

M/543-01/03

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ DE TLEMCCEN

INSTITUT DE SCIENCES EXACTES

CH/236  
06/03/95

Département de Chimie

Thèse

En vue de l'Obtention du Diplôme de Magister  
en Chimie Physique

Thème

Etudes de Quelques Potentiels Analytiques  
d'Interactions entre deux molécules d'eau

Présentée par :

Mr DALI YOUCEF Zakaria

Soutenue en Mai 1995 devant la commission d'examen

Président du Jury :

Mr S. A. TALEB BENDIAB

Professeur Univ. Tlemcen

Membres du Jury :

Mr A. BABA AHMED

Professeur Univ. Tlemcen

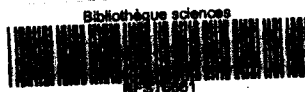
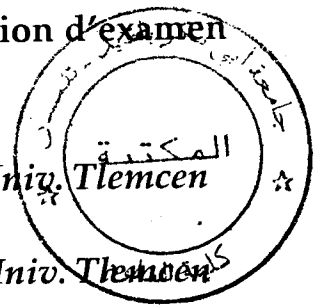
Mr A. KRALLAFA

Maître de Conf. Univ. d'Oran

Encadreur :

Mr A. RAHMOUNI

Maître de Conf. Univ. ENS de Saïda



# Dédicaces

Inscrit Sous le n°: .....  
Date le: ..... 12 MARS 2012 .....  
Code: ..... 666A .....

Je dédie ce travail

A mes chers parents qui ont toujours veillé sur moi,

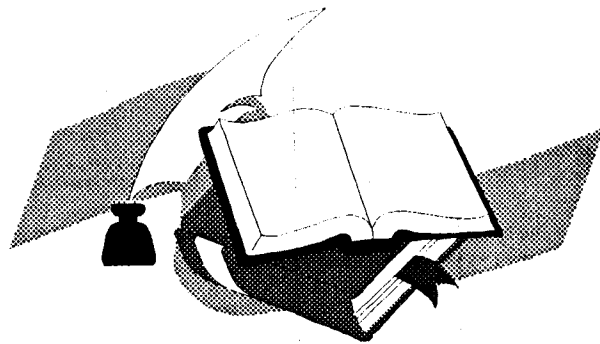
A mes frères et soeurs

A tous mes amis(es)

et en particulier B. Abdellatif, K. Mourad, L. Mohamed qui m'ont  
toujours soutenu moralement

A mon adorable neveu Walid

Zakaria



# Remerciement

Ce travail a été réalisé à l'Institut des Sciences Exactes de l'Université de TLEMCEM sous la direction de Mr A. RAHMOUNI, Maître de conférence à l'E.N.S SAÏDA. Je voudrais lui exprimé ma profonde reconnaissance pour m'avoir guidé dans mon travail avec bienveillance.

J'adresse mes vifs remerciements :

- A Mr S.A. TALEB BENDIAB, professeur à l'Université de Tlemcen d'avoir accepté d'être Président du Jury de cette thèse.
- A Mr A. BABA AHMED, professeur à l'Université de Tlemcen d'avoir accepté de juger mon travail.
- A Mr A . KRALLAFA , Maître de conférence à l'Université d'Oran d'avoir accepté d'examiner mon travail .

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

# SOMMAIRE

Introduction	1
CHAPITRE 1	
1. ENERGIES D'INTERACTIONS INTERMOLECULAIRES ET LEURS METHODES DE CALCULS	3
1.1 INTRODUCTION	3
1.1.1 Les interactions intermoléculaires à grandes distances	3
1.1.2 Les interactions intermoléculaires à courtes distances	4
1.2 METHODES DE CHIMIE QUANTIQUE DE CALCUL DES ENERGIES D'INTERACTIONS	4
1.2.1 Méthode de la perturbation	4
1.2.2 Méthode de la supermolécule	5
1.3 FORMULES ANALYTIQUES DU POTENTIEL INTERMOLECULAIRE	6
1.3.1 Introduction	6
1.3.2 Formes générales des formules analytiques	6
CHAPITRE 2	
2. FORMULES ANALYTIQUES DES POTENTIELS D'INTERACTIONS ENTRE DEUX MOLECULES D'EAU	9
2.1 INTRODUCTION	9
2.2 FORMULES AB INITIO	9
2.2.1 Le potentiel H F	9
2.2.2 Potentiel AFHF	11
2.2.3 Potentiel M.C.Y	12
2.2.4 Potentiel CH	13
2.2.5 Potentiel CC	15
2.2.6 Potentiel NEAAP	15
2.3 POTENTIELS EMPIRIQUES	18
2.3.1 Potentiels RWL, RWL / D, RWL / DQ	18
2.3.2 Potentiels BNS et ST2	20
2.3.3 Potentiels SPC, TIP3P, BF, TIPS2, TIP4P	22
2.4 POTENTIELS SEMI EMPIRIQUES	24
2.4.1 potentiels RWK1 et RWK2	24
2.4.2 Potentiel TLPK	27
2.4.3 Le potentiel SF	30

## CHAPITRE 3

3. ETUDE DE L'ENERGIE D'INTERACTIONS DE QUELQUE CONFIGURATIONS DU DIMERE DE L'EAU	32
3.1 INTRODUCTION	32
3.2 POTENTIEL EMPIRIQUE	39
3.3 POTENTIELS THEORIQUES	41
3.4 POTENTIELS SEMI-EMPIRIQUES	43
3.5 CONCLUSION	44
3.6 STABILITE RELATIVES DE QUATRES CONFIGURATIONS DU SYSTEME $(H_3O^+)(H_2O)_6$	45

## CHAPITRE 4

4. ETUDE DE L'INTERACTION DU DIMERE DE L'EAU EN FONCTION DE LA DISTANCE INTER-OXYGENES	79
4.1 INTRODUCTION	79
4.2 ETUDE DES COURBES DE POTENTIELS	95
4.2.1 Conclusion	97
Conclusion générale	98

## Introduction

La validité des résultats des simulations par les méthodes de Monte-Carlo et dynamique moléculaire dépend entre autres, des approximations considérées dans le calcul des énergies d'interactions intermoléculaires. En effet, outre l'approximation des paires, l'énergie d'interaction entre deux entités chimiques est calculée par une formule analytique simple. L'utilisation des calculs plus précis de chimie quantique étant actuellement impossible.

La mise au point des formules analytiques représente un travail considérable, comprenant recherches bibliographiques, travaux expérimentaux et/ou calculs théoriques. Seulement ces formules ne sont pas universelles. Elles sont souvent indiquées pour décrire une propriété macroscopique bien déterminée. Cependant, il faut être prudent quant à leur utilisation.

Les travaux de la [ref 2] enregistrent des difficultés concernant l'utilisation des potentiels d'interactions eau-eau dans les calculs de Monte-Carlo sur les hydrates protonés. La formule MCY [ref 13 ] a été utilisé dans ces calculs de simulations de Monte-Carlo sur le système  $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_6$  à 300K. L'analyse des résultats révèle qu'il existe deux types de configurations parmi les plus stables. Le premier type contient trois molécules d'eau dans la première couche de solvation. Le deuxième en y contient quatre. Ces résultats peuvent être liés à une mauvaise représentation de l'interaction entre deux molécules d'eau. Une étude comparative de quelques potentiels d'interactions [ref 13, 16, 19, 26, 27 ] entre deux molécules d'eau a été engagée.

Les travaux de cette thèse représentent une étude plus large, comprenant un nombre important de potentiels eau-eau [ref 12, 13, 16, 18, 19, 21, 22, 25, 26, 27, 35, 38, 43]. Une gamme plus large de configurations de dimère est utilisé. Nos travaux visent dans un premier lieu de rassembler les différents potentiels eau-eau. Les résultats de nos études donneront quelques éléments de choix de potentiels pour l'étude d'une propriété déterminée.

Le premier chapitre de ma thèse contient un aperçu sur les différents termes d'interactions entre deux molécules à courtes distances et à grandes distances intermoléculaires et leurs méthodes de calculs à partir des méthodes de chimie quantique et des formules analytiques.

Le deuxième chapitre est une étude bibliographique. Un nombre de 22 formules analytiques sont tirées de la littérature. Suivant leurs méthodes de mise au point, ces potentiels sont classés en trois catégories. Il s'agit de potentiels ab initio [ref 12, 13, 16, 18, 19, 21 ], potentiels empiriques [ref 22, 25, 26, 27 ] et potentiels semi-empiriques [ref 35, 38, 43 ]. On note que certains d'entre eux sont des améliorations d'autres, après quelques modifications.

Le troisième chapitre est une étude comparative entre les différents potentiels. Dans cette étude les formules analytiques sont utilisées pour calculer les énergies d'interactions d'un nombre important de configurations du dimère eau-eau. Ces configurations sont sélectionnées à partir de calculs de Monte-Carlo sur le système  $\text{H}_3\text{O}^+ (\text{H}_2\text{O})_6$ .

Le dernier paragraphe de ce chapitre est une étude comparative de la stabilité relatives de quelques configurations du système  $\text{H}_3\text{O}^+ (\text{H}_2\text{O})_6$ .

Le quatrième chapitre est une étude comparative entre courbes de potentiels. Les courbes sont obtenues en faisant varier la distance oxygène-oxygène de cinq configurations choisies.

# *Chapitre 1*

Energies d'Intractions Inter - moléculaires  
et leurs méthodes de Calculs



# 1. Energies d'interactions intermoléculaires et leurs méthodes de calculs

## 1.1 Introduction

L'interaction entre deux entités chimiques est essentiellement due à la force coulombienne, et c'est sous cet aspect qu'elle est généralement étudiée. Ceci n'exclue pas l'existence d'autres forces, telles que les forces newtonienne, électromagnétique nucléaire forte et nucléaire faible. Mais ces dernières ont une action très faible devant la force coulombienne.

L'énergie d'interaction intermoléculaire est composée de plusieurs termes, qui étaient proposés à l'origine pour expliquer des phénomènes physico-chimiques. La méthode de perturbation de calcul quantique permet de retrouver ces termes de façon cohérente.

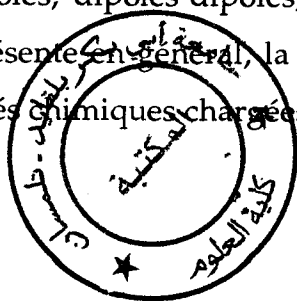
Suivant leur importance, ces termes sont séparés en deux groupes. Les termes du premier groupe sont dits à grandes distances et ceux du deuxième sont dits à courtes distances.

### 1.1.1 Les interactions à grandes distances

Elles varient comme  $R^{-n}$ , avec  $R$  la distance qui sépare les deux molécules interagissantes et  $n$  un entier positif. [Ref 1]

Les interactions à grandes distances se composent des termes suivants :

- Un terme électrostatique: qui peut être attractif ou répulsif et résulte de l'interaction entre les moments électriques permanents (charges, dipôles, quadripôles, ...). Si la distance entre les molécules interagissantes est suffisamment grande par rapport à leurs dimensions, le terme électrostatique peut être exprimé par la somme des termes charges-charges, charges-dipôles, dipôles-dipôles, ... qui s'écrivent respectivement en  $R^{-1}$ ,  $R^{-3}$  et  $R^{-5}$ . Ce terme représente en général, la plus importante partie du potentiel d'interaction entre deux entités chimiques chargées ou polaires.



- Un terme d'induction: attractif dans le cas des molécules dans leur état électronique fondamental, et résulte de l'interaction des moments permanents d'une molécule avec les moments induits par polarisation de (ou des) l'autre molécule et réciproquement. Il faudrait alors qu'au moins l'une des entités ait une polarisabilité non nulle et que l'autre soit polaire.
- Un terme de dispersion: attractif, d'origine purement quantique et résulte de la corrélation entre les fluctuations des densités électroniques des molécules interagissantes. Il est le terme prépondérant dans le cas des molécules neutres apolaires.

### **1.1.2 Les interactions à courtes distances**

Les interactions qui apparaissent à courtes distances décroissent exponentiellement avec  $R$ , la distance qui sépare les deux molécules interagissantes, et résultent du recouvrement des fonctions d'ondes qui décrivent ces molécules. A de très courtes distances, elles sont toujours répulsives, et sont dûes aux interactions entre les électrons et entre les noyaux, et à l'effet d'échange des électrons.

## **1.2 Méthodes de chimie quantique de calcul des énergies d'interactions**

Les principales méthodes quantiques de calcul des énergies d'interaction sont celles issues de la méthode de perturbation et celles qui reposent sur le principe de la supermolécule.

### **1.2.1 Méthode de la perturbation**

Cette méthode a été utilisée surtout pour la détermination des différents termes d'interactions à grandes distances, c'est à dire dans le cas où il n'y a pas recouvrement entre les orbitales moléculaires. Dans cette méthode l'hamiltonien d'interactions est considérée comme une petite perturbation du système des molécules (ou atomes) isolées. Soient  $\Psi^A$  et  $\Psi^B$  les fonctions propres des hamiltoniens  $H_A$  et  $H_B$  des molécules A et B isolées. Le système des molécules isolées (distances infinies par rapport aux dimensions des molécules) a un hamiltonien  $H$ .

$$H_{\text{isolés}} = H^A + H^B$$

Si les deux molécules sont situées à moyennes ou grandes distances l'une par rapport à l'autre, l'hamiltonien du système devient :

$$H = H^A + H^B + H'^{AB}$$

avec  $H'^{AB}$  l'hamiltonien de l'interaction intermoléculaire et représente une petite perturbation du système des molécules isolées. Comme fonction d'onde d'ordre zéro, on prend le produit  $\psi^A \psi^B$ .

Le développement de la méthode montre que l'énergie de premier ordre correspond au terme électrostatique. L'énergie du second ordre englobe deux termes. Le premier terme, obtenu à partir de l'utilisation des fonctions d'onde des états monoexcités, correspond au terme d'induction. L'utilisation des fonctions d'onde des états biexcités donne le deuxième terme et qui est le terme de dispersion.

De nombreux travaux ont montré que cette approximation est insuffisante à courtes distances. En effet à de courtes distances intermoléculaires, le recouvrement des orbitales des deux molécules interagissantes est assez important et on ne peut plus le négliger si on veut faire un calcul de précision [Ref 1 et 2]. Seulement, la prise en compte de ce recouvrement représente la difficulté théorique majeure des méthodes perturbatives. Plusieurs méthodes, dites généralisées, et qui essaient de surmonter cette difficulté ont été proposées [Ref 3, 4, 5, 6, 7, 8 et 9].

En pratique et vu leur importance, on utilise ces méthodes généralisées pour déterminer l'énergie du premier ordre, qui contient le terme de répulsion.

### 1.2.2 Méthode de la supermolécule

Cette méthode traite le système (AB) comme une seule molécule. Dans cette méthode l'énergie d'interaction  $\Delta E_{AB}$  est déterminée par la différence entre l'énergie du système (AB) et les énergies des molécules A et B isolées.

$$\Delta E_{AB} = E_{AB} - E_A - E_B$$

Ces méthodes donnent en général, l'énergie d'interaction globale. Dans le cas des méthodes qui ne prennent pas en considération les interactions de configurations telle que la méthode SCF, cette énergie ne contient pas le terme de dispersion. Cependant ces méthodes ont l'avantage d'utiliser les programmes déjà mis au point par le traitement de simples molécules et d'incorporer les échanges intermoléculaires.

### 1.3 Formules analytiques du potentiel intermoléculaire

#### 1.3.1 Introduction

Les différentes méthodes de physique statistique et autres font appel aux calculs des interactions intermoléculaires. Ces calculs sont généralement effectués des dizaines de millions de fois dans une seule exécution d'un programme de simulation. Le traitement des interactions intermoléculaires par les méthodes de chimie quantique est le plus précis qu'on connaît actuellement. Mais vu le coût que représente de tel traitement, son utilisation dans les programmes de simulation reste écartée. L'autre alternative pour le calcul de l'énergie d'interaction utilisée, sont les formules analytiques simples. Ces formules, à partir de quelques paramètres et les coordonnées des atomes des systèmes interagissants permettent d'obtenir des résultats acceptables.

#### 1.3.2 Formes générales des formules analytiques

Dans la méthode connue sous le nom de " Référence Interaction Site Model " RISM [Ref 1], le potentiel d'interaction entre deux molécules A et B est représenté par la somme des termes d'interactions entre atomes (type atome-atome).

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

avec  $r_{\alpha\nu}$ , la distance entre l'atome  $\alpha$  de la molécule A et l'atome  $\nu$  de la molécule B et  $U_{\alpha,\nu}$  un terme qui dépend des propriétés de ces atomes.

$U_{\alpha,\nu}$  peut être décomposé en quatre termes, comme précédemment, un terme électrostatique, un terme d'induction, un terme de répulsion et un terme de dispersion. Le terme de transfert de charges est généralement négligé.

\* Terme électrostatique :

Le terme électrostatique est exprimé par la formule suivante :

$$U_{el}^{(A,B)} = \sum_u^A \sum_v^B \frac{q_u^A q_v^B}{r_{uv}}$$

avec  $q_u^A$  et  $q_v^B$ , les charges effectives des atomes  $u$ ,  $v$  des molécules A et B respectivement. Les charges effectives permettent de reproduire le potentiel électrostatique calculé à partir des développements multipolaires des distributions de charges des deux molécules.

\* Terme d'induction :

Le terme d'induction est la somme des énergies de polarisation de toutes les liaisons. Il est représenté par la formule suivante :

$$U_{ind}^{(A,B)} = -\frac{1}{2} \sum_U^A \vec{E}_U^A \cdot T_U^A \vec{E}_U^A - \frac{1}{2} \sum_v^B \vec{E}_v^B \cdot T_v^B \vec{E}_v^B$$

où  $T_U^A$  est le tenseur de polarisabilité de la liaison  $u$  de la molécule A et  $\vec{E}_U^A$  le champ électrique créé par la molécule B sur la liaison  $u$  de la molécule A. Le champ électrique est calculé au niveau du centre de charges de la liaison [ref 10]. Si on représente la distribution par des charges atomiques effectives comme pour l'énergie électrostatique, on aura :

$$\vec{E}_U^A = \sum_\lambda^B q_\lambda^B \frac{\vec{r}_{\lambda u}}{r_{xu}^3}$$

$\vec{r}_{\lambda u}$  est le vecteur qui lie l'atome  $\lambda$  au centre de charge de la liaison U.

