à deux corps.

Les contributions dominantes dans l'énergie à trois corps sont les composantes  $E_{\text{ind,resp}}^{(2)}$  et  $E_{\text{ech}}^{(\text{MP2})}$ , respectivement dûes à l'induction répulsive et à l'échange attractive.

Les énergies totales des configurations  $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_2$  où les deux molécules d'eau appartiennent à la deuxième couche de solvation de l'ion sont moins attractives que celles des configurations où les deux molécules d'eau n'appartiennent pas à la même couche de solvation moins attractives que celles où les deux molécules d'eau appartiennent à la première couche d'hydratation de l'ion hydroxyde.

Pour des sous systèmes  $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_2$  de différentes configurations  $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_n$  où toutes les molécules d'eau appartiennent à la première couche de hydratation de l'ion, quand on passe de  $n=2$  à  $n=4$ , nous avons les énergies à trois qui deviennent plus répulsives et les énergies à deux corps qui sont moins attractives. Les énergies totales sont moins attractives.

Vu la variété de sources qui nous permettent d'avoir des structures  $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_n$ , nos résultats restent relatives, d'autres calculs sur un plus grand nombre de configurations, de préférence, issues de procédés de génération et d'optimisation meilleurs, nous permettraient avec une comparaison, à plus de données expérimentales, d'avoir des résultats plus proche de la nature et de mieux comprendre les réactions fondamentales où ces agrégats interviennent.

Pour les systèmes  $\text{RbOH}$ , la base avtz nous a donné des valeurs des différentes composantes de la polarisabilité du radical OH, plus proches que ceux de la base dvtz.

Les énergies de l'état fondamental du radical OH obtenues avec la base avtz, sont inférieures à celles obtenues avec la base dvtz. L'énergie de l'état fondamental diminue quand  $R_{\text{OH}}$  augmente et ce quelque soit la base.

Nos calculs ont donné une valeur de la composante de la polarisabilité de OH,  $\alpha_{zz}(\alpha_{//})$  qui se situe entre 8.50 et 9.50 ua et la valeur de la composante  $\alpha_{yy}(\alpha_{\perp})$  entre 6.50 et 7.50 ua. Dans ce cas, d'autres calculs sont aussi nécessaires, en utilisant d'autres paramètres. Le but est d'obtenir une polarisabilité de OH qui se rapproche le

plus de la valeur réelle. Le développement de techniques expérimentales pour mesurer cette polarisabilité est nécessaire afin que nous puissions comparer nos résultats théoriques aux résultats expérimentaux. Une valeur plus exacte de la polarisabilité du radical OH nous conduirait à des valeurs plus précises des énergies d'interaction à grande distance dans RbOH, ce qui nous permettrait d'avoir les observables les plus proches de celles expérimentales.