L'utilisation des formules de potentiels du type atôme-atôme est plus intéressante en raison de sa commodité dans les calculs. Pour ce faire, on décompose la polarisabilité de liaison en polarisabilités atomiques. La formule reste similaire, il suffit de remplacer le label  $u$  de la liaison par un label de l'atôme.

\* Termes de répulsion et de dispersion :

Si on néglige le terme de transfert de charges, les termes qui apparaissent à courtes distances sont les termes de répulsion et de dispersion qui se trouvent groupés dans les potentiels de Lennard-Jones et de Buckingham qui sont des potentiels empiriques très représentatifs de ces termes.

L'énergie de dispersion est représenté en général par  $C_6 / R^6$ , le paramètre  $C_6$  étant négatif. Des développements jusqu'aux termes en  $R^{-10}$  sont également utilisés. Dans la région d'équilibre ces termes en  $R^{-8}$  et  $R^{-10}$  ne sont pas négligeables et ils dépendent des orientations des systèmes interagissants. Le développement jusqu'au terme  $C_{10} / R^{10}$  surestime l'énergie de dispersion à courtes distances, d'où l'utilisation de fonctions d'amortissement « Damping Functions » [ref 11).

L'énergie de dispersion provient de l'interaction mettant en jeu les polarisabilités de liaisons. Mais pour les mêmes raisons que dans le cas de l'énergie de polarisation, la plupart des formules utilisées l'évalue comme une interaction atome-atome. Il en est de même pour l'énergie de répulsion. Ce dernier terme est généralement représenté sous deux formes  $C_{12} / R^{12}$  ou  $\exp(-bR)$ .

# *Chapitre 2*

## **Formules analytiques des potentiels d'interactions entre deux molécules d'eau**

## 2. Formules Analytiques des potentiels d'interactions entre deux molécules d'eau

### 2.1 Introduction

Les propriétés de beaucoup de systèmes simples ont été étudiées à partir des potentiels d'interactions. L'eau qui est un système très complexe jouant un rôle très important dans la chimie est un sujet très important de la dynamique moléculaire et des méthodes de simulations de mécanique statistique. Dans le but de la simulation de l'eau liquide, vapeur ou solide, une variété de formules analytiques a été proposée par différents auteurs pour le calcul de l'énergie d'interaction du dimère eau-eau. Les principales différences entre les formules sont dues à leurs méthodes d'élaboration et aux paramètres pris en considération. Ces potentiels sont classés en trois groupes. Le premier type de modèles est appelé empirique. Dans ce cas les paramètres du potentiel d'interaction sont déduits à partir de données expérimentales (longueurs de liaisons, moments dipolaires, ...).

Le second type de modèles englobe les formules ab initio. Ici les formules du potentiel d'interaction sont complètement déterminées à partir des calculs de chimie quantique. Certains paramètres peuvent être ajustés par des méthodes d'interpolations.

Le troisième type de modèles sont les modèles semi-empiriques et qui consistent en une combinaison entre les deux types de modèles précédents. En d'autres termes ils sont mis au point à partir de données ab initio et empiriques.

### 2.2 Formules ab initio

#### 2.2.1 Le potentiel H F [Ref 12]

L'un des premiers potentiels du type ab initio dit Hartree Fock a été proposé par H. Popkie, H. Kistenmacher, et E. Clementi en 1973 pour décrire l'interaction du dimère  $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ .

Pour ce faire de nombreux calculs de mécanique quantique ont été effectués sur des géométries du dimère proches de la configuration d'équilibre, en ayant des



monomères rigides. Une très grande base a été utilisée de façon à avoir des énergies à la limite Hartree Fock. Un nombre important de formes analytiques a été essayé pour représenter les potentiels d'interactions H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub>O. Le modèle à charges ponctuelles a donné les meilleurs résultats et a été alors retenu.

Ce potentiel est une somme d'énergies d'interactions entre plusieurs sites. Chaque monomère présente deux sites d'interactions situés sur les atomes d'hydrogènes portant des charges positives +q et un site d'interaction situé sur l'axe C<sub>2</sub> de la molécule à une distance δ portant une charge négative -2q (voir figure 1). Chaque énergie d'interaction est composé de deux termes, un terme électrostatique et un terme de répulsion. Le terme électrostatique est calculé entre les charges et le terme de répulsion entre les atomes.

La forme générale est:

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

avec:

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

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

i étant un site du monomère 1 et j étant un site du monomère 2.

Les valeurs des constantes en ua sont les suivantes:

$$A(O,O) = 582.277054$$

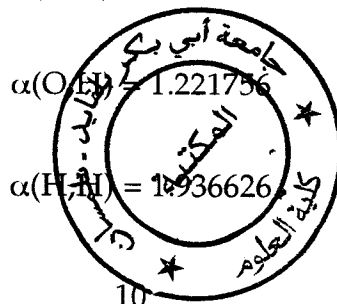
$$A(O,H) = 0.143789$$

$$A(H,H) = 5.470184$$

$$\alpha(O,O) = 2.520593$$

$$\alpha(O,H) = 1.221756$$

$$\alpha(H,H) = 1.936626$$



### 2.2.3 Potentiel M.C.Y [Ref 13]

Les calculs de mécanique quantique effectués dans le but d'établir le potentiel HF [ref 12] étaient de type SCF à la limite Hartree Fock. Ce potentiel ne prend pas alors en considération l'énergie de dispersion, puisque la méthode SCF ne tient pas compte des énergies de corrélation électronique.

Les résultats de calcul de simulation effectués avec des potentiels eau-eau incluant une énergie de dispersion [ref 14] sont en meilleur accord avec les résultats expérimentaux par rapport à ceux obtenus à partir des potentiels eau-eau au niveau SCF [ref 15]. La correction de dispersion est alors effectuée à partir de calculs perturbatifs. Matsuoka et collaborateurs ont proposé la formule nommée MCY qui tient compte de l'énergie de dispersion. Pour ce faire, ils ont effectué un nombre important de calculs d'interactions de configurations CI. Ces calculs concernaient une assez grande variété de configurations géométriques du dimère de façon à assurer une meilleure reproductibilité du potentiel MCY dans les différentes régions du potentiel.

La forme générale du potentiel MCY est la suivante :

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

Les deux premiers termes sont ceux du potentiel HF. Les quatre derniers termes sont introduits pour prendre en compte la corrélation électronique.

Ces termes attractifs ont pour formule :

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

A l'origine deux paramétrisations ont été proposés, mais celle qui a été retenue dans nos calculs et qui a été utilisé dans plusieurs calculs de simulations [ref 13] est celle qui tient compte de la corrélation électronique inter et intra moléculaire.

Les différents paramètres en ua sont les suivants :

$$A(O,O) = 1864.271482$$

$$\alpha(O;O) = 2.753110$$

$$A(O,H) = 0.662712$$

$$\alpha(O,H) = 1.299982$$

$$A(H,H) = 2.684452$$

$$\alpha(H,H) = 1.439787$$

$$q^2 = 0.565117$$

$$\delta = 0.487741$$

$$A' = 0.675342$$

$$\alpha' = 1.141494$$

#### 2.2.4 Potentiel CH [ref 16]

En 1983, et dans le but de l'obtention de meilleurs résultats que ceux obtenus à partir du potentiel MCY, Clementi & Habitz ont publié un autre potentiel nommé CH.

Dans leurs calculs, ils ont utilisé une base plus flexible que celle utilisée dans l'élaboration du potentiel MCY. En effet l'utilisation de bases flexibles permet d'avoir un meilleur moment dipolaire. On rappelle que la contribution de l'interaction dipôle-dipôle est considérable dans l'énergie d'interaction eau-eau. Ils ont aussi effectué leurs calculs de mécanique quantique sur un plus grand nombre de configurations géométriques du dimère eau-eau.

La région répulsive de la surface de potentiel est mieux représentée par rapport au potentiel MCY. Enfin les calculs effectués sont du type CI. Dans ces calculs seules les configurations électroniques monoexcitées et biexcitées ont été prises en considération. Une correction a été introduite en utilisant le procédé de Davidson [ref 17] pour introduire des contributions des configurations quadriexcitées. A la différence du potentiel MCY, le potentiel CH comporte une deuxième fonction exponentielle dans les termes hydrogène-hydrogène pour donner une meilleure représentation de la partie répulsive du potentiel eau-eau. Pour plus de stabilité numérique, les termes en exponentiel oxygène - hydrogène ont été multiplié par les distances R(O-H).

La forme générale du potentiel CH est alors :

$$\begin{aligned}
 E(CH) = & A_1 \exp(-\alpha_1 R(1,1')) + A_2 R(1,2') \exp(-\alpha_2 R(1,2')) + A_3 \exp(-\alpha_3 R(1,2')) \\
 & + A_2 R(1,3') \exp(-\alpha_2 R(1,3')) + A_3 \exp(-\alpha_3 R(1,3')) \\
 & + A_2 R(2,1') \exp(-\alpha_2 R(2,1')) + A_3 \exp(-\alpha_3 R(2,1')) \\
 & + A_2 R(3,1') \exp(-\alpha_2 R(3,1')) + A_3 \exp(-\alpha_3 R(3,1')) \\
 & + A_4 R(2,2') \exp(-\alpha_4 R(2,2')) + A_5 \exp(-\alpha_5 R(2,2')) \\
 & + A_4 R(2,3') \exp(-\alpha_4 R(2,3')) + A_5 \exp(-\alpha_5 R(2,3')) \\
 & + A_4 R(3,2') \exp(-\alpha_4 R(3,2')) + A_5 \exp(-\alpha_5 R(3,2')) \\
 & + A_4 R(3,3') \exp(-\alpha_4 R(3,3')) + A_5 \exp(-\alpha_5 R(3,3')) \\
 & + q^2 \left[ \frac{4}{R(4,4')} + \frac{1}{R(2,2')} + \frac{1}{R(2,3')} + \frac{1}{R(3,2')} + \frac{1}{R(3,3')} - \frac{2}{R(4,2')} - \frac{2}{R(4,3')} - \frac{2}{R(2,4')} - \frac{2}{R(3,4')} \right]
 \end{aligned}$$

Les paramètres relatifs à cette formule en ua sont :

i	A <sub>i</sub>	α <sub>i</sub>
1	72317.2194160261	1.8929380494
2	7.9698122580	0.5859720340
3	9363.7181063773	2.3479358551
4	1603.4183941019	1.8966096252
5	7.9520229400	0.3735220984

$$p = 0.4716363592$$

La charge q est donnée par :  $q = 0.331927 / (1-p)$  ua et la distance R(O-N) par :

$$R(O-N) = 1.107168 p \text{ ua.}$$

Le résultat de l'énergie E(CH) est exprimé en millihartree.

### 2.2.5 Potentiel CC [ref 18]

Caravetta et Clementi ont repris la méthode proposée par Colle & collaborateurs de calcul de l'énergie de corrélation pour déterminer l'énergie de dispersion entre deux molécules d'eau. Les résultats qu'ils ont obtenus sont comparables à ceux obtenus à partir d'autres procédés d'évaluation de cette énergie. Ils ont alors proposé une autre paramétrisation pour la même formule que celle du potentiel MCY. Les différents paramètres obtenus en ua sont :

$$\begin{array}{ll} A(O,O) = 724.1307 & \alpha(O,O) = 2.5156 \\ A(O,H) = 5.7051 & \alpha(O,H) = 2.0345 \\ A(H,H) = 3.3703 & \alpha(H,H) = 1.6808 \\ A'(O,H) = 0.7297 & \alpha'(O,H) = 1.3127 \\ q^2 = 0.43282 & R(O,N) = 0.47231 \end{array}$$

### 2.2.6 Potentiel NEAAP [ref 21]

La dernière formule analytique de la série des potentiels théoriques que nous avons utilisé est celle élaborée par W.A Sokalski, A.H. Louray, S.Roszak, V. Lewchenko, J. Blaidell, P.C. Hariharan, and Joyce J. Kaufman. Ce potentiel est sous la forme d'une somme des plus importants termes d'énergies qui se manifestent, lors d'une interaction H<sub>2</sub>O - H<sub>2</sub>O à courtes et grandes distances.

Ce potentiel est composé d'un terme électrostatique, un terme d'induction un terme d'échange et un terme de dispersion.

$$\Delta E = E_{EL}^{(1)} + E_{EX}^{(1)} + E_{IND} + E_{Disp}$$

Les trois premiers termes ont été déterminés à partir de la partition de l'énergie d'interaction au niveau SCF corrigé de l'erreur de superposition de bases BSSE.

Le terme électrostatique du premier ordre est divisé en deux termes; un terme à grandes distances  $E_{EL,MIP}^{(1)}$  appelé terme multipolaire et un terme à courtes distances  $E_{EL,PEN}^{(1)}$  appelé terme de pénétration.

$E_{EL,MIP}^{(1)}$  est représenté par un développement multipolaire au voisinage de chaque atome :

$$E_{EL,MIP}^{(1)} = \sum_{a \in A} \sum_{b \in B} \{ q_a q_b R_{ab}^{-1} + q_b (\vec{\mu}_a \cdot \vec{R}_{ab}) R_{ab}^{-3} - q_a (\vec{\mu}_b \cdot \vec{R}_{ab}) R_{ab}^{-3} + (\vec{\mu}_a \cdot \vec{\mu}_b) R_{ab}^{-5} + \dots$$

$q_a$ ,  $q_b$  sont les charges atomiques et  $\mu_a$ ,  $\mu_b$  les moments dipolaires de la molécule a et b respectivement et  $R_{ab}$  la distance qui les séparent.

Pour les molécules neutres, le développement multipolaire est arrêté au niveau des termes en  $R^{-4}$ , alors que pour le reste des molécules, ce développement est arrêté au niveau des termes en  $R^{-3}$ . Dans nos calculs, nous avons utilisé l'expression simple entre charges autrement dit nous nous sommes arrêtés aux termes en  $R^{-1}$ .

Le terme d'induction à son tour a été divisé en deux termes : le premier est le terme classique d'induction  $E_{IND,LE}^{(R)}$  qui se manifeste à grandes distances et un terme de transfert de charge  $E_{IND,CT}^{(R)}$  qui se manifeste à courtes distances.

$E_{IND,LE}^{(R)}$  est représenté par la formule classique:

$$E_{IND,LE}^{(R)} = -\frac{1}{2} \left[ \sum_{a \in A} \alpha_a (\vec{E}_a^{B \rightarrow A}) + \sum_{b \in B} \alpha_b (\vec{E}_b^{A \rightarrow B})^2 \right]$$

ou  $\alpha_a$  et  $\alpha_b$  sont les polarisabilités atomiques (les valeurs de  $\alpha$  se trouvent dans le tableau ci-dessous).  $\vec{E}_a^{B \rightarrow A}$  et  $\vec{E}_b^{A \rightarrow B}$  représentent les vecteurs champs électriques et sont donnés par la formule suivante:[ref 48 ]

$$\vec{E}_b^{A \rightarrow B} = \sum_{a \in A} [q_a \vec{R}_{ab} R_{ab}^{-3} + \dots$$

Ici nous nous sommes limités encore une fois au premier terme qui est le plus dominant.

Les termes de courtes distances  $E_{IND.CT}^{(R)}$ ,  $E_{EX}^{(1)}$  et  $E_{EL.PEN}^{(1)}$  sont représentés par la formule générale:

$$E = \sum_{a \in A} \sum_{b \in B} (\beta_{ab} + \gamma_{ab} + R_{ab}^{-1}) \exp(-\delta_{ab} R_{ab})$$

Les paramètres  $\beta$ ,  $\gamma$  et  $\delta$  ont été déterminés pour chaque terme et sont dressés dans le tableau suivant pour ( $R_{min} < R < R_{max}$ ):

Contact	$R_{min}$	$R_{max}$	$E_{EX}$			$E_{EL, PEN}^{(1)}$			$E_{IND.CT}^{(1)}$		
			$\beta$	$\gamma$	$\delta$	$\beta$	$\delta$	$\gamma$	$\beta$	$\gamma$	$\delta$
HH	3.50	6.40	4299.5	-18384.0	3.1398	0	0.57865	-0.03032	-2.3824	7.5162	2.0875
HO	2.38	4.77	20.127	-21.154	2.1116	-188.62	2.9791	405.48	-4.6177	6.6177	1.9578
OO	4.68	8.50	-53.847	367.11	1.6494	6829.7	2.6689	-3168.0	0	0	0

Le terme  $E_{disp}^{(2)}$  (non inclu dans la méthode SCF) a été estimé par une expression atome-atome par:

$$E_{disp}^{(2)} = - \sum_{a \in A} \sum_{b \in B} \sqrt{C_{aa} C_{bb}} R_{ab}^{-6}$$

Les paramètres C sont déterminés à partir des données théoriques pour des énergies de dispersion de plusieurs molécules (ref 45, 46, 47] et se trouvent dans le tableau suivant:

Elément	H	O
$\alpha_i$	0.804	0.456
Caa	1.958 <sup>a</sup>	11.316 <sup>b</sup>

a : valeurs prises de la ref 45

b : valeurs prises de la ref 46

### 2.3 Potentiels Empiriques

#### 2.3.1 Potentiels RWL, RWL / D, RWL / DQ

Entre 1949 et 1951 Rowlinson [ref 22] a publié trois formules analytiques du potentiel d'interaction entre deux molécules d'eau.

Ces formules ont un terme commun qui est le terme de Lennard Jones calculé entre le centre de charges des deux molécules. La différence entre ces trois formules réside au niveau de l'expression de l'énergie électrostatique. Dans le premier potentiel désigné par RWL / D, cette énergie comporte des termes d'interaction dipôle-dipôle. Des termes dipôle-quadripôle sont aussi utilisés pour exprimer l'énergie électrostatique dans le deuxième potentiel nommé RWL / DQ. Les différents développements multipolaires sont déterminés au niveau des centres de charges. L'énergie électrostatique du troisième potentiel RWL est calculée par des termes d'interactions entre les charges. Chaque molécule contient quatre charges (deux positives et deux négatives) placées aux sommets d'un tétraèdre déformé. Les deux charges positives sont situées au niveau des atomes d'hydrogène [voir fig. 2].