## Bibliographie

- [1] Lucjan Piela, *Ideas of Quantum Chemistry*, Elsevier (2007).
- [2] R. Kelterbaum and E. Kochanski, *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **371**, 205 (1996).
- [3] E. Kochanski, R. Kelterbaum, S. Klein, M.-M. Rohmer, and A. Rahmouni, *Adv. Quantum Chem.* **28**, 273 (1997).
- [4] E. Kochanski and R. Kelterbaum, *J. Phys. Chem.* **99**, 12493 (1995).
- [5] M. Tuckermann, K. Laasonen, M. Sprik, and M. Parrinello, *J. Phys. Chem.* **99**, 5749 (1995).
- [6] M. Tuckermann, K. Laasonen, M. Sprik, and M. Parrinello, *J. Chem. Phys.* **103**, 150 (1995).
- [7] R. Moszynski, P.E.S. Wormer, B. Jeziorski, A van der Avoird, *J. Chem. Phys.* **103** 8058 (1995); **107** 672 (1997).
- [8] V. Lotrich and K. Szalewicz, *J. Chem. Phys.* **106**, 9668 (1997).
- [9] H.L. Williams, C.F. Chabalowski, *J. Phys. Chem. A*, **105**, No. 3, 646 (2001).
- [10] *Modern Electronic Structure Theory (Part II)*, Editor David R. Yarkony, (1995), ISBN:9810219601.
- [11] *Molecular Physics*, **89**, 81 (1996).
- [12] K. Szalewicz, B. Jeziorski, *Mol. Phys.*, **38**, 191, (1979).
- [13] Moszynski, R., Jezioski, B. , and Szalewicz, K. , *J. Chem. Phys.* , **100**, 1312, (1994).
- [14] H. L. Williams, K. Szalewicz, R. Mosynski, and B. Jeziorski, *J. Chem. Phys.*, **103**, 4586 (1995).
- [15] B. Jeziorski, and W. Kolos, *Int. J. Quantum Chem. Suppl.* **1**, **12**, 91 (1977).
- [16] B. Jeziorski, and W. Kolos, *Molecular Interactions*, Vol. 3, edited by H. Ratajczak and W. J. Orville-Thomas(New York: Wiley), 1 (1982).
- [17] T. Cwiok, B. Jeziorski, W. Kolos, R. Mosynski, and K. Szalewicz, *J. Chem. Phys.*, **97**, 7555 (1992).
- [18] T. Cwiok, B. Jeziorski, W. Kolos, R. Mosynski, and K. Szalewicz, *J. Molec. Struct. Theochem.*, **307**, 135 (1994).
- [19] P. Hohenberg, W. Kohn, *W. Phys. Rev. B*, **136**, 864 (1964).
- [20] *Exploring Chemistry With Electronic Structure Methods: A Guide to Using Gaussian (Paperback)* by James B. Foresman and AEleen Frisch.
- [21] S.F. Boys and Bernardi, *Mol. Phys.*, **19**, 553 (1970).
- [22] E. Kochanski, in *Intermolecular Forces*, The Jerusalem Symposium on Quantum Chemistry and Biochemistry, edited by B. Pullman (Reidel, Dordrecht ), Vol. 14, p.15 (1981).
- [23] G. Chalasinski, M.M. Szczesniak, and S.M. Cybulski, *J. Chem. Phys.*, **92**, 2481 (1990).
- [24] G. Chalasinski , M.M. Szczesniak, and R.A. Kendall, *ibid.* **101**, 8860 (1994).
- [25] M. Dreyfus and A. Pullman, *Theo. Chim. Acta* **19**, 20 (1970).
- [26] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, P.M.W. Gill, B.G. Johnson, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, T. Keith, G.A. Petersson, J.A. Montgomery, K. Raghavachari, M.A. Al-Laham, V.G. Zakrzewski, J.V. Ortiz, J.B. Foresman,

- C.Y. Peng, P.Y. Ayala, W. Chen, M.W. Wong, J.L. Andres, E.S. Replogle, R. Gomperts, R.L. Martin, D.J. Fox, J.S. Binkley, D.J. Defrees, J. Baker, J.P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, and J.A. Pople, GAUSSIAN 94, Revision B.2, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, (1995).
- [27] Modern Electronic Structure Theory (Part I), Editor David R. Yarkony, (1995), ISBN:9810219598.
- [28] A. Lembarki, Thèse, U.C.B. Lyon-1, France (1994).
- [29] N.H. March, "*Electron Density Theory of Atoms and Molecules*", (Academic Press, 1992); S. Lundqvist and N.H. March, "Theory of the Inhomogeneous Electron Gas", (Plenum Press, 1983).
- [30] E.P. Wigner, Phys. Rev., **46**, 1002 (1934).
- [31] E. Clementi, G. Corongiu, and O.G. Stradella, in MOTTEC (*Modern Techniques in Computational Chemistry*), ed., E. Clementi, (ESCOM Leiden, The Netherlands (1991)).
- [32] D.R. Hartree, *The Calculation of Atomic Structures*, (Wiley, New York, 1957).
- [33] W. Pauli, Z. Physik, **43**, 601 (1927).
- [34] J.C. Slater, *Quantum Theory of Matter*, McGraw-Hill, New York, (1951).
- [35-36] C.C.J. Roothaan et Hall, Rev. Mod. Phys., **23**, 69 (1951) et **32**, 179 (1960).
- [37] R.S. Mulliken, J. Chem. Phys., **46**, 497 (1949).
- [38] V.A. Fock, Z. Physik, **89**, 145 (1935).
- [39] Wen-Fa Lu, Chul Koo Kim, Jae Hyung Yee, and Kyun Nahm, The American Physical Society, Physical Review D, **64**, 025006 (2001).
- [40] Nakatsuji Hiroshi, Journal of Chemical Physics, **115**, Issue 6, pp. 2465-2475 (2001).
- [41] F. Coester, Nucl. Phys., **7**, 421 (1958).
- [42] F. Coester and H. Kümmel, Nucl. Phys., **17**, 477 (1960).
- [43] A. deShalit and H. Feshbach, *Theoretical Nuclear Physics*, **1**, Nuclear Structure, Chap. 3, John Wiley and Sons, New York, (1974).
- [44] J.M. Eisenberg and W. Greiner, *Nuclear Theory*, **3**, Microscopic Theory of Nucleus, chap.4, North-Holland, Publishing Co., Amsterdam, (1972).
- [45] J. Cizek, J. Chem. Phys., **45**, 4256 (1966).
- [46] J. Cizek, Adv. Chem. Phys., **14**, 35 (1969).
- [47] J.A. Pople, R. Krishnan, H.B. Schlegel and J.S. Binkley, Int. J. Quant. Chem., **14**, 545 (1978).
- [48] J.A. Pople, M. Gordon, and Raghavachari, J. Chem. Phys., **87**, 5968 (1978).
- [49] R. F. Bishop and H.G. Kümmel, Phys. Today, **40**, 52 (1987).
- [50] L. H. Thomas, Proc. Camb. Phil. Soc., **23**, 542 (1927).
- [51] E. Fermi, Rend. Accad. Lincei, **6**, 602 (1927).
- [52] J.C. Slater, Phys. Rev., **81**, 385(1951).
- [53] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev., **B 136**, 864 (1964).
- [54] W. Kohn, L.J. Sham, Phys. Rev., A **140**, 1133 (1965).
- [56] J.P. Perdew and W. Yang, Phys. Rev., **B 33**, 8800 (1986).
- [57] J.P. Perdew, in *Electronic Structure of Solids 91*, Eds. P. Ziesche and H. Eschrig, (Academic Verlag, Berlin, 1991).

- [58] A.D. Becke, Phys. Rev., **A 38**, 3098 (1988).
- [59] T. Korona, R. Moszynski, and B. Jeziorski, J. Chem. Phys. **105**, 8178 (1996).
- [60] B. Jeziorski, M. Bulski, and L. Piela, Int. J. Quantum Chem. **10**, 281 (1976).
- [61] R. Moszynski, P. E. S. Wormer, T. G. A. Heijmen, and A. van der Avoird, J. Chem. Phys. **108**, 579 (1998).
- [62] B. Jeziorski, Ph.D. thesis, University of Warsaw, Warsaw (1974).
- [63] M. Bulski and G. Chalasinski, Theor. Chim. Acta **56**, 199 (1980).
- [64] I. Shavitt, in *Methods of Electronic Structure Theory*, Vol. 3 of Modern Theoretical Chemistry, eds. H.F. Schaefer (Plenum Press, New York, 189 (1977)).
- [65] S.S. Xantheas, J. Am. Chem. Soc. **117**, 10373 (1995).
- [66] Y. Kazi Aouel, Thèse de Magister, University of Tlemcen, Algeria (1997).
- [67] G. Andaloro, M. A. Palazzo, M. Migliore, and S. L. Fornili, Chem. Phys. Lett., **149**, 201 (1988).
- [68] H.L. Friedman and C.V. Krishnan, in *Water: A Comprehensive Treatise*, edited by F. Franks, Plenum, New York, **3**, 58 (1972).
- [69] L.M. Branscomb, Phys. Rev., **148**, 11 (1966).
- [70] O. Matsuoka, E. Clementi, and M. Yoshimine, J. Chem. Phys., **64**, 2314 (1976).
- [71] T. H. Dunning, Jr., J. Chem. Phys., **90**, 1007 (1989).
- [72] R.A. Kendall, T.H. Dunning, Jr., and R.J. Harrison, *ibid*, **96**, 6796 (1992).
- [73] *Interatomic Distances*, The Chemical Society of London, Special Publication No. **11**, (1958); Supplement, Special Publication No. **18** (1965).
- [74] J.C. Owrtzsky, N.H. Rosenbaum, L.M. Tack, and R.J. Saykally, J. Chem. Phys. **83**, 5338 (1986).
- [75] M.D. Newton and S. Ehrenson, J. Am. Chem. Soc. **93**, N° **20**, 4971 (1971).
- [76] A.M. Sapse, L. OSORIO and G. Snyder, INTERNATIONAL JOURNAL OF QUANTUM CHEMISTRY, VOL 26, 223 (1984).
- [77] M.Arshadi, P.Kebarle, J.Phys.Chem. **74**, 1483 (1970).
- [78] M.Meot-Ner (Mautner), J.Am.Chem.Soc. **108**, 6189 (1986).
- [79] M.Meot-Ner (Mautner), C.V.Speller, J.Phys.Chem., **90**, 6616 (1986).
- [80] J.D.Madura, W.L.Jorgensen, J.Am.Chem.Soc. **108**, 2517(1986).
- [81] G.Andaloro, M.A.Palazzo, M.Migliore, S.L.Fornili, Chem.Phys.Lett. **201**,149 (1988).
- [82] M.Tuckerman, K.Lassonen, M.Sprk, M.Parrinello, J.Phys.: Condens. Matter, 6A93(1994).
- [83] I.Tunon, D.Rinaldi, M.F.Ruiz-Lopez, J.L.Rivail, J.Phys.Chem. **99**, 3798 (1995).
- [84] S.S.Xantheas, J.Am.Chem.Soc., **117**, 10379 (1995).
- [85] A.R.Grimm, G.B.Bacskay, A.D.Haymet, Mol.Phys. **86**, 369 (1995).
- [86] M.Tuckerman, K.Lassonen, M.Sprk, M.Parrinello, J.Chem.Phys. **103**,150 (1995).
- [87] M.Tuckerman, K.Lassonen, M.Sprk, M.Parrinello,