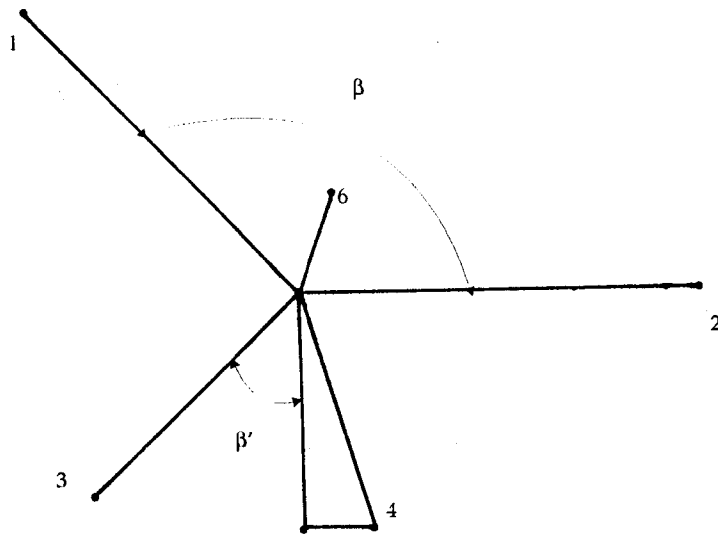


Figure HF

Les trois formules sont :

$$RWL / D = LJ(6,6') + DIP(6,6')$$

$$RWL / DQ = LJ(6,6') + DIP(6,6') + DQ(6,6')$$

$$RWL = LJ(6,6') + \sum_{i=1}^4 \sum_{j=1}^4 C(i,j)$$

$$\text{avec } LJ(6,6') = 4\epsilon [ (J/r_{(6,6')})^{12} - (\sigma/r_{(6,6')})^6 ]$$

$$\begin{aligned} DIP(6,6') &= 3\mu^2 / R_{(6,6')}^5 (Q_C \cdot R_{(6,6')}) (Q_{C'} \cdot R_{(6,6')}) - \mu^2 / R_{(6,6')}^3 Q_C - Q_{C'} \\ &= \mu^2 / R_{(6,6')}^3 (2 \cos\theta_6 \cos\theta_{6'} - \sin\theta_6 \sin\theta_{6'} \cos\phi) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} DQ(A,B) &= \frac{15\mu Q}{2R_{AB}^7} [(a_A \cdot R_{AB})(b_B \cdot R_{AB})^2 - (a_B \cdot R_{AB})(b_A \cdot R_{AB})^2] \\ &\quad - \frac{3\mu Q}{2R_{AB}^5} [(a_A \cdot R_{AB}) - (a_B \cdot R_{AB}) + 2(a_A \cdot b_B)(b_B \cdot R_{AB}) \\ &\quad - 2(a_B \cdot b_A)(b_A \cdot R_{AB})] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{-3 \mu Q}{2R^4} [\cos \theta_A - \cos \theta_B + \sin \theta_A \sin \theta_B \sin \theta (\sin 2 \psi_A + \sin 2 \psi_B) \\
&\quad + \cos^2 \psi_A (2 \cos \theta_A \sin \theta_A \sin \theta_B \cos \phi + 3 \sin^2 \theta_A \cos \theta_B) \\
&\quad - \cos^2 \psi_B (2 \cos \theta_B \sin \theta_A \sin \theta_B \cos \phi + 3 \sin^2 \theta_B \cos \theta_A)]
\end{aligned}$$

$$C(i, j) = \frac{q_i q_j}{r_{ij}}$$

Les paramètres déduits empiriquement de ces formules sont :

$$\text{RWL / D : } \quad \varepsilon = 0.76 \text{ Kcal / mole} \quad \sigma = 2.648 \text{ \AA} \quad \mu = 1.8242 \text{ D}$$

$$Q = 0$$

$$\text{RWL / DQ : } \quad \varepsilon = 0.707 \text{ Kcal / mole} \quad \sigma = 2.725 \text{ \AA} \quad \mu = 1.8367 \text{ D}$$

$$Q = 1.8185 \text{ B}$$

$$\text{RWL : } \quad l = 0.96 \text{ \AA} \quad \beta = 105 \text{ \AA} \quad l' = 0.2539 \text{ \AA} \quad \beta' = 108 \text{ \AA}$$

$$\sigma = 0.2922 \text{ \AA} \quad Q = 0.3278 \quad \varepsilon = 0.707 \text{ Kcal / mole}$$

$$\sigma = 2.725 \text{ \AA}$$

L'étude bibliographique nous a révélé que les deux premiers potentiels n'ont pas été utilisés alors que le troisième a servi dans la simulation de l'eau à l'état liquide [ref 23, 24]. La modification de ce dernier a donné lieu à d'autres formules de potentiels analytiques. Il reste que ces trois formules n'ont pas été utilisées dans nos calculs.

### 2.3.2 Potentiels BNS et ST2

Dans le but d'améliorer les résultats de simulations de l'eau liquide deux autres formules analytiques du potentiel intermoléculaire ont été proposées.

Ces formules sont désignées par BNS [ref 25] et ST2 [ref 26]. Ces potentiels sont composés de deux termes. Le premier est un terme de Lennard Jones calculé entre les atomes d'oxygène. Le deuxième est le terme électrostatique modulé par une fonction S.

La forme générale de ces deux formules est :

$$V(1,2) = V_{LJ}(r_{12}) + S(r_{12}) V_{el}(1,2)$$

avec  $r_{12}$  la distance entre les oxygènes du dimère

$$V_{LJ}(r) = 4 \varepsilon [(\sigma / r)^{12} - (\sigma / r)^6]$$

$$V_{el}(1,2) = \frac{q^2 \sum_{\alpha, \beta=1}^4 (-1)^{\alpha + \beta}}{d_{\alpha\beta}(1,2)}$$

$d_{\alpha,\beta}(1,2)$  est la distance entre la charge  $\alpha$  de la molécule 1 et la charge  $\beta$  de la molécule 2

La fonction  $S$  varie entre 0, à de petites distances, et 1, à de grandes distances

$$S(r_{12}) = 0 \text{ si } (0 \leq r_{12} < R_L)$$

$$S(r_{12}) = \frac{(r_{12} - R_L)^2 (3R_u - R_L - 2r_{12})}{(R_u - R_L)^2} \text{ si } (R_L \leq r_{12} \leq R_U)$$

Les paramètres pour chaque formule sont :

$$\text{BNS : } \varepsilon = 7,6472 \cdot 10^{-2} \text{ Kcal / mole}$$

$$\sigma = 2,82 \text{ \AA}$$

$$q = 0,195622$$

$$R_L = 2,0379 \text{ \AA}$$

$$R_U = 3,1877 \text{ \AA}$$

$$\text{ST2 : } \varepsilon = 7,575 \cdot 10^{-2} \text{ Kcal / mole}$$

$$\sigma = 3,10 \text{ \AA}$$

$$q = 0,2357$$

$$R_L = 2,0116 \text{ \AA}$$

$$R_U = 3,1287 \text{ \AA}$$

Nous remarquons que ces deux formules ont des formes similaires à celle de RWL, avec une différence au niveau du terme électrostatique. En effet la fonction d'amortissement  $S$  n'est pas utilisée dans le potentiel RWL. Cette fonction  $S$  permet d'améliorer les valeurs de l'énergie électrostatique pour les distances  $r_{12} \leq R_U$ .

L'autre différence entre le potentiel RWL et les potentiels BNS et ST2 réside au niveau de la géométrie du monomère. Dans les derniers potentiels les charges sont placées aux sommets d'un tétraèdre avec l'angle  $\beta = \beta' = 109^\circ 28'$ .

### 2.3.3 Potentiels SPC, TIP3P, BF, TIPS2, TIP4P [ref 27]

Un autre type de potentiels empiriques eau - eau a été utilisé dans notre travail. Ces potentiels sont aussi composés d'un terme de Lennard Jones calculé entre les atomes d'oxygènes. L'autre terme est le terme électrostatique calculé entre les différentes charges. A l'origine Jorgensen et ses collaborateurs ont publié le potentiel TIPS [ref 28] dit aussi modèle à 3 sites. Dans ce modèle deux charges positives sont placées sur les atomes d'hydrogène et une charge négative est placée sur l'atome d'oxygène telle que  $q_o = -2 q_H$ . Les paramètres de ce potentiel ont été choisis de façon à donner des résultats structuraux et énergétiques convenables pour l'eau et les alcools à l'état gazeux et l'eau liquide. Berendsen et collaborateurs ont utilisé le même modèle en optimisant les paramètres principalement pour l'eau liquide [ref 29]. Le potentiel obtenu a été nommé SPC. Toujours dans le but d'améliorer les résultats pour l'eau liquide une autre paramétrisation a été essayée pour le même modèle. Le potentiel

obtenu est nommé TIP3P. Les résultats obtenus étant toujours insuffisants [ref 27] un autre modèle a été introduit. Ce modèle est dit à 4 sites d'interactions. Dans ce cas la charge négative n'est plus placée sur l'atome d'oxygène mais sur un point N de l'axe C2 de la molécule comme le montre la Figure 1. Deux jeux de paramètres ont été proposés pour ce modèle. Les potentiels obtenus sont nommés TIPS 2 et TIP4P. Cette forme de potentiels a été proposée en premier par Bernal et Fowler (BF) [ref 30]. La forme générale de tous ces potentiels est donnée par la formule :

$$E_{mn} = \sum_i^m \sum_j^n \frac{q_i q_j e^2}{r_{ij}} + \frac{A}{r_{00}^{12}} - \frac{C}{r_{00}^6}$$

avec i un point de monomère m et j un point du monomère n

Les paramètres des potentiels (SPC, TIP3P, BF, TIPS2 et TIP4P) et de leurs géométries de monomères sont dressés dans le tableau suivant :

	SPC	TIP3P	BF	TIPS 2	TIP4P
r(OH), Å	1,0	0,9572	0,96	0,9572	0,9572
HOH, deg	109,49	104,59	105,7	104,52	104,52
$A \times 10^{-3}$ , Kcal Å <sup>12</sup> /mole	629,4	588,0	560,4	695,0	600,0
C, Kcal Å <sup>6</sup> /mole	625,5	595,0	837,0	600,0	610,0
q(O), e	0,82	0,834	0,0	0,0	0,0
q(H), e	0,41	0,417	0,49	0,535	0,52
q(N), e	0,0	0,0	- 0,98	- 1,07	1,04
r((O-N), Å)	0,0	0,0	0,15	0,15	0,15

Il est important de signaler que l'augmentation du nombre des sites d'interaction d'un potentiel est très pénalisant en temps de calcul dans une simulation Monte Carlo. Le temps de calcul d'une telle simulation, dû à l'utilisation d'un potentiel à 5 sites tel que ST2, est supérieur à celui dû à l'utilisation d'un potentiel à 3 ou 4 sites d'environ 35%.

## 2.4 Potentiels Semi empiriques

### 2.4.1 potentiels RWK1 et RWK2 [ref 35]

Watts partant du modèle semi empirique (formule \*) proposé par Scoles et collaborateur [ref 31], a proposé un potentiel analytique semi empirique pour la description de l'interaction entre deux molécules d'eau. Ce potentiel est du type atome - atome. Il comporte donc une interaction oxygène - oxygène, une interaction hydrogène - hydrogène, et une interaction hydrogène - oxygène.

$$E(r) = E_{HF}(r) - S(r) \sum_{n \geq 0} \frac{C_{2n+6}}{r^{2n+6}} \quad (*)$$

avec  $E_{HF}(r)$  le terme Hartree Fock.

$C_6, C_8 \dots$  les coefficients décrivant le terme de la dispersion à grandes distances.

$S(r)$  est la fonction de Switch exprimé par la forme universelle suivante :

$$S(r) = \begin{cases} \exp[-(r_s/r - 1)^2] & r \leq r_s \\ 1 & r > r_s \end{cases}$$

$r_s$  est la distance en dessous de laquelle la fonction de Switch agit et elle est donné par :

$$r_s = 2,29 (C_8 / C_6)^{1/2}$$

L'énergie de l'interaction oxygène -oxygène est représenté par la formule :

$$E_{00}(r) = A_{00} \exp(-\alpha_{00}r) - S(r) \left( \frac{C_6}{r^6} + \frac{C_8}{r^8} + \frac{C_{10}}{r^{10}} \right) + \frac{4Q^2}{r}$$

Le coefficient  $Q^2$  est le carré de la charge  $q$  obtenue à partir du moment dipolaire de la molécule d'eau prise isolée et à l'état d'équilibre.  $C_6$  a été pris des travaux de Zeiss et Meath [ref 32 ] et  $C_8$  et  $C_{10}$  à partir des résultats de Thakkar [ref 33 ] et sont déterminés à partir des formules :

$$\frac{C_8}{C_6} = 4,2A^{\circ}, C_{10} = \frac{49 C_8^2}{40 C_6}$$

Les deux coefficients  $A_{00}$  et  $\alpha_{00}$  décrivant la répulsion ont été déterminés empiriquement et sont reportés dans le tableau (A).

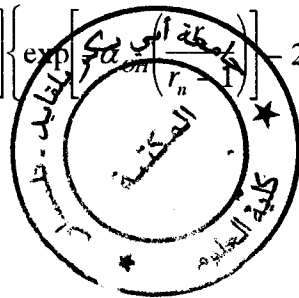
L'interaction hydrogène-hydrogène est représentée par la formule totalement répulsive suivante:

$$E_{HH}(r) = A_{HH} \exp(-\alpha_{HH}.r) + Q^2/r$$

Le coefficient  $Q^2$  du terme électrostatique est le même que celui du potentiel d'interaction oxygène-oxygène. Le coefficient  $\alpha_{HH}$  a été déterminé à partir de calculs de chimie quantique (Hartree Fock) et d'autres données expérimentales pour l'interaction entre deux molécules d'hydrogène. En effet, on considère que la répulsion hydrogène-hydrogène dans le cas de deux molécules d'eau est de même allure que dans le cas de deux molécules d'hydrogène. Le coefficient  $A_{HH}$  est déterminé d'une façon empirique.

La formule représentative du potentiel d'interaction oxygène-hydrogène est :

$$E_{OH}(r) = A_{OH} \exp \left[ -\alpha_{OH} \left( \frac{r}{r_n - 1} \right) \right] \left\{ \exp \left[ \frac{\alpha_{OH} r}{r_n - 1} \right] - 2 \right\} - \frac{Q^2}{r}$$



Ce potentiel est composé du terme électrostatique avec le coefficient  $Q^2$  et du potentiel de Morse.

Le paramètre  $r_N$  est choisi de façon que le minimum de la fonction de Morse soit en bon accord avec la distance entre l'hydrogène et l'oxygène dans l'eau à l'état solide (l'hydrogène et l'oxygène appartenant à deux molécules différentes).  $r_N$  a pour valeur  $1.75 \text{ \AA}$ . Les deux paramètres qui restent  $A_{OH}$  et  $\alpha_{OH}$  sont déterminés d'une façon empirique

Les paramètres  $A_{OO}$ ,  $A_{OH}$ ,  $A_{HH}$ ,  $\alpha_{OO}$  et  $\alpha_{OH}$  ont été déterminés d'une façon empirique [ref 34] de manière à obtenir une bonne prédiction de l'énergie d'interaction de l'eau à l'état solide.

Les différents paramètres sont reportés dans le tableau (A).

En 1982 REIMERS, WATTS et KLEIN [ref 35] ont déterminé un nouveau potentiel intermoléculaire semi empirique RWK1 à partir du modèle de Watts en introduisant un déplacement  $\delta$  de la charge de l'oxygène sur un point N qui se trouve sur l'axe de symétrie  $C_2$  de la molécule d'eau comme le montre la figure 1.

Les valeurs de  $q$  et  $\delta$  ont été choisi de façon à mieux reproduire les moments dipolaires et quadripolaires de la molécule d'eau isolée.

Ce potentiel est donné par la formule suivante :

$$E = \sum_{i=2}^4 \sum_{j=2}^4 C(i,j) + D1(1,1') + ER(1,1') + ER(2,2') + ER(2,3') + ER(3,2') + ER(3,3') + M(1,2') + M(1,3') + M(2,1') + M(3,1')$$

Ce potentiel comporte un terme  $C(i,j)$  représentant les interactions électrostatiques, des termes en  $ER(i,j)$  représentant les répulsions exponentiels hydrogène-hydrogène et oxygène-oxygène des termes en  $M(i,j)$  représentant le terme de Morse entre l'oxygène et les atomes d'hydrogènes, et enfin  $D1(1,1')$  représentant la dispersion entre les atomes d'oxygène et qui est un terme important comme il a été mentionné dans les modèles théoriques. Les différents termes et coefficients de ce potentiel sont reportés dans les tableaux (A) et (B) respectivement.



Plus tard REIMERS, WATTS et KLEIN ont essayé d'améliorer leur potentiel en élaborant une nouvelle formule. Ce nouveau potentiel dénoté RWK<sub>2</sub> comporte les mêmes termes que le potentiel RWK<sub>1</sub>, mais avec un terme de la dispersion D2(1,1') introduit par Scoles et collaborateurs [ref 36], différent de D1 et en utilisant les coefficients C<sub>6</sub>, C<sub>8</sub> et C<sub>10</sub> reportés par Meath dans la [ref 37]. L'objectif de ce potentiel est à partir d'une meilleure description de la distribution de la charge donner une bonne représentation des interactions à grandes distances.

Les sept coefficients A<sub>00</sub>, A<sub>0H</sub>, A<sub>HH</sub>, α<sub>00</sub>, α<sub>HH</sub>, α<sub>0H</sub> et R<sub>MIN</sub> relevant des termes de la répulsion et de Morse ont été ajustés en essayant d'approcher le second coefficient de Viriel de la vapeur d'eau ainsi que d'autres propriétés physiques.

#### 2.4.2 Potentiel TLPK [ref 43]

En 1985 T.P. Lybrand et P.A. Kollman, après avoir examiné le potentiel RWK2 et ses résultats sur les propriétés physiques de l'eau, ont décidé de modifier ce potentiel en un autre que nous désignons par TLPK et qu'on peut décomposer en deux parties. La première partie E<sub>1</sub> est la même que le potentiel RWK2.

$$E_1 = \sum_{i=2}^4 \sum_{j=2}^4 C(i, j) + D2(1,1') + ER(1,1') + ER(2,2') + E(2,3') + ER(3,2') + ER(3,3') \\ + M(1,2') + M(1,3') + M(2,1') + M(3,1')$$

La géométrie de la molécule d'eau est identique à celle de RWK2.

Les coefficients C<sub>6</sub>, C<sub>8</sub> et C<sub>10</sub> sont aussi conservés, alors que les autres coefficients des termes de la répulsion et de Morse ont été ajustés et sont reportés dans le tableau B.

Le second terme E<sub>2</sub> est un terme d'énergie de polarisation et qui est représenté par la formule classique suivante :

$$E_2 = -\frac{1}{2} \sum_j \alpha_j [E_j \cdot E_j]$$

avec : E<sub>j</sub> le champ électrique au point j et il est donné par la formule suivante:

Plus tard REIMERS, WATTS et KLEIN ont essayé d'améliorer leur potentiel en élaborant une nouvelle formule. Ce nouveau potentiel dénoté RWK2 comporte les mêmes termes que le potentiel RWK1, mais avec un terme de la dispersion D2(1,1') introduit par Scoles et collaborateurs [ref 36], différent de D1 et en utilisant les coefficients  $C_6$ ,  $C_8$  et  $C_{10}$  reportés par Meath dans la [ref 37]. L'objectif de ce potentiel est à partir d'une meilleure description de la distribution de la charge donner une bonne représentation des interactions à grandes distances.

Les sept coefficients  $A_{00}$ ,  $A_{OH}$ ,  $A_{HH}$ ,  $\alpha_{00}$ ,  $\alpha_{HH}$ ,  $\alpha_{OH}$  et  $R_{\text{MIN}}$  relevant des termes de la répulsion et de Morse ont été ajustés en essayant d'approcher le second coefficient de Viriel de la vapeur d'eau ainsi que d'autres propriétés physiques.

#### 2.4.2 Potentiel TLPK [ref 43]

En 1985 T.P. Lybrand et P.A. Kollman, après avoir examiné le potentiel RWK2 et ses résultats sur les propriétés physiques de l'eau, ont décidé de modifier ce potentiel en un autre que nous désignons par TLPK et qu'on peut décomposer en deux parties. La première partie  $E_1$  est la même que le potentiel RWK2.

$$E_1 = \sum_{i=2}^4 \sum_{j=2}^{4'} C(i, j) + D2(1,1') + ER(1,1') + ER(2,2') + E(2,3') + ER(3,2') + ER(3,3') \\ + M(1,2') + M(1,3') + M(2,1') + M(3,1')$$

La géométrie de la molécule d'eau est identique à celle de RWK2.

Les coefficients  $C_6$ ,  $C_8$  et  $C_{10}$  sont aussi conservés, alors que les autres coefficients des termes de la répulsion et de Morse ont été ajustés et sont reportés dans le tableau B.

Le second terme  $E_2$  est un terme d'énergie de polarisation et qui est représenté par la formule classique suivante :

$$E_2 = -\frac{1}{2} \sum_j \alpha_j [E_j \cdot E_j]$$

avec :  $E_j$  le champ électrique au point  $j$  et il est donné par la formule suivante:

$$E_j = \sum_{i \neq j} \frac{q_i r_{ij}}{r_{ij}^3} + \sum \frac{\mu_i r_{ij}}{r_{ij}^5} r_{ij}$$

où  $q_i$  est la charge sur l'atome  $i$  et  $\mu_i$  le dipôle induit sur cette atome  $i$ .

$\alpha_j$  est la polarisabilité sur l'atome  $j$ .

**Tableau A**

Terme	Formule	
Coulombien	$C(i,j)$	$(q_i q_j) / r_{ij}$
Exponentiel répulsion	$ER(i,j)$	$A(i,j) \exp(-r_{ij} \alpha_{ij})$
Exponentiel attraction	$EA(i,j)$	$-A'_{ij} \exp(-r_{ij} \alpha'_{ij})$
Morse	$M(i,j)$	$A_{ij} \exp[-\alpha_{ij} (R_{ij} - R_{\min})] \exp$ $[-\alpha_{ij} (R_{ij} - R_{\min}) - 2]$
Terme de dispersion	$DSW1$	si $R_{ij} \geq R_{sw}$ $\exp\left[-\left(\frac{R_{sw}}{R_{ij} - 1}\right)^2\right]$ si $R_{ij} \leq R_{sw}$
	$D1(i,j)$	$-DSW1 \left( \frac{C_6}{R_{ij}^6} + \frac{C_8}{R_{ij}^8} + \frac{C_{10}}{R_{ij}^{10}} \right)$
	$R_{sc}$	$R_{ij} \times 0.94834673$
	$R_{AU}$	$R_{sc} / 0.529177$ (Au)
	$F$	$-R_{Au}^{2.326} \exp(-R_{Au})$
	$g_n$	$1 - \exp\left(-\frac{2.1}{n R_{ij}} - 0.109 n^{-\frac{1}{2}} R_{ij}^2\right)$
	$D2(i,j)$	$-F \left[ C_6 \left(\frac{g_6}{R_{sc}}\right)^6 + C_8 \left(\frac{g_8}{R_{sc}}\right)^8 + 1.5 C_{10} \left(\frac{g_{10}}{R_{sc}}\right)^{10} \right]$

Tableau B

Paramètre	Watts	RWK1	RWK2	TLPK	Unités
$l$	0.96	0.9572	0.9572	0.9572	$A^\circ$
$\beta$	104.5	104.5	104.5	105.2	degré
$\delta$	0	0.26	0.26	0.26	$A^\circ$
$q$	0.32946	0.60	0.60	-	e
$A_{oo}$	1592020	2500000	3204920	4050000	Kcal/mole
$A_{oH}$	2.064	2.0	2.07359	1.30000	Kcal/mole
$A_{HH}$	306.933	306.933	631.918	631.918	Kcal/mole
$\alpha_{oo}$	4.83	4.83	4.97019	4.97019	$A^{-1}$
$\alpha_{oH}$	5.00	5.00	7.36154	7.36154	$A^{-1}$
$\alpha_{HH}$	3.3392	3.3392	3.28059	3.28059	$A^{-1}$
$R_{Min}$	1.75	1.75	1.63781	1.63781	A
$C_6$	625.45	625.45	625.45	625.45	Kcal/mole $A^6$
$C_8$	2626.79	2626.79	3390	3390	Kcal/mole $A^8$
$C_{10}$	17947.5	11620	21200	21200	Kcal/mole $A^{10}$
$R_{sw}$	4.693	4.693	-	-	$A^\circ$

### 2.4.3 Le potentiel SF [ref 38]

Serafin Fraga a publié en 1982 une formule analytique simple pour l'étude des associations de molécules. Il s'agit particulièrement de molécules organiques. Cette formule est du type atome-atome. L'énergie d'interaction  $\Delta E$  entre deux molécules A et B est donnée par :

$$\Delta E = \sum \sum \Delta E_{ab}$$

avec a: atome de la molécule A

b: atome de la molécule B

$\Delta E_{ab}$  est donnée par la formule :

$$\begin{aligned} \Delta E_{ab} = & 0.13894168 \times 10^4 \frac{Q_a Q_b}{R_{ab}} - 0.69470838 \times 10^3 \frac{(f_a \alpha_a Q_a^2 + f_b \alpha_b Q_b^2)}{R_{ab}^4} \\ & - 0.15160732 \times 10^4 \frac{f_a f_b \alpha_a \alpha_b}{\left[ \left( \frac{f_a \alpha_a}{n_a} \right)^2 + \left( \frac{f_b \alpha_b}{n_b} \right)^2 \right]^{1/2}} R_{ab}^6 \\ & + 4.184 \frac{C_a^{(12)} C_b^{(12)}}{R_{ab}^{12}} \end{aligned}$$

$\Delta E_{ab}$  est composé d'un terme électrostatique, d'un terme d'induction, d'un terme de dispersion et d'un terme de répulsion. Pour les charges Q, on utilise des valeurs moyennes déterminées à partir des valeurs publiées par Clémenti et ses collaborateurs [ref 39]. Les valeurs des polarisabilités utilisées sont déterminées par interpolation à partir des polarisabilités des atomes et de leurs ions. Le nombre effectif d'électrons n est déterminé par la formule :

$$n = Z - Q$$

avec Z la charge nucléaire de l'atome considéré.

Les coefficients  $F$  ont été introduit pour donner plus de souplesse au potentiel d'interaction. Des valeurs ont été optimisées pour chaque type d'atomes. En même temps, il a été déterminé le coefficient  $C_{ab}^{(12)}$  pour chaque interaction entre deux types d'atomes  $a$  et  $b$ . Par la suite, ces coefficients ont été mis sous la forme d'un produit de deux coefficients  $C_a^{(12)}$  et  $C_b^{(12)}$ . Une procédure empirique a été suivi pour la détermination des différents coefficients  $C_{12}$  [ref 38]. Les valeurs des différents coefficients sont dressées dans le tableau C.

Dans nos calculs, nous avons utilisé la géométrie expérimentale pour représenter la molécule d'eau. Nous donnerons plus de détails pour le choix de la géométrie et des valeurs de  $f$  dans la partie calcul.

**Tableau C**

$Q_H$	0.311 e
$Q_O$	-0.622 e
$\alpha_H$	$0.32 (A^0)^3$
$\alpha_O$	$1.65 (A^0)^3$
$C_O^{12}$	$548 \text{ Kcal}^{1/2} (A^0)^6$
$C_H^{12}$	$5.47 \text{ Kcal}^{1/2} (A^0)^6$
$f_O$	0.21
$f_H$	0.35

# *Chapitre 3*

**Etudes de l'énergie d'interaction de quelque  
configurations du dimère de l'eau**

### 3. Etude de l'énergie d'interactions de quelque configurations du dimère de l'eau

#### 3.1 Introduction

L'étude de la première courbe de solvation de l'ion  $\text{H}_3\text{O}^+$  dans le système  $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_6$  [ref 2] faite à partir de calculs de Monte Carlo a révélé l'existence de trois ou quatre molécules d'eau dans cette couche pour les configurations les plus stables. Avoir quatre molécules d'eau dans la première couche de solvation est un résultat peu attendu et on s'attendait à ce qu'une telle configuration ait une énergie nettement supérieure à celles des configurations ayant trois molécules d'eau dans la première couche de solvation. Une autre étude a été faite [ref 2] à partir des résultats de calculs de Monte Carlo sur les systèmes  $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ . Cette étude consiste à déterminer le nombre de molécules dans la première couche de solvation en fonction du nombre de molécules d'eau dans le système. Il a été remarqué que tant que  $n$  augmente le nombre de molécules d'eau de la première couche de solvation augmente aussi, alors qu'on s'attendait que cette couche soit saturée à trois molécules d'eau. Pour s'assurer de ces résultats, il fallait revenir sur les différentes approximations faites lors d'un calcul de Monte Carlo. Les principales approximations interviennent à différents niveaux de ce type de calculs. La première et qui ne semble pas introduire des erreurs majeures est de figer la géométrie des monomères. Cette approximation sert à ne pas refaire les calculs d'énergie des monomères. La variation de l'énergie du système due au changement de configuration du super système sera alors égale à la variation de l'énergie d'interaction. Il suffit alors de déterminer l'interaction d'une configuration donnée.

Théoriquement cette énergie est donnée par la formule :

$$E_{\text{int}}(S) = \sum_{i < j}^N E_{\text{int}}^{(2)}(R_i, R_j) + \sum_{i < j < k}^N E_{\text{int}}^{(3)}(R_i, R_j, R_k) + \dots + E_{\text{int}}^{(N)}(R_1, R_2, \dots, R_N)$$

avec  $R_i$  les monomères composant le super système (S).

$E_{\text{int}}^{(2)}$ : l'énergie d'interaction entre deux monomères.



$E_{\text{int}}^{(3)}; \dots E_{\text{int}}^{(N)}$  : les effets à multicorps.

L'autre approximation souvent utilisée consiste à se limiter au premier terme ( $E_{\text{int}}^{(2)}$ ). Les effets à multicorps sont alors négligés. On appelle cette approximation "approximation des paires".

Cette dernière a été longuement reprise dans les travaux de la [ref 2] principalement en introduisant les effets à trois corps. D'autres études ont été menées par la suite dans le laboratoire de chimie théorique de Strasbourg [ref 40]. On note que l'introduction des effets à trois corps donne aux configurations ayant quatre molécules d'eau dans la première couche de solvation, une énergie plus élevée que celle des configurations ayant trois molécules d'eau dans la première couche de solvation.

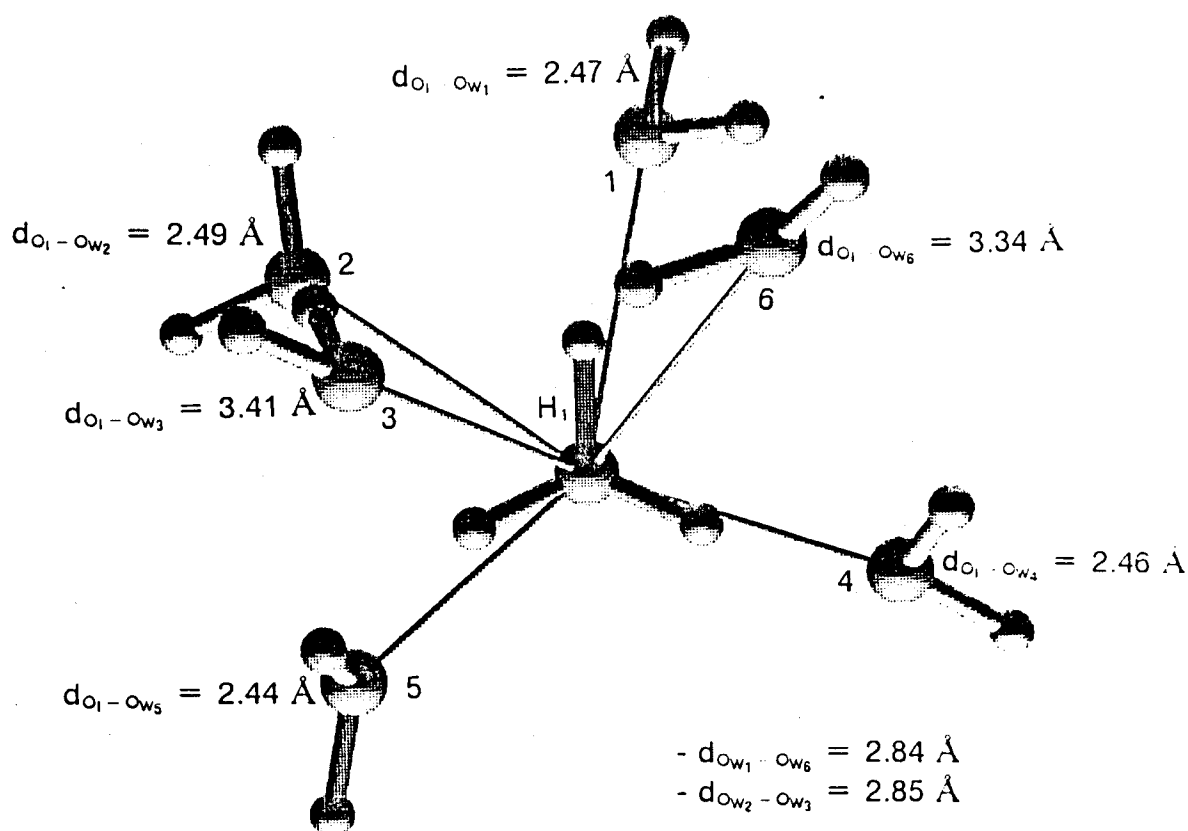
La troisième approximation réside au niveau de l'utilisation de formules analytiques pour l'évaluation de l'énergie d'interaction. L'utilisation de calculs plus élaborés pour cette évaluation reste très coûteuse. Ceci est dû au nombre très important de configurations générés dans un calcul de Monte Carlo. Pour les systèmes  $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_n$  deux types de formules analytiques ont été utilisés. La première permet d'évaluer l'interaction entre  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $(\text{H}_2\text{O})$ . Elle est nommée EK et elle a été développée au laboratoire de chimie théorique de Strasbourg [ref 41]. La deuxième est utilisée pour évaluer l'énergie d'interaction entre deux molécules d'eau; c'est la formule MCY [ref13]. Ce dernier point a été légèrement repris dans les travaux de la [ref 2]. Les calculs de Monte Carlo cités auparavant ont été effectués à 300k pour deux géométries différentes de l'ion  $\text{H}_3\text{O}^+$ , l'une est plane et l'autre est légèrement pyramidale. Les mêmes résultats sont obtenus pour les deux cas. Pour faire les études de vérification, deux configurations sont prises parmi les plus stables pour chaque cas. Dans le cas où l'ion a une géométrie plane, ces configurations sont notées PL(3+3) et PL(4+2). Dans l'autre cas, ces configurations sont notées PYR(3+3) et PYR(4+2). La notation entre parenthèse (i+j) signifie qu'on a i molécules d'eau dans la première couche de solvation et j molécules d'eau dans les couches supérieures.