- J.Phys.Chem. **99**, 5749 (1995).
- [88] M.Tuckerman, M.Sprik, M.Parrinello, *Femtochemistry* , 578(1996).
- [89] C.P.del Valle, J.J.Novoa, *Chem.Phys.Lett.* **269**, 401(1997).
- [90] J.J.Novoa, F.Mota, C.P.del Valle, M.Planas,  
J.Phys.Chem. **A 101**,7842 (1997).
- [91] M.Masamura, *J.Mol.Struct.(Theochem)* **498**, 87 (2000).
- [92] M.Masamura, *J.Comput.Chem.* **22**, 31(2001).
- [93] M. Masamura, ab initio study of OH<sup>-</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> and SH<sup>-</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> in the gas phase, accepté dans *Chem.Phys.Lett.*. Department of Preventive Dentistry, Okayama University Dental School, Shikata-cho 2-5-1, Okayama, 700-8525 Japan (sous presse).
- [94] C.E. Klots and R.N. Compton, *J. Chem. Phys.*, **69**, 1644 (1978).
- [95] M. Knapp, O. Echt, D. Kreisle and E. Recknagel, *J. Chem. Phys.*, **85**, 636 (1986).
- [96] J.M. van Doren, S.E. Barlow, C.H. Depuy and V.M. Bierbaum, *Int. J.Mass Spectrom. Ion Proc.*, **81**, 85 (1987).
- [97] X. Yang and A.W. Castleman, *J. Phys. Chem.*, **94**, 8500 (1990).
- [98] M. De Paz, A.G. Giardini and L.J. Friedman, *J. Chem. Phys.*, **52**, 687 (1970).
- [99] J.D. Payzant, R. Yamdagni and P. Kebarle, *P. Can. J. Chem.*, **49**, 3308 (1971).
- [100] M.M. Szczesniak, S.J. Scheiner, *J. Chem. Phys.*, **77**, 4586 (1982).
- [101] C. McMichael Rohlfiing, L.C. Allen, C.M. Cook, *J. Chem. Phys.*, **78**, 2498 (1983).
- [102] K. Ohta, K. Morokuma, *J. Phys. Chem.*, **89**, 5845 (1985).
- [103] J.L. Andrés, M. Duran, A. Lledos, J. Bertran, *J. Chem. Phys., Lett.*, **124**, 177 (1986).
- [104] E. Carbonell, J.L. Andrés, A. Lledos, M. Duran, J. Bertran, *J.Am.Chem.Soc.*, **110**, 996 (1988).
- [105] J.E. De Bene, *J. Phys. Chem.*, **92**, 2874 (1988).
- [106] P.A. Giguère, *Rev. Chim. Miner.*, **20**, 588 (1983).
- [107] V.D. Maiorov, L.V. Bocharova and N.B. Librovich, *Russ. J. Phys. Chem.*, **56**, 67 (1982).
- [108] N.B. Librovich and V.D. Maiorov , *Russ. J. Phys. Chem.*, **56**, 380 (1982).
- [109] V.D. Maiorov, L.V. Bocharova, N.B. Librovich, G.G. Bikbaeva and M.L. Vinnik, *Russ. J. Phys. Chem.*, **52**, 688 (1978).
- [110] W.R. Busing, D.F. Hornig, *J. Phys. Chem.*, **65**, 284 (1961).
- [111] *Clusters: A new state of matter. LBL Res. Rev.*, **16**, 2 (1991).
- [112] H.B. Schlegel, *J. Comput. Chem.* **3**, 214 (1982).
- [113] M. Mascagni, *Advanced Monte Carlo Method* , Swiss Federal Institute of Technology Zurich.
- [114] D. Spelsberg, *J. Chem. Phys.*, **111**, 9625 (1999).
- [115] G.C. Nielson, G.A. Parker, and R.T. Pack, *J. Chem. Phys.*, **64**, 2055 (1976).