Les travaux effectués sur l'évaluation de l'énergie d'interaction entre deux molécules d'eau sont de deux types. Le premier repose sur les calculs SCF. Ces calculs ab initio ont été effectués avec une base double zéta, plus une fonction de

polarisation (DZP) et la géométrie expérimentale de la molécule d'eau ( $R_{OH}=0.9572 \text{ \AA}$ ,  $\text{HOH} = 104.52^\circ$ ). A ce niveau l'énergie de dispersion n'est pas prise en compte. Elle a été introduite par un développement RW proposé dans la ref [45]. Ce développement est basé sur une approche de mécanique quantique du calcul de l'énergie d'interaction. Les coefficients sont obtenus à partir de calculs abinitio de mécanique quantique, par la méthode de perturbation et un développement multipolaire jusqu'à  $R^{-10}$ . Une fonction semi empirique d'amortissement a été introduite pour lever la surestimation de l'énergie de dispersion due au développement multipolaire. Des bases étendues sont également utilisées pour faire une bonne description des termes d'ordre élevé de la perturbation. De plusieurs options, suivies dans ces calculs, l'option  $\text{RW6}_{\text{TDCHF}}$  donnait les résultats les plus raisonnables. Le 6 de ce terme signifie qu'on s'est limité en  $R^{-6}$  dans le développement RW. TDCHF signifie que les paramètres sont issus de l'approche TDCHF (Time Depending Coupled Hartree Fock). L'énergie d'interaction calculée des termes  $E_{ww}^{\text{SCF}}$  et RW6 a été prise comme référence pour comparer les résultats obtenus à partir de formules analytiques. Ces derniers calculs représentent l'autre partie de ces études. Ces études consistent principalement à comparer un certain nombre de formules analytiques. Il s'agit des fonctions SPC [ref 27], TIPS2 [ref 27], TIP3P [ref 27], TIP4P [ref 27], BF [ref 27], ST2 [ref 26], MCY [ref 13], CH [ref 16], AFHF [ref 19]. La conclusion principale déduite de ces travaux est qu'il faut être très attentif quant à l'utilisation de ces formules analytiques. Ces études étant incomplètes nous nous sommes proposés d'étendre ses études à d'autres formules analytiques.

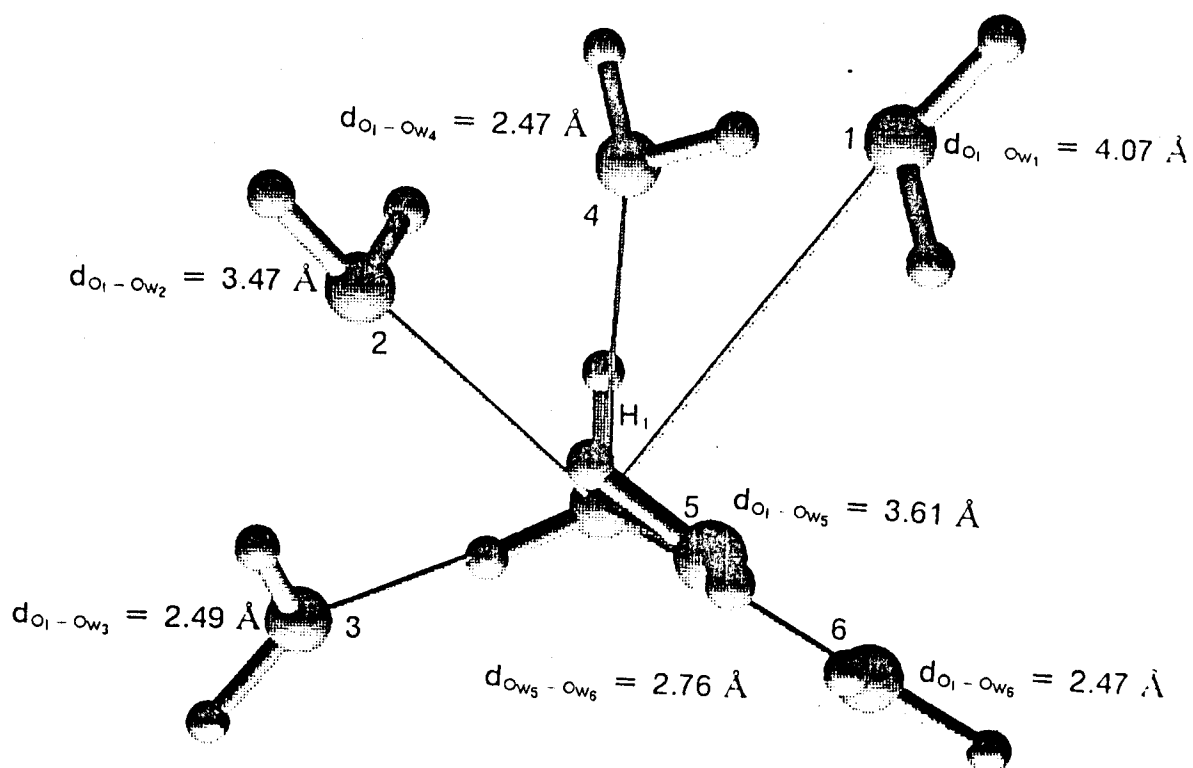
Les différentes formules analytiques décrites précédemment sont utilisées pour l'évaluation de l'énergie d'interaction entre deux molécules d'eau dans le système  $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_6$ . L'énergie d'interaction de ce système provenant de l'interaction entre les molécules d'eau est aussi évaluée. Les configurations étudiées sont  $\text{PYR}(3+3)$ ,  $\text{PL}(3+3)$ ,  $\text{PYP}(4+2)$  et  $\text{PL}(4+2)$ .

Vu la quantité des résultats et pour être efficace dans les comparaisons, nous présentons les résultats en trois parties. Nous parlerons des résultats des potentiels empiriques ensuite ceux des potentiels semi-empiriques et enfin ceux des potentiels ab initio.



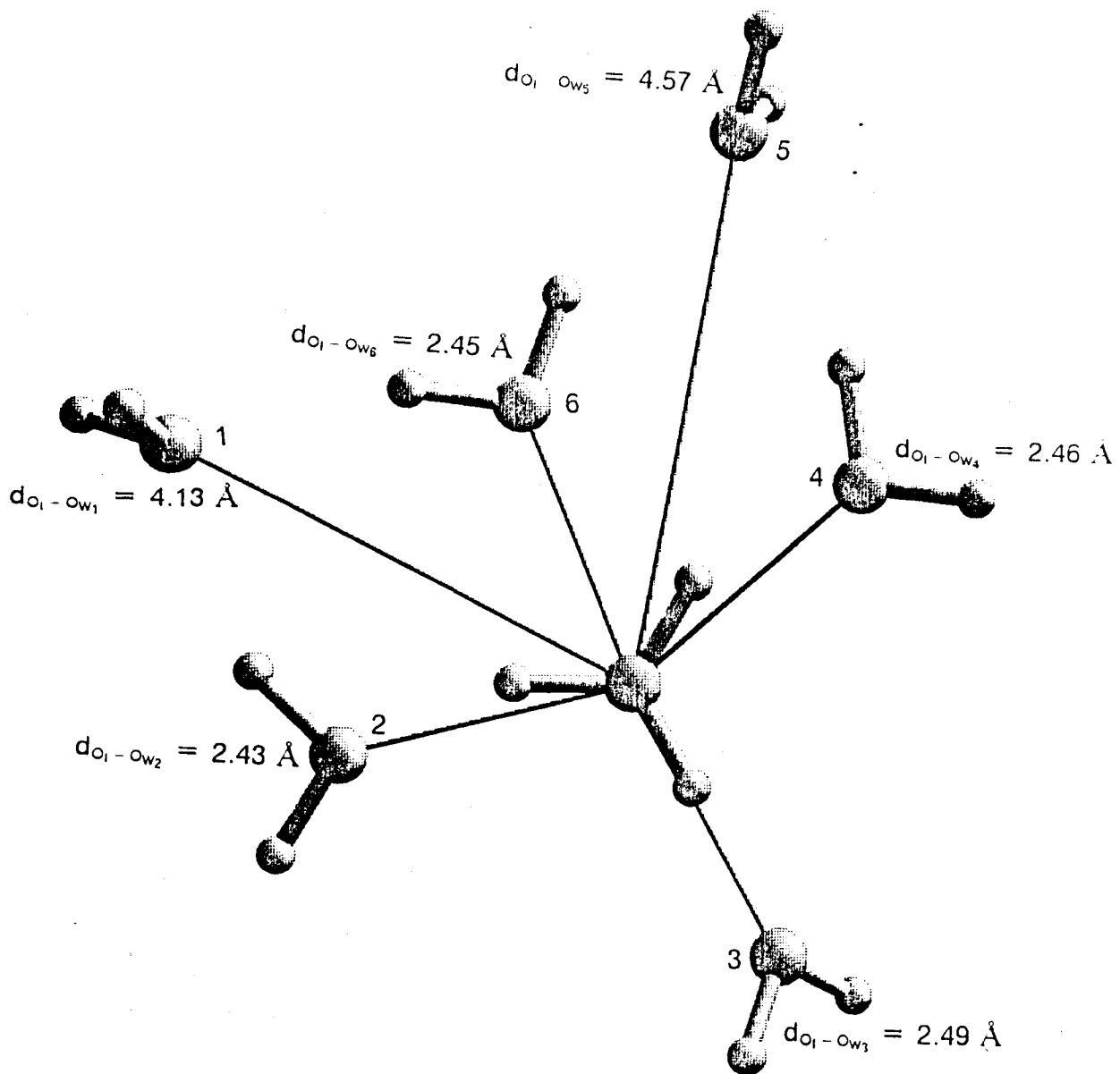
- Configuration notée (4+2)PYR du système  $H_3O^+(H_2O)_6$  avec la géométrie pyramidale de  $H_3O^+$ .
- La liaison  $H_1$  de  $H_3O^+$  a pour direction l'axe "OY"
- le plan de projection est "YOZ".
- $d_{O_1-Ow_j}$  : distance entre les atomes d'oxygène de  $H_3O^+$  et de la molécule d'eau  $j$ .
- $d_{Ow_i-Ow_j}$  : distance entre les atomes d'oxygène des molécules d'eau  $i$  et  $j$ .

Figure 3



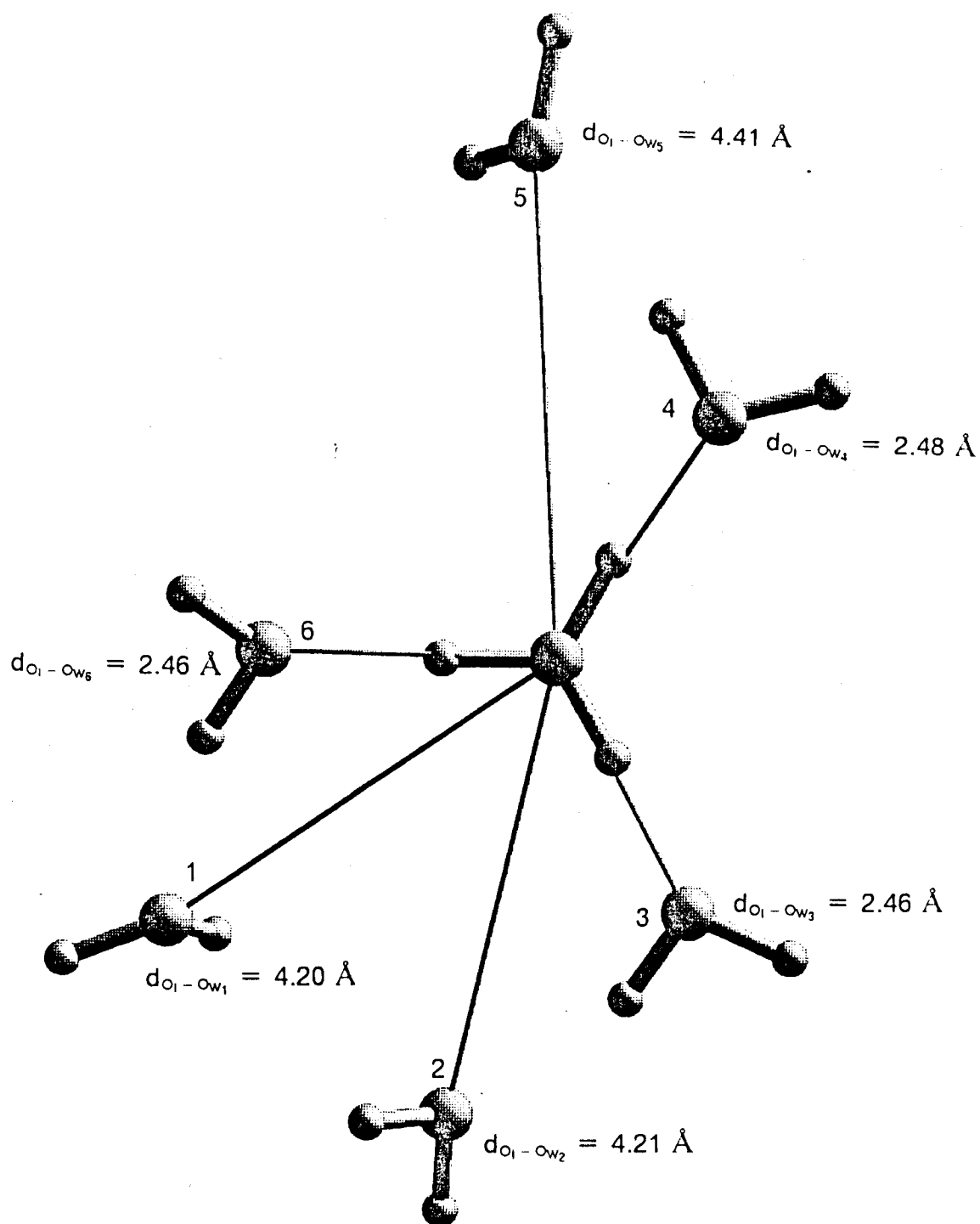
- Configuration notée (3+3)PYR du système  $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_6$  avec la géométrie pyramidale de  $\text{H}_3\text{O}^+$ .
- La liaison  $\text{H}_1$  de  $\text{H}_3\text{O}^+$  a pour direction l'axe "OY"
- le plan de projection est "YOZ".
- $d_{\text{O}_i-\text{Ow}_j}$  : distance entre les atomes d'oxygène de  $\text{H}_3\text{O}^+$  et de la molécule d'eau  $j$ .
- $d_{\text{Ow}_i-\text{Ow}_j}$  : distance entre les atomes d'oxygène des molécules d'eau  $i$  et  $j$ .

Figure 4.



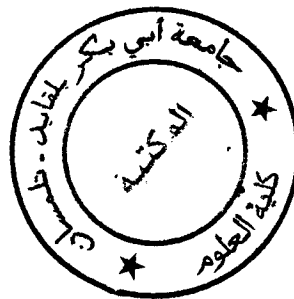
- Configuration notée (4+2)PL du système  $H_3O^+(H_2O)_6$  avec la géométrie plane de  $H_3O^+$ .
- $H_3O^+$  est dans le plan de projection "YOZ".
- $d_{O_1-O_{W_j}}$  : distance entre les atomes d'oxygène de  $H_3O^+$  et de la molécule d'eau  $j$ .

Figure 5



- Configuration notée (3+3)PL du système  $H_3O^+(H_2O)_6$  avec la géométrie plane de  $H_3O^+$ .
- $H_3O^+$  est dans le plan de projection "YOZ".
- $d_{O_1-Ow_j}$  : distance entre les atomes d'oxygène de  $H_3O^+$  et de la molécule d'eau  $j$ .

Figure 6.



### 3.2 Potentiel empirique

Les différents calculs ont été réalisés avec la géométrie propre aux formules analytiques, c'est à dire la géométrie pour laquelle les paramètres ont été ajustés.

Une étude dans la [ref 2], concerne l'effet de géométrie. En effet la géométrie des monomères a été remplacée par la géométrie expérimentale de l'eau. On note l'écart parfois trop important, allant jusqu'à 40% pour des valeurs d'énergie de l'ordre de 1 Kcal/mole. Pour des valeurs plus élevées cet écart est moins important. Une conséquence normale est que l'écart enregistré au niveau de la somme des énergies d'interactions des six molécules d'eau du système ne soit pas important.

Ces formules analytiques ont été mises au point pour reproduire des données expérimentales de l'eau liquide ou solide. Ceci veut dire que ces formules tiennent compte des effets à plusieurs corps. Leur utilisation pour l'évaluation du potentiel d'interaction entre deux monomères isolés, peut ne pas être appropriée. Néanmoins nous les avons reprises pour les comparer les unes par rapport aux autres et déterminer l'ordre de l'écart qu'elles peuvent présenter par rapport aux autres types de formules.

Les tableaux (9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16 ] permettent de comparer les résultats concernant les formules empiriques. On remarque que les résultats obtenus pour les formules TIPXX sont intermédiaires entre ceux de la formule SPC et ceux de la formule BF. On note aussi que ces formules s'accordent sur le signe de l'énergie. Dans les tableaux (9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16) on présente aussi les types des deux atomes les plus proches appartenant aux deux molécules, ainsi que la distance qui les sépare. Ceci permet de voir l'orientation des deux molécules l'une par rapport à l'autre. On remarque que le signe moins apparaît quand les atomes les plus proches sont un oxygène et un hydrogène avec une distance supérieure à 7.88 ua. Au delà de cette distance on a des valeurs positives.

La comparaison des résultats de ces potentiels, montre que les potentiels qui s'approche le mieux des résultats du modèle  $E^{\text{SCF}} + \text{RW6}_{\text{TDCHF}}$  sont TIP4P et BF. Le potentiel TIPS2 présente des résultats assez proche de ceux de  $E^{\text{SCF}} + \text{RW6}_{\text{TDCHF}}$ .

L'ordre de grandeur de ces écarts est en général le même pour tout ces potentiels. Le potentiel BF présente quelques particularités. Nous citons l'interaction entre les molécules 4 et 6 de la configuration PL(4+2), où le potentiel BF a un écart inférieur à 0.5 Kcal/mole, alors que les autres potentiels ont des écarts de l'ordre de 2 Kcal/mole. On remarque que ce dernier est assez répulsif avec une valeur de l'ordre de 5 Kcal/mole. Les atomes les plus proches dans ce cas sont des atomes d'hydrogène avec une distance de l'ordre de 4.54 ua.

Cette différence se situe principalement au niveau du terme de dispersion. On rappelle que dans ces potentiels, l'énergie de dispersion et de répulsion est calculée entre les atomes d'oxygène seulement. On remarque aussi que quand la distance séparant les deux molécules est assez grande, l'écart est faible pour tout les potentiels.

Parmi les potentiels empiriques concernées par cette étude, nous avons aussi les modèles à cinq points. Les cinq points sont dans une configuration presque tétraédrique. Ces formules dites BNS et ST2 [ref 26] sont caractérisées par un coefficient d'amortissement. Un potentiel du même type est le potentiel dit R de Rowlinson [ref 35]. Le passage du BNS à ST2 est dictée par la volonté de diminution du caractère tétraédrique des monomères [ref 26]. Sur les tableaux (13, 14, 15, 16) figure aussi les résultats de ces potentiels concernant les quatre configurations du système  $H_3O^+(H_2O)_n$ . On note que le signe moins est généralement conservé avec une augmentation dans la valeur absolue. Cette augmentation est en général de l'ordre de 0.5 Kcal/mole. Ceci est dû principalement aux changement du terme électrostatique. En effet on note une nette diminution des distances séparant les points les plus proches. Le changement de la configuration du monomère entre BNS et ST2 s'accompagne par une augmentation des distances qui séparent les points les plus proches. Cette augmentation est en général de l'ordre de 0.4. Elle s'élève pour quelques dimères à des valeurs supérieures à 1Kcal/mole. Ceci s'explique dans le cas du dimère (4,6) du PL(4+2), par le faite que les deux molécules s'approchent l'une par rapport à l'autre par leurs atomes d'oxygène. Et donc le rapprochement deux à deux des quatre charges négatives. Les deux potentiels s'éloignent de la même façon du modèle  $E^{SCF}+RW6_{TDCHF}$ . Les différences par rapport à ce modèle sont comparables à celles présentées par le potentiel BF.



### 3.3 Potentiels théoriques

Les formules théoriques que nous avons recensées et utilisées sont de deux types. Le premier type regroupe les potentiels HF [ref 12], HFD [ref 35], AFHF [ref 19] et NEAAP [ref 21]. Tous ces potentiels ont été élaborés sur la base de la partition de l'énergie d'interaction au niveau SCF. Les potentiels HFD et NEAAP contiennent en plus et à la différence des deux autres des termes de dispersion tirés à partir de formules théoriques.

Le deuxième type de formules regroupe les potentiels CH [ref 16], MCY [ref 13] et CC [ref 18]. Ces potentiels sont basés sur les calculs CI. Dans ce groupe de potentiels l'énergie de dispersion est calculée entre les atomes d'hydrogène de l'une des deux molécules et l'atome d'oxygène de l'autre molécule. Pour le potentiel HFD l'énergie de dispersion est calculée entre les atomes d'oxygène par contre pour le potentiel NEAAP, elle est calculée entre les différents atomes des deux molécules d'eau.

Toutes les formules analytiques théoriques que nous avons suscitées sont en accord concernant le signe de l'énergie des différents dimères des quatre configurations (voir tableau 1, 2, 3 et 4). Malgré cela, nous avons remarqué que la valeur absolue de l'énergie calculée à partir du potentiel HF est presque toujours nettement supérieure à celle de  $(E_{SCF}^{W-W} + RW6)$  et même à celle  $E_{SCF}^{W-W}$ . Pour beaucoup de dimères l'écart est important ( $>1$  Kcal). Quand l'énergie du dimère est négative, l'énergie du potentiel HF est plus proche des calculs  $(E_{SCF}^{W-W} + RW6_{TDC_{HF}})$  que des calculs  $E_{SCF}^{W-W}$  et inversement quand l'énergie du dimère est positive, les résultats de HF sont plus proches de  $E_{SCF}^{W-W}$  que de  $(E_{SCF}^{W-W} + RW6)$ , et ceci en raison de l'énergie de dispersion non incorporée dans les potentiels de HF qui est toujours négative. Nous signalons que les mauvais résultats de HF dans les régions répulsives ont été soulevés par les auteurs de ce potentiel dans la ref (12). Le potentiel HFD qui comporte les mêmes termes de HF avec la même paramétrisation plus un terme de dispersion n'a pas amélioré les résultats de HF. Ce dernier terme étant toujours négatif a permis pour HFD d'apporter de meilleurs résultats par rapport à HF, quand l'énergie du dimère est positive et des résultats plus mauvais quand l'énergie est négative.

D'après ces résultats, nous pouvons conclure que pour HF ce n'est pas uniquement un terme de dispersion qui manquait, mais aussi une amélioration de la formule analytique. Ceci peut être justifié par la formule AFHF. Ce potentiel qui constitue une autre paramétrisation du potentiel HF, malgré qu'il ne comporte pas un potentiel de dispersion, tout en donnant des valeurs d'énergie, pour tous les dimères considérés, toujours supérieures à celles de  $E_{SCF}^{W-W} + RW6$ , il permet d'obtenir une bonne estimation de cette énergie. Les résultats sont en général meilleurs que ceux de TIPS2 et TIP3P.

Le potentiel NEAAP, malgré qu'il englobe un terme de dispersion, ses résultats sont moins bons que ceux de AFHF, il comporte plusieurs dimères dont l'écart d'énergie par rapport à  $E_{SCF}^{W-W} + RW6$  dépasse 1 Kcal. Mais ces résultats sont meilleurs que ceux de HF et HFD. (voir tableau 19, 22, 25 et 28]

Les potentiels se basant sur les calculs CI sont en meilleur accord avec les calculs  $E_{SCF}^{W-W} + RW6_{TDCHF}$  par rapport aux autres potentiels théoriques. Le potentiel CH a été élaboré avec une base plus flexible que celle de MCY et a permis d'obtenir de meilleurs résultats d'après ses auteurs [ref 16]. Pour les configurations que nous avons considérées et d'après la somme des écarts des énergies par rapport à  $E_{SCF}^{W-W} + RW6_{TDCHF}$  (voir tableau 30), pour deux configurations les résultats de CH sont meilleurs que ceux de MCY et pour les deux autres, c'est l'inverse. Nous avons remarqué aussi que MCY surestime les valeurs positives de l'énergie et sous-estime les valeurs négatives. Les valeurs de CH sont toujours inférieures que celles de  $E_{SCF}^{W-W} + RW6_{TDCHF}$  excepté le dimère (4,6) de la configuration PL(4+2).

Le potentiel CC [ref 18] qui est à son tour une amélioration du potentiel CH donne de bons résultats surtout à grandes distances, c'est à dire pour  $d_{oo}$  supérieure à 6 uA ( $d_{oo}$  étant la distance qui sépare les oxygènes du dimère).

Nous avons remarqué que ce potentiel pour  $d_{oo} < 6uA$ , donne parfois de bons résultats, par exemple pour le dimère (4,6) de la configuration PYR(4+2), l'écart par rapport à  $E_{SCF}^{W-W} + RW6$  est de 0.377 Kcal/mole avec  $d_{oo}$  égale à 5.61 uA, et d'autres fois l'écart est grand par exemple pour le dimère (3,6) de la même configuration où l'écart

est de 1.99 Kcal/mole pour  $d_{o_o}$  égale à 5.42 ua. quand  $d_{o_o}$  est supérieur à 6 uA l'écart par rapport à  $E_{SCF}^{W-W} + RW6_{TDC HF}$  est toujours négligeable ou faible. Il est en général meilleur que celui de tout les autres potentiels théoriques. Parmi tout les potentiels théoriques à petites distances ( $d_{o_o} < 6uA$ ) les meilleurs résultats sont obtenus à partir de AFHF, CH ou MCY, tout dépend de la configuration du dimère.

### 3.4 Potentiels semi-empiriques

Dans cette étude nous avons utilisé quatre potentiels semi-empiriques RWK1, RWK2, TLPK et SF. La formule analytique du potentiel SF dépend de plusieurs coefficients entre autre  $f_H$  et  $f_O$  qui ne figuraient pas dans la ref [38] pour la molécule d'eau. On a donc essayer d'optimiser ces valeurs de façon à obtenir des énergies pour les différents dimères des quatre configurations du système  $H_3O^+(H_2O)_6$ , les plus proches possibles des calculs  $E_{SCF}^{W-W} + RW6_{TDC HF}$  de la [ref 2]. Les valeurs obtenues et utilisées dans nos calculs sont :

$$f_O = 0.21 \quad f_H = 0.35$$

Les formes des trois premiers potentiels semi-empiriques RWK1, RWK2 et TLPK se ressemblent par contre celle de SF est complètement différente. Pour les trois premiers potentiels nous avons remarqué que de mauvais résultats sont enregistrés pour RWK1 quand les plus proches atomes entre les deux molécules d'eau sont des oxygènes et dont la distance est inférieure à environ 7 ua. Ceci est dû à une mauvaise représentation du terme de la dispersion. en effet le potentiel RWK2 a été introduit pour améliorer les résultats de l'énergie du dimère et la simulation de l'eau à l'état liquide principalement à partir du terme de la dispersion qui a été changé par une autre expression comme il a été mentionné précédemment. Ce dernier terme est identique à celui du potentiel TLPK. Quand l'approche entre les deux molécules d'eau est du type oxygène - hydrogène ou hydrogène - hydrogène les résultats du potentiel RWK1 sont en générale les meilleurs à grandes distances ( $R_{min} \geq 4.7$  ua). Ils sont aussi les meilleurs quand l'approche est du type oxygène - oxygène avec  $R_{min} \geq 7$  ua. A courte distance les résultats du potentiel TLPK sont les meilleurs quand l'énergie du dimère est attractive par contre ceux de RWK2 sont les meilleurs quand l'énergie est répulsive (voir tableaux 5, 6, 7, 8, 18, 21, 24 et 27). Pour expliquer ces résultats nous

avons été mené à faire une étude terme par terme des trois potentiels. Nous avons alors constaté que quelque soit le type d'approche entre les deux molécules d'eau les termes déterminant de la nature des résultats sont ceux de la dispersion et de l'interaction oxygène - oxygène. Les résultats des termes de l'énergie électrostatique étant pratiquement les mêmes pour les trois potentiels. Le terme représentant l'interaction oxygène - oxygène donne de grandes valeurs à courtes distances (de l'ordre du terme électrostatique) et qui diminue rapidement quand la distance entre les oxygènes diminue aussi. Les plus grandes valeurs de ce terme sont enregistrées pour TLPK. Les valeurs de RWK1 sont supérieures à ceux de RWK2. Ce terme permet à TLPK d'apporter à courtes distances les meilleurs résultats de l'interaction du dimère quand l'énergie est attractive. Dans ce cas RWK2 surestime la valeur absolue de l'énergie du dimère. Réciproquement et pour les mêmes raisons le potentiels RWK2 donne les meilleurs résultats quand l'énergie d'interaction du dimère est positive.

Enfin d'après la somme des valeurs absolues des écarts de l'énergie par rapport à  $E_{SCF}^{W-W} + RW6_{TDCHF}$  (tableau 30) pour les trois potentiels les résultats de TLPK sont les meilleurs pour les configurations PL(3+3) et PL(4+2) et pour les deux autres configurations c'est RWK2 qui donne les meilleurs résultats.

Pour le potentiel SF, à l'exception de quelques dimères, il sous-estime toujours la valeurs absolue de l'énergie du dimère. Malgré cela ce potentiel présente moins de cas par rapport aux autres potentiels semi-empiriques où l'écart d'énergie dépasse 1Kcal/mole, mais d'après la somme des écarts (voir tableau 30) pour la configuration PYR(4+2), les résultats obtenus sont meilleurs que ceux de TLPK, et pour les trois autres configurations, c'est l'inverse.

### 3.5 Conclusion

Les comparaisons précédentes et les résultats obtenus (tableaux 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25 et 30), nous amènent à dire qu'il est difficile de comparer les formules analytiques entre elles et de dire que telle ou telle formule est la meilleure. D'après les résultats obtenus par dimère, on remarque que la configuration du dimère joue un rôle prépondérant dans la qualité des résultats de chaque formule analytique. Si nous comparons les plus importants potentiels de chaque catégorie de formules (c'est à dire,

empirique, semi-empirique et ab initio) par exemple BF, TLPK et MCY; nous remarquons que BF présente moins de cas par rapport à TLPK et MCY, où la différence d'énergie par rapport à  $E_{SCF}^{W-W} + RW6_{TDCHF}$  est supérieure à 1 Kcal. D'après la somme des écarts des énergies par rapport à  $E_{SCF}^{W-W} + RW6_{TDCHF}$  ( tableau 30), les résultats de BF pour les quatre configurations sont meilleures de ceux de MCY, par contre par rapport à TLPK, ils sont meilleurs uniquement pour les configurations PL(4+2), PYR(3+3) et PYR(4+2). Pour la configuration PL(3+3), ce sont les résultats de TLPK qui sont les meilleurs.

Les résultats de TLPK sont aussi meilleurs que ceux de MCY pour les configurations PL(3+3), PL(4+2) et PYR(3+3); par contre pour la configuration PYR(4+2), c'est l'inverse et c'est le cas de toutes les formules semi-empiriques.

Malgré toutes ces constatations, il est préférable d'utiliser le potentiel BF, puisque même quand ces résultats sont mauvais par rapport à d'autres potentiels, l'écart n'est pas très grand. Les autres potentiels donnent parfois de bons résultats, mais quand ils donnent de mauvais résultats, l'écart est grand. A grande distance ( $d_{oo} > 6$  ua), l'utilisation du potentiel CC est aussi intéressante.

### 3.6 Stabilité relative de quatres configurations du système $(H_3O^+)(H_2O)_6$

Si on néglige les effets multicorps, la stabilité du système  $(H_3O^+)(H_2O)_6$ , dans le cadre de l'approximation des paires dépend de la somme des interactions entre deux monomères. Dans notre travail nous n'avons pas tenu compte de l'interaction  $H_3O^+ - H_2O$ . Seules les interactions entre deux molécules d'eau ont été prise en considération.

Dans le tableau 31 sont dressés les valeurs absolues des écarts entre les énergies d'interactions du système  $(H_3O^+)(H_2O)_6$  calculées à partir des formules analytiques et celles calculées à partir du calcul théorique  $E_{SCF}^{W-W} + RW6_{TDCHF}$ , et dans le tableau 30, les sommes des valeurs absolues des écarts entre l'énergie d'interaction des différents dimères  $H_2O-H_2O$  du système  $(H_3O^+)(H_2O)_6$  calculés à partir des formules analytiques toujours et le calcul théorique  $\sum E_{SCF}^{W-W} + RW6_{TDCHF}$ . Ces tableaux montrent que bien que certaines formules analytiques donnent de bonnes valeurs de l'énergie d'interaction du dimère  $H_2O-H_2O$ , l'énergie du système  $(H_3O^+)(H_2O)_6$  est très mal représentée et ceci en

raison de la somme algébrique des écarts des dimères qui parfois se substituent et d'autres fois s'ajoutent. Donc suivant le système en question, cette somme prend des valeurs importantes ou faibles.

Toutes les formules analytiques qu'on a utilisé sont en accord avec les calculs théoriques concernant la configuration la plus stable parmi les quatre. La plus basse énergie d'interaction est toujours enregistrée pour la configuration PYR(3+3) (voir tableau 29) qui est du type (3+3), c'est à dire qu'elle comporte trois molécules d'eau dans la première couche de solvation. La configuration la plus stable des trois autres est PL(3+3) d'après toutes les formules analytiques, sauf BNS qui prévoit une meilleure stabilité du système PYR(4+2). On rappelle que PL(3+3) comporte trois molécules d'eau dans la première couche de solvation. Malgré que les valeurs des énergies obtenues à partir des calculs de chimie quantique pour la configuration PL(3+3) et PYR(4+2) sont très proche l'une de l'autre -7.96 Kcal et -6.25 Kcal respectivement, toutes les formules analytiques exceptée BNS sont en accord avec ces calculs théoriques et prévoient une meilleure stabilité de PL(3+3). Par contre pour les configurations PL(4+2) et PYR(4+2), malgré que la différence de l'énergie entre les deux, calculée à partir des méthodes de chimie quantique est grande et qui sont égales respectivement à -0.184 Kcal et -6.25 Kcal, les résultats des différentes formules analytiques divergent.

Les potentiels BF, HFD, ST2, CC, BNS, AFAF, SF, RWK2, MCY, prévoient une meilleure stabilité du système PYR(4+2) par rapport à PL(4+2) et sont en accord avec les résultats de chimie quantique ( $E_{SCF}^{W-W} + RW6_{TDCHF}$ ) par contre les potentiels TIP3P, TIP4P, TIPS2, BF, TLPK, RWK1, prévoient l'inverse c'est à dire PL(4+2) plus stable. Malgré la contradiction des résultats de ces potentiels par rapport aux calculs théoriques, les énergies obtenues par ces derniers potentiels pour les deux dernières configurations sont presque égales ou comparables.

Le potentiel ST2 donne les meilleurs résultats numériques pour les quatre configurations, l'écart maximale par rapport aux calculs théoriques est de 0.7 Kcal et est enregistré pour la configuration PYR(4+2), par contre il est nul pour la configuration PL(4+2).

Le potentiel HF donne de très bons résultats numériques pour PL(3+3) et PYR(3+3) et de mauvais résultats pour PL(4+2) et PYR(4+2) avec des écarts respectivement de 0.28 Kcal et 0.615 Kcal pour les deux premières et pour les autres configurations, ils sont respectivement de 10.779 Kcal et 13.266 Kcal. Cependant avec HFD c'est l'inverse de meilleurs résultats numériques sont obtenus pour les systèmes PL(4+2) et PYR(4+2). Ceci confirme que malgré que les résultats sont mauvais pour les dimères, l'accumulation des erreurs conduit parfois à de bons résultats pour des systèmes composés de plusieurs dimères ou molécules.

Pour la majorité des formules analytiques l'écart de l'énergie d'interaction par rapport aux calculs théoriques est parfois important et d'autres fois petit ou même négligeable, tout dépend du système considéré. Pour les potentiels TIP3P, TIP4P, TIPS2, SPC, AFHF et TLPK, les résultats sont mauvais principalement pour PYR(4+2). Le potentiel BF donne en général de bons résultats pour les quatre systèmes. L'écart maximale est de 3.347 Kcal et est enregistré pour la configuration PYR(4+2).