- [116] Dachsel, Holger, J. Chem. Phys., **124**, 144115 (2006).
- [117] D. Spelsberg, T. Lorenz, and W. Meyer, J. Chem. Phys., **99**, 7845 (1993).
- [118] D. Spelsberg, and W. Meyer, J. Chem. Phys., **108**, 1532 (1998).
- [119] A.V. Podolskiy, and P. Vogl, Physical Review, B **69**, 233101 (2004).
- [120] A.D Esposti and H-J Werner, J. Chem. Phys., **93**, 3351 (1990).
- [121] S.P. Karna, J. Chem. Phys., **104**, 6590 (1996).
- [122] L. Adamowicz, J. Chem. Phys., **89**, 6305 (1988).
- [123] U. Dinur, J. Mol. Struct.: THEOCHEM **303**, 227 (1994).
- [124] N.Turki, A.Milet, A.Rahmouni, O.Ouamerli, R.Moszynski, E.Kochanski, and P.E.S.Wormer, J. Chem. Phys. **109**, 7157(1998).
- [125] N. Turki , A. Milet, O. Ouamerli, R. Moszynski,E. Kochanski, J. Mol. Struct. (Theochem) **577**, 239 (2002).
- [126] K. Jankowski and K. Kowalski, Phys. Rev. Letters, **81**, 1195 (1998) J. Chem. Phys. **110**, 37-93 (1999), *ibid.* **111**, 2940-2952 (1999).
- [127] M. Faraday, Experimental Researches in electricity, Vol. 1, 1844, Vol.2, 1849, Vol. 3, 1855 (1839).
- [128] H. Goldschmitt, O. Udby, Z. Physik. Chem., **60**, 728 (1907).
- [129] R.Kelterbaum, Thèse de Doctorat, Université Louis Pasteur, Strasbourg I, (1995).

## Articles Internationaux

Le travail de cette thèse a donné lieu à deux d'articles internationaux publiés:

- 1) THEORITICAL STUDY OF THE OH<sup>-</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> SYSTEM :  
NATURE AND IMPORTANCE OF THREE BODY INTERACTIONS  
N.Turki, A.Milet, A.Rahmouni, O.Ouamerali, R.Moszynski, E.Kochanski,  
and P.E.S.Wormer, J. Chem. Phys. **109**, 7157(1998).
  - 2) The OH<sup>-</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> SYSTEM : EFFICIENCY OF AB INITIO AND DFT  
CALCULATIONS FOR TWO AND THREE-BODY INTERACTIONS  
Turki Naima, Milet Anne, Ouamerali Ourida, Moszynski Robert,  
Kochanski Elise, J. Mol. Struct. (Theochem) **577**, 239 (2002).  
Journal of molecular structure. Theochem ISSN 0166-1280 CODEN JMOSB4.
- Un autre article, portant sur les interactions intermoléculaires dans les molécules RbOH sera concrétisé prochainement.

## *Perspectives*

Le travail réalisé a donné des résultats qui ont amélioré la connaissance des systèmes étudiés et qui sont importants dans les domaines de chimie, biologie et physique. Ceci nous encourage à poursuivre la modélisation moléculaire pour des systèmes plus difficiles à étudier, en particulier nous nous intéressons aux interactions intermoléculaires à courte et grande distance dans les complexes de Van der Waals à couches ouvertes.