N1N2	AFHF	CC	HF	HFD	NEAAP	MCY	CH	Rmin	Type d'approche
(1.2)	-1.202	-2.465	-1.668	-2.938	-1.926	-2.222	-2.565	4.82	O - H
(1.3)	0.365	0.294	0.653	0.530	0.403	0.307	-0.083	7.40	H - H
(1.4)	0.317	0.284	0.525	0.512	0.346	0.302	0.206	12.39	O - O
(1.5)	0.189	0.169	0.313	0.308	0.206	0.180	0.143	13.52	O - H
(1.6)	-3.792	-5.481	-5.684	-7.219	-7.450	-4.963	-4.572	3.61	O - H
(2.3)	-3.839	-5.527	-5.649	-7.132	-7.002	-5.012	-4.692	3.66	O - H
(2.4)	0.372	0.336	0.606	0.592	0.395	0.359	0.248	12.42	O - O
(2.5)	0.095	0.084	0.163	0.160	0.110	0.088	0.074	15.78	O - H
(2.6)	0.748	0.633	1.249	1.110	0.737	0.694	0.191	6.74	H - H
(3.4)	1.580	1.427	2.512	2.317	1.591	1.535	0.726	8.03	O - O
(3.5)	0.350	0.316	0.569	0.558	0.370	0.339	0.238	12.66	O - O
(3.6)	1.427	1.288	2.228	2.036	1.357	1.394	0.627	8.02	H - H
(4.5)	-4.116	-5.571	-6.370	-7.812	-7.377	-5.220	-4.819	3.70	O - H
(4.6)	1.288	1.154	2.072	1.893	1.313	1.235	0.517	8.14	O - O
(5.6)	0.443	0.378	0.799	0.720	0.544	0.386	0.071	9.06	O - H

**Tableau 1** : valeur de l'énergie d'interaction (en Kcal/mole) entre deux molécules d'eau de labels

$N_1N_2$  de la configuration PL(3+3) (formules analytiques théoriques)

$R_{\min}$  est la distance entre plus proches atomes des deux molécules



N1N2	AFHF	HF	HFD	CC	NEAAP	MCY	CH	Rmin	Type d'approche
(1.2)	-2.743	-3.755	-5.232	-4.549	-5.327	-3.974	-3.911	3.72	O - H
(1.3)	0.468	0.751	0.736	0.424	0.484	0.456	0.311	11.97	O - O
(1.4)	0.518	0.863	0.883	0.462	0.567	0.490	0.261	10.17	O - H
(1.5)	0.753	1.176	1.121	0.689	0.724	0.3747	0.416	9.83	O - O
(1.6)	-2.882	-4.119	-5.707	-4.868	-6.572	-4.078	-3.897	3.57	O - H
(2.3)	1.802	2.861	2.536	1.596	1.760	1.709	0.693	7.36	O - O
(2.4)	1.144	1.823	1.725	1.039	1.161	1.120	0.587	8.97	O - O
(2.5)	0.348	0.589	0.566	0.309	0.393	0.326	0.192	11.07	O - H
(2.6)	3.991	5.623	4.741	3.161	2.716	3.959	2.051	4.91	H - H
(3.4)	1.771	2.864	2.522	1.556	1.809	1.654	0.632	7.30	O - O
(3.5)	0.429	0.686	0.675	0.390	0.442	0.420	0.297	12.62	O - O
(3.6)	1.066	1.706	1.628	0.968	1.096	1.042	0.574	9.32	O - O
(4.5)	-3.274	-4.419	-5.537	-4.545	-4.279	-4.307	-4.376	4.04	O - H
(4.6)	6.355	8.353	6.812	4.732	3.580	5.933	4.002	4.54	H - H
(5.6)	-2.944	-4.408	-5.974	-4.640	-6.294	-4.197	-3.886	3.66	O - H

Tableau 2 : valeur de l'énergie d'interaction (en Kcal/mole) entre deux molécules d'eau de labels  $N_1N_2$  de la configuration PL(4+2) (formules analytiques théoriques)

$R_{\min}$  est la distance entre plus proches atomes des deux molécules

N1N2	AFHF	CC	HFD	HF	NEAAP	MCY	CH	Rmin	Type d'approche
(1.2)	-0.839	-0.952	-1.842	-1.356	-1.117	-1.034	-1.588	6.25	O - H
(1.3)	0.194	0.159	0.336	0.379	0.269	0.156	0.004	9.34	H - H
(1.4)	-3.708	-5.061	-7.166	-5.764	-6.539	-4.835	-4.522	3.80	O - H
(1.5)	-2.467	-3.713	-4.266	-3.223	-2.841	-3.327	-3.718	4.49	O - H
(1.6)	0.878	1.555	2.476	2.807	1.380	1.924	0.801	5.47	H - H
(2.3)	-2.937	-4.551	-5.845	-4.389	-4.945	-4.174	-4.047	3.96	O - H
(2.4)	-2.310	-3.532	-3.745	-2.769	-2.545	-3.206	-3.613	4.33	O - H
(2.5)	-4.082	-5.555	-7.324	-6.004	-6.481	-5.138	-4.951	3.79	O - H
(2.6)	-0.460	-0.479	-0.682	-0.555	-0.307	-0.558	-0.773	7.77	O - H
(3.4)	1.275	1.105	1.848	2.119	1.359	1.161	0.326	7.51	O - H
(3.5)	2.039	1.693	2.536	2.924	1.357	2.130	0.889	5.36	H - H
(3.6)	1.548	1.359	2.163	2.464	1.493	1.455	0.526	7.33	O - H
(4.5)	0.337	-0.425	-0.466	-0.265	-0.114	-0.495	-0.857	6.76	H - H
(4.6)	1.069	0.913	1.511	1.768	1.089	0.965	0.196	7.35	O - H
(5.6)	-3.558	-5.228	-7.315	-5.633	-8.109	-4.825	-4.165	3.55	O - H

**Tableau 3 :** valeur de l'énergie d'interaction (en Kcal/mole) entre deux molécules d'eau de labels  $N_1N_2$  de la configuration PYR(3+3) (formules analytiques théoriques)

$R_{\min}$  est la distance entre les plus proches atomes des deux molécules

N1N2	AFHF	CC	HFD	HF	NEAAP	MCY	CH	Rmin	Type d'approche
(1.2)	5.664	4.211	4.269	5.872	3.236	4.426	3.715	4.90	O - H
(1.3)	-1.211	-1.317	-1.905	-1.579	-0.976	-1.473	-1.792	6.25	O - H
(1.4)	1.902	1.587	2.402	2.867	1.506	1.820	0.643	5.96	H - H
(1.5)	1.109	0.996	1.659	1.796	1.145	1.064	0.463	851	O - O
(1.6)	-2.350	-3.802	-5.223	-3.714	-4.400	-3.653	-3.440	4.04	O - H
(2.3)	-2.348	-4.570	-3.267	-1.636	-4.916	-3.553	-3.766	3.64	O - H
(2.4)	1.008	0.910	2.050	2.169	1.044	0.974	0.467	8.70	O - O
(2.5)	2.139	1.331	5.239	6.965	1.710	1.352	0.342	5.18	O - O
(2.6)	0.117	-1.009	-0.011	0.247	0.300	-0.064	-0.618	6.84	O - H
(3.4)	0.213	0.147	0.300	0.460	0.309	0.125	-0.312	7.97	O - H
(3.5)	-2.841	-4.835	-5.983	-4.444	-5.214	-4.088	-4.051	3.96	O - H
(3.6)	-3.739	-5.831	-6.965	-5.514	-6.733	-4.785	-4.815	3.69	O - H
(4.5)	1.781	1.597	2.340	2.692	1.548	1.730	0.681	7.26	O - O
(4.6)	-0.666	-1.831	-2.148	-0.885	-1.625	-1.702	-2.116	4.43	O - H
(5.6)	1.165	1.042	1.564	1.721	0.899	1.201	0.549	6.37	H - H

**Tableau 4 :** valeur de l'énergie d'interaction (en Kcal/mole) entre deux molécules d'eau de labels  $N_1N_2$  de la configuration PYR(4+2) (formules analytiques théoriques).

$R_{\min}$  est la distance entre les plus proches atomes des deux molécules d'eau.



N1N2	$E_{SF}^{WW} + R_{min} \Delta_{DDF}$	RWK1	TLPK	RWK2	SF	Rmin	Type d'approche
(1.2)	-1.364	-1.616	-1.448	-1.800	-1.705	4.82	O - H
(1.3)	0.230	0.160	0.118	0.121	0.008	7.40	H - H
(1.4)	0.282	0.213	0.206	0.209	0.151	12.39	O - O
(1.5)	0.162	0.128	0.125	0.126	0.087	13.52	O - H
(1.6)	-3.908	-5.315	-3.846	-4.761	-3.631	3.61	O - H
(2.3)	-4.095	-5.341	-3.996	-4.799	-3.620	3.66	O - H
(2.4)	0.317	0.255	0.248	0.251	0.180	12.42	O - O
(2.5)	0.080	0.063	0.061	0.062	0.045	15.78	O - H
(2.6)	0.522	0.425	0.378	0.384	0.168	6.74	H - H
(3.4)	1.280	0.999	0.927	0.939	0.680	8.03	O - O
(3.5)	0.300	0.240	0.234	0.237	0.169	12.66	O - O
(3.6)	1.123	0.901	0.831	0.842	0.528	8.02	H - H
(4.5)	-4.212	-5.322	-4.125	-4.848	-4.022	3.70	O - H
(4.6)	1.004	0.794	0.727	0.738	0.524	8.14	O - O
(5.6)	0.318	0.240	0.210	0.215	0.158	9.06	O - H

**Tableau 5** : valeur de l'énergie d'interaction (en Kcal/mole) entre les deux molécules d'eau de labels  $N_1N_2$  de la configuration PL(3+3) (formules analytiques semi-empiriques)

$R_{min}$  est la distance entre les plus proches atomes des deux molécules

N1N2	$E_{SF}^{ww} + R_{w6}_{LCF}$	RWK1	TLPK	RWK2	SF	Rmin	Type d'approche
(1.2)	-3.065	-4.345	-3.109	-3.856	-2.825	3.72	O - H
(1.3)	0.340	0.323	0.314	0.318	0.224	11.97	O - O
(1.4)	0.420	0.335	0.317	0.322	0.227	10.17	O - H
(1.5)	0.638	0.508	0.484	0.491	0.298	9.83	O - O
(1.6)	-3.073	-4.739	-3.116	-4.140	-2.902	3.57	O - H
(2.3)	1.391	1.062	0.954	0.966	0.682	7.036	O - O
(2.4)	0.953	0.755	0.714	0.723	0.509	8.97	O - O
(2.5)	0.287	0.226	0.215	0.219	0.157	11.07	O - H
(2.6)	2.956	2.392	2.310	2.235	0.967	4.91	H - H
(3.4)	0.932	1.016	0.904	0.915	0.708	7.30	O - O
(3.5)	0.370	0.299	0.292	0.295	0.210	12.62	O - O
(3.6)	0.897	0.711	0.677	0.686	0.495	9.32	O - O
(4.5)	-3.589	-4.303	-3.796	-4.076	-2.987	4.04	O - H
(4.6)	3.685	5.092	5.451	4.790	1.936	4.54	H - H
(5.6)	-3.330	-4.274	-2.881	-3.804	-3.072	3.66	O - H

**Tableau 6:** valeur de l'énergie d'interaction (en Kcal/mole) entre les deux molécules d'eau de labels  $N_1N_2$  de la configuration PL(4+2) (formules analytiques semi-empiriques et calculs théorique).

$R_{\min}$  est la distance entre les plus proches atomes des deux molécules

N1N2	$E_{SF}^{WW} + RVG_{LDF}$	RWK1	TLPK	RWK2	SF	Rmin	Type d'approche
(1.2)	-1.019	-0.969	-1.082	-1.102	-1.128	6.25	O - H
(1.3)	0.137	0.092	0.075	0.078	0.041	9.34	H - H
(1.4)	-3.989	-4.720	-3.733	-4.356	-3.761	3.80	O - H
(1.5)	-2.602	-3.112	-2.918	-3.109	-2.356	4.49	O - H
(1.6)	1.310	1.120	1.045	1.054	0.340	5.47	H - H
(2.3)	-3.475	-3.608	-2.766	-3.403	-3.010	3.96	O - H
(2.4)	-2.568	-3.204	-2.971	-3.130	-2.161	4.33	O - H
(2.5)	-4.275	-5.361	-4.378	-4.909	-3.838	3.79	O - H
(2.6)	-0.489	-0.463	-0.502	-0.503	-0.396	7.77	O - H
(3.4)	0.917	0.698	0.607	0.617	0.483	7.51	O - H
(3.5)	1.387	1.221	1.139	1.145	0.294	5.36	H - H
(3.6)	1.187	0.893	0.794	0.804	0.527	7.33	O - H
(4.5)	-0.406	-1.453	-0.512	-0.512	-0.376	6.76	H - H
(4.6)	0.760	0.565	0.480	0.488	0.315	7.35	O - H
(5.6)	-3.750	-4.659	-2.936	-4.176	-3.450	3.55	O - H

Tableau 7 : valeur de l'énergie d'interaction (en Kcal/mole) entre les deux molécules d'eau de labels  $N_1N_2$  de la configuration  $PYR(3+3)$  (formules analytiques semi-empiriques et calculs théorique).

$R_{min}$  est la distance entre les plus proches atomes des deux molécules

N1N2	$E_{SF}^{WW} + RWG_{IIIIF}$	RWK1	TLPK	RWK2	SF	Rmin	Type d'approche
(1.2)	3.192	6.638	7.414	6.014	2.632	4.90	O - H
(1.3)	-1.269	-1.210	-1.294	-1.300	-0.972	6.25	O - H
(1.4)	1.367	1.053	0.932	0.934	0.393	5.96	H - H
(1.5)	0.882	0.695	0.642	0.651	0.460	8.51	O - O
(1.6)	-3.064	-2.649	-1.897	-2.597	-2.644	4.04	O - H
(2.3)	-2.388	-4.395	-2.997	-3.783	-2.511	3.64	O - H
(2.4)	0.825	0.649	0.608	0.616	0.439	8.70	O - O
(2.5)	0.647	1.156	1.093	0.838	0.553	5.18	O - O
(2.6)	-0.104	-0.167	-0.248	-0.245	-0.156	6.84	O - H
(3.4)	0.049	0.009	-0.044	-0.041	-0.055	7.97	O - H
(3.5)	-3.367	-3.435	-2.410	-3.174	-3.078	3.96	O - H
(3.6)	-3.841	-5.470	-4.093	-4.829	-3.656	3.69	O - H
(4.5)	1.439	1.058	0.946	0.955	0.541	7.26	O - O
(4.6)	-1.454	-1.381	-1.160	-1.508	-1.426	4.43	O - H
(5.6)	0.832	0.760	0.711	0.717	0.235	6.37	H - H

Tableau 8 : valeur de l'énergie d'interaction (en Kcal/mole) entre les deux molécules d'eau de labels  $N_1N_2$  de la configuration PYR(4+2) (formules analytiques semi-empiriques et calcul théorique).

$R_{min}$  est la distance entre les plus proches atomes des deux molécules



N1N2	TIPS2	TIP3P	TIP4P	BF	SPC	Rmin	Type d'approche
(1.2)	-1.131	-0.744	-1.254	-1.486	-0.648	4.82	O - H
(1.3)	0.332	0.417	0.308	0.239	0.398	7.40	H - H
(1.4)	0.313	0.356	0.295	0.257	0.343	12.39	O - O
(1.5)	0.188	0.212	0.177	0.155	0.205	13.52	O - H
(1.6)	-4.678	-4.586	-4.721	-4.641	-4.276	3.61	O - H
(2.3)	-4.663	-4.410	-4.680	-4.587	-4.126	3.66	O - H
(2.4)	0.363	0.406	0.343	0.298	0.392	12.42	O - O
(2.5)	0.098	0.114	0.092	0.080	0.110	15.78	O - H
(2.6)	0.683	0.773	0.639	0.527	0.742	6.74	H - H
(3.4)	1.455	1.616	1.366	1.154	1.555	8.03	O - O
(3.5)	0.342	0.381	0.322	0.281	0.368	12.66	O - O
(3.6)	1.282	1.383	1.203	1.011	1.330	8.02	H - H
(4.5)	-5.000	-5.063	-4.979	-4.833	-4.773	3.70	O - H
(4.6)	1.190	1.333	1.116	0.937	1.283	8.14	O - O
(5.6)	0.445	0.553	0.417	0.346	0.531	9.06	O - H

**Tableau 9** : valeur de l'énergie d'interaction (en Kcal/mole) entre les deux molécules d'eau de labels  $N_1N_2$  de la configuration PL(3+3) (formules analytiques empiriques).

$R_{\min}$  est la distance entre les plus proches atomes des deux molécules



N1N2	TIPS2	TIP3P	TIP4P	BF	SPC	Rmin	Type d'approche
(1.2)	-3.340	-2.819	-3.428	-3.482	-2.590	r (1.2) = 3.72	O - H
(1.3)	0.451	0.498	0.426	0.371	0.480	r (1.1) = 11.97	O - O
(1.4)	0.506	0.580	0.476	0.409	0.559	r (1.2) = 10.17	O - H
(1.5)	0.694	0.740	0.653	0.561	0.712	r (1.1) = 9.83	O - O
(1.6)	-3.743	-3.336	-3.866	-3.908	-3.044	r (1.3) = 3.57	O - H
(2.3)	1.630	1.7966	1.522	1.259	1.727	r (1.1) = 7.36	O - O
(2.4)	1.070	1.182	1.007	0.862	1.139	r (1.1) = 8.97	O - O
(2.5)	0.347	0.403	0.326	0.281	0.388	r (2.1) = 11.07	O - H
(2.6)	3.226	3.193	2.963	2.372	3.095	r (2.3) = 4.91	H - H
(3.4)	1.626	1.843	1.518	1.250	1.773	r (1.1) = 7.30	O - O
(3.5)	0.414	0.455	0.391	0.341	0.439	r (1.1) = 12.62	O - O
(3.6)	1.007	1.118	0.948	0.815	1.078	r (1.1) = 9.32	O - O
(4.5)	-3.669	-3.115	-3.605	-3.511	-2.972	r (2.1) = 4.04	O - H
(4.6)	5.901	5.645	5.270	4.182	5.617	r (2.2) = 4.54	H - H
(5.6)	-3.560	-3.417	-3.681	-3.734	-3.132	r (1.2) = 3.66	O - H

**Tableau 10** : valeur de l'énergie d'interaction (en Kcal/mole) entre les deux molécules d'eau de labels  $N_1N_2$  de la configuration PL(4+2) (formules analytiques empiriques).

$R_{\min}$  est la distance entre les plus proches atomes des deux molécules

N1N2	TIPS2	TIP3P	TIP4P	BF	SPC	Rmin	Type d'approche
(1.2)	-1.008	-1.102	-0.983	-0.993	-1.075	6.25	O - H
(1.3)	0.205	0.275	0.192	0.157	0.264	9.34	H - H
(1.4)	-4.420	-4.520	-4.414	-4.319	-4.261	3.80	O - H
(1.5)	-2.590	-1.994	-2.566	-2.569	-1.901	4.49	H - O
(1.6)	1.518	1.508	1.417	1.166	1.448	5.46	H - H
(2.3)	-3.155	-2.873	-3.242	-3.307	-2.651	3.96	O - H
(2.4)	-2.464	-1.735	-2.431	-2.427	1.659	4.33	O - H
(2.5)	-4.871	-4.616	-4.806	-4.638	-4.379	3.79	O - H
(2.6)	-0.412	-0.324	-0.395	-0.383	-0.318	7.77	O - H
(3.4)	1.185	1.380	1.106	0.905	1.326	7.51	O - H
(3.5)	1.574	1.497	1.465	1.194	1.438	5.36	H - H
(3.6)	1.389	1.528	1.297	1.066	1.468	7.33	O - H
(4.5)	-0.281	-0.107	-0.274	-0.295	-0.111	6.76	H - H
(4.6)	0.970	1.113	0.904	0.730	1.068	7.35	O - H
(5.6)	-4.247	-4.510	-4.401	-4.409	-4.130	3.55	O - H

**Tableau 11** : valeur de l'énergie d'interaction (en Kcal/mole) entre les deux molécules d'eau de labels  $N_1N_2$  de la configuration PYR(3+3) (formules analytiques empiriques).

$R_{min}$  est la distance entre les plus proches atomes des deux molécules



N1N2	TIPS2	TIP3P	TIP4P	BF	SPC	Rmin	Type d'approche
(1.2)	7.133	6.887	6.205	7.013	4.888	4.90	O - H
(1.3)	-1.140	-0.976	-1.094	-0.953	-1.051	6.25	O - H
(1.4)	1.569	1.614	1.454	1.551	1.163	5.96	H - H
(1.5)	1.036	1.164	0.972	1.120	0.822	8.51	O - O
(1.6)	-2.344	-2.270	-2.503	-2.048	-2.672	4.04	H - O
(2.3)	-3.042	-2.158	-3.154	-1.946	-3.250	3.64	O - H
(2.4)	0.948	1.062	0.892	1.022	0.759	8.70	O - O
(2.5)	2.194	2.488	1.913	2.458	1.338	5.18	O - O
(2.6)	0.126	0.306	0.106	0.288	0.025	6.84	O - H
(3.4)	0.202	0.304	0.184	0.288	0.120	7.97	O - H
(3.5)	-3.071	-2.737	-3.205	-2.487	-3.305	3.96	O - H
(3.6)	-4.733	-4.176	-4.731	-3.912	-4.623	3.69	O - H
(4.5)	1.528	1.578	1.425	1.517	1.167	7.26	O - O
(4.6)	-0.719	-0.451	-0.863	-0.368	-1.138	4.43	O - H
(5.6)	0.966	0.949	0.905	0.911	0.759	6.37	H - H

**Tableau 12** : valeur de l'énergie d'interaction (en Kcal/mole) entre les deux molécules d'eau de labels  $N_1N_2$  de la configuration  $PYR(4+2)$  (formules analytiques empiriques).

$R_{min}$  est la distance entre les plus proches atomes des deux molécules



N1N2	ST2	Rmin(ST2)	Type d'approche ST2	BNS	Rmin	Type d'approche BNS
(1.2)	-1.655	3.48	O - M	-1.900	3.19	O - M
(1.3)	0.387	6.63	O - M	0.299	6.43	O - M
(1.4)	0.354	10.63	O - M	0.289	10.26	O - M
(1.5)	0.214	12.06	H - M	0.178	11.58	M - M
(1.6)	-4.924	2.20	M - M	-4.541	1.92	M - M
(2.3)	-4.866	2.28	M - M	-4.485	2.01	M - M
(2.4)	0.415	10.84	O - M	0.345	10.47	O - O
(2.5)	0.110	14.55	O - O	0.089	14.24	O - O
(2.6)	0.758	6.57	M - M	0.621	6.57	M - M
(3.4)	1.744	6.38	O - O	1.464	5.97	O - O
(3.5)	0.390	10.82	O - O	0.325	10.39	O - O
(3.6)	1.528	5.80	O - M	1.334	5.24	O - M
(4.5)	-4.791	2.53	H - O	-4.011	2.34	H - O
(4.6)	1.389	6.46	O - M	1.145	6.05	O - M
(5.6)	0.495	7.52	M - M	0.363	7.21	M - M

**Tableau 13** : valeur de l'énergie d'interaction (en Kcal/mole) entre les deux molécules d'eau de labels  $N_1N_2$  de la configuration PL(3+3) (formules analytiques empiriques).

$R_{min}$  est la distance entre les plus proches atomes des deux molécules

M représente un des deux points portant une charge négative (voir fig 2)



N1N2	ST2	Rmin(ST2)	Type d'approche ST2	BNS	Rmin(BNS)	Type d'approche BNS
(1.2)	-4.169	2.16	H - M	-4.4427	1.82	H - M
(1.3)	0.524	9.69	O - M	0.4431	9.14	O - M
(1.4)	0.579	8.36	O - M	0.4673	7.69	O - M
(1.5)	0.854	6.91	O - O	0.7786	6.18	O - O
(1.6)	-4.276	2.10	O - M	-4.3769	1.79	O - M
(2.3)	1.963	5.48	O - M	1.6443	5.03	O - M
(2.4)	1.274	7.04	O - M	1.0764	6.55	O - M
(2.5)	0.391	9.74	O - M	0.3117	9.42	O - M
(2.6)	3.094	4.71	H - M	2.5305	4.47	M - M
(3.4)	1.887	5.44	M - M	1.4976	5.05	M - M
(3.5)	0.481	10.35	M - M	0.4084	9.78	M - M
(3.6)	1.200	7.60	O - M	1.0064	7.19	O - M
(4.5)	-4.251	2.47	H - M	-4.3465	2.11	H - M
(4.6)	4.122	3.62	O - M	2.9591	3.20	O - M
(5.6)	-3.850	2.35	O - H	-3.5883	2.11	O - H

**Tableau 14** : valeur de l'énergie d'interaction (en Kcal/mole) entre les deux molécules d'eau de labels  $N_1N_2$  de la configuration PL(4+2) (formules analytiques empiriques).

$R_{\min}$  est la distance entre les plus proches atomes des deux molécules

M représente un des deux points portant une charge négative (voir fig 2)



N1N2	ST2	Rmin(ST2)	Type d'approche ST2	BNS	Rmin(BNS)	Type d'approche BNS
(1.2)	-1.358	4.91	O - M	-1.285	4.58	O - M
(1.3)	0.238	8.68	O - H	0.174	8.50	O - H
(1.4)	-4.193	2.77	H - M	-3.357	2.62	H - M
(1.5)	-2.484	3.10	O - H	-2.436	2.82	O - H
(1.6)	1.604	5.30	H - M	1.418	5.23	M - M
(2.3)	-4.138	2.39	O - H	-4.253	2.05	O - H
(2.4)	-2.461	2.80	O - M	-2.648	2.46	O - M
(2.5)	-5.435	2.29	H - M	-5.141	1.97	H - M
(2.6)	-0.437	6.62	M - M	-0.420	6.38	M - M
(3.4)	1.329	5.89	O - M	1.007	5.58	O - M
(3.5)	1.612	5.20	H - H	1.438	4.89	O - M
(3.6)	1.720	5.01	O - O	1.507	4.43	O - O
(4.5)	-0.207	6.18	O - H	-0.244	6.00	O - H
(4.6)	1.127	5.68	M - M	0.913	5.24	M - M
(5.6)	-3.558	2.72	M - M	-2.900	2.64	M - M

**Tableau 15** : valeur de l'énergie d'interaction (en Kcal/mole) entre les deux molécules d'eau de labels  $N_1N_2$  de la configuration PRY(3+3) (formules analytiques empiriques).

$R_{\min}$  est la distance entre les plus proches atomes des deux molécules

M représente un des deux points portant une charge négative (voir fig 2)

N1N2	ST2	Rmin(ST2)	Type d'approche ST2	BNS	Rmin(BNS)	Type d'approche BNS
(1.2)	3.312	3.51	O - M	1.556	3.21	O - M
(1.3)	-1.183	4.94	O - M	-1.119	4.66	O - M
(1.4)	1.835	4.68	M - M	1.659	4.15	M - M
(1.5)	1.206	6.67	M - M	0.992	6.23	M - M
(1.6)	-3.467	2.54	H - M	-3.551	2.22	H - M
(2.3)	-3.658	1.92	M - M	-4.243	1.61	M - M
(2.4)	1.120	6.59	O - M	0.934	6.12	O - M
(2.5)	1.343	3.68	O - M	0.476	3.56	M - M
(2.6)	0.115	5.37	M - M	-0.036	5.08	M - M
(3.4)	0.193	6.81	M - M	0.103	6.57	M - M
(3.5)	-3.677	2.47	O - M	-3.728	2.16	O - M
(3.6)	-5.087	2.16	M - M	-5.076	1.83	M - M
(4.5)	1.935	4.62	O - M	1.778	4.03	O - M
(4.6)	-1.781	2.81	O - M	-2.264	2.43	O - M
(5.6)	0.977	6.17	M - M	0.845	6.17	M - M

**Tableau 16** : valeur de l'énergie d'interaction (en Kcal/mole) entre les deux molécules d'eau de labels  $N_1N_2$  de la configuration PYR(4+2) (formules analytiques empiriques).

$R_{\min}$  est la distance entre les plus proches atomes des deux molécules

M représente un des deux points portant une charge négative (voir fig 2)



N1N2	TIPS2	TIP3P	TIP4P	BF	SPC	ST2	BNS
(1.2)	0.233	0.620	0.110	0.122	0.716	0.291	0.536
(1.3)	0.102	0.187	0.078	0.009	0.168	0.157	0.069
(1.4)	0.031	0.074	0.013	0.025	0.061	0.072	0.007
(1.5)	0.026	0.050	0.015	0.008	0.043	0.052	0.016
(1.6)	0.770	0.678	0.813	0.732	0.368	1.016	0.633
(2.3)	0.567	0.315	0.585	0.492	0.031	0.771	0.390
(2.4)	0.046	0.089	0.026	0.019	0.075	0.098	0.028
(2.5)	0.018	0.034	0.012	0.000	0.030	0.030	0.009
(2.6)	0.161	0.251	0.117	0.005	0.220	0.236	0.099
(3.4)	0.175	0.336	0.086	0.126	0.275	0.464	0.183
(3.5)	0.042	0.081	0.022	0.019	0.067	0.090	0.025
(3.6)	0.159	0.260	0.079	0.112	0.207	0.405	0.211
(4.5)	0.788	0.851	0.767	0.620	0.560	0.579	0.201
(4.6)	0.186	0.329	0.112	0.067	0.279	0.385	0.140
(5.6)	0.127	0.235	0.099	0.028	0.213	0.177	0.045

**Tableau 17** : valeur absolue de la différence entre l'énergie d'interaction (en Kcal/mole) entre les deux molécule d'eau de labels  $N_1N_2$  de la configuration PL(3+3), calculer à partir de  $E_{SF}^{wv} + RW_{DIFF}$  et celle calculée à partir des formules analytiques empiriques.

N1N2	RWK1	TLPK	RWK2	SF
(1.2)	0.252	0.083	0.435	0.341
(1.3)	0.070	0.112	0.109	0.222
(1.4)	0.069	0.076	0.073	0.131
(1.5)	0.034	0.037	0.036	0.075
(1.6)	1.407	0.062	0.853	0.277
(2.3)	1.246	0.099	0.703	0.475
(2.4)	0.062	0.070	0.066	0.137
(2.5)	0.017	0.019	0.018	0.035
(2.6)	0.097	0.144	0.138	0.354
(3.4)	0.281	0.353	0.341	0.601
(3.5)	0.060	0.066	0.063	0.131
(3.6)	0.222	0.292	0.282	0.595
(4.5)	1.109	0.087	0.636	0.191
(4.6)	0.210	0.277	0.266	0.481
(5.6)	0.078	0.109	0.104	0.160

**Tableau 18** : valeur absolue de la différence entre l'énergie d'interaction (en Kcal/mole) entre les deux molécule d'eau de labels  $N_1N_2$  de la configuration PL(3+3), calculer à partir de  $E_{SF}^{ww} + RW_{DDF}$  et celle calculée à partir des formules analytiques semi - empiriques.

N1N2	AFHF	CH	MCY	NEAAP	HF	HFD	CC
(1.2)	0.163	1.201	0.858	0.162	0.304	1.574	1.101
(1.3)	0.135	0.313	0.077	0.173	0.423	0.300	0.064
(1.4)	0.035	0.076	0.020	0.064	0.243	0.230	0.002
(1.5)	0.027	0.019	0.018	0.044	0.151	0.146	0.007
(1.6)	0.116	0.664	1.055	3.542	1.776	3.311	1.573
(2.3)	0.256	0.597	0.917	2.907	1.554	3.037	1.432
(2.4)	0.055	0.069	0.042	0.078	0.289	0.276	0.019
(2.5)	0.015	0.006	0.008	0.030	0.083	0.080	0.004
(2.6)	0.226	0.331	0.172	0.215	0.727	0.588	0.111
(3.4)	0.299	0.554	0.255	0.311	1.232	1.037	0.147
(3.5)	0.050	0.062	0.039	0.070	0.269	0.258	0.016
(3.6)	0.303	0.496	0.271	0.234	1.105	0.913	0.165
(4.5)	0.096	0.607	1.008	3.165	2.158	3.600	1.359
(4.6)	0.284	0.487	0.231	0.309	1.068	0.889	0.150
(5.6)	0.125	0.247	0.068	0.226	0.481	0.402	0.060

**Tableau 19** : valeur absolue de la différence entre l'énergie d'interaction (en Kcal/mole) entre les deux molécule d'eau de labels  $N_1N_2$  de la configuration PL(3+3), calculer à partir de  $E_{SF}^{ww} + RVG_{DDH}$  et celle calculée à partir des formules analytiques théoriques empiriques.

N1N2	TIPS2	TIP3P	TIP4P	SPC	BF	ST2	BNS
(1.2)	0.275	0.246	0.363	0.475	0.417	1.104	1.378
(1.3)	0.111	0.158	0.086	0.140	0.031	0.184	0.103
(1.4)	0.086	0.160	0.056	0.139	0.012	0.159	0.047
(1.5)	0.056	0.101	0.015	0.074	0.077	0.216	0.141
(1.6)	0.670	0.263	0.793	0.029	0.835	1.203	1.304
(2.3)	0.239	0.405	0.131	0.336	0.132	0.571	0.253
(2.4)	0.117	0.229	0.053	0.186	0.091	0.321	0.123
(2.5)	0.060	0.116	0.039	0.101	0.006	0.104	0.025
(2.6)	0.270	0.237	0.007	0.139	0.584	0.138	0.425
(3.4)	0.694	0.911	0.586	0.841	0.318	0.955	0.566
(3.5)	0.044	0.087	0.021	0.069	0.029	0.111	0.038
(3.6)	0.109	0.221	0.051	0.180	0.082	0.303	0.109
(4.5)	0.080	0.474	0.016	0.617	0.078	0.662	0.758
(4.6)	2.216	1.960	1.585		0.497	0.437	0.726
(5.6)	0.230	0.087	0.351	0.198	0.404	0.520	0.258

**Tableau 20** : valeur absolue de la différence entre l'énergie d'interaction (en Kcal/mole) entre les deux molécule d'eau de labels  $N_1N_2$  de la configuration PL(4+2), calculer à partir de  $E_{SCF}^{WW} + RW6_{DIFF}$  et celle calculée à partir des formules analytiques empiriques.

N1N2	RWK1	TLPK	RWK2	SF
(1.2)	1.280	0.044	0.791	0.241
(1.3)	0.017	0.026	0.022	0.116
(1.4)	0.085	0.103	0.098	0.193
(1.5)	0.130	0.154	0.148	0.340
(1.6)	1.666	0.043	1.067	0.171
(2.3)	0.330	0.437	0.425	0.709
(2.4)	0.198	0.239	0.230	0.444
(2.5)	0.061	0.072	0.068	0.130
(2.6)	0.564	0.646	0.721	1.989
(3.4)	0.083	0.028	0.017	0.224
(3.5)	0.071	0.078	0.075	0.160
(3.6)	0.186	0.220	0.211	0.402
(4.5)	0.714	0.206	0.487	0.602
(4.6)	1.407	1.766	1.105	1.749
(5.6)	0.944	0.449	0.474	0.258

**Tableau 21** : valeur absolue de la différence entre l'énergie d'interaction (en Kcal/mole) entre les deux molécule d'eau de labels  $N_1N_2$  de la configuration PL(4+2), calculer à partir de  $E_{SF}^{ww} + RW6_{III}$  et celle calculée à partir des formules analytiques semi - empiriques.

N1N2	AFHF	CH	MCY	NEAAP	HF	HFD	CC
(1.2)	0.322	0.846	0.909	2.262	0.690	2.167	1.484
(1.3)	0.128	0.029	0.116	0.144	0.411	0.396	0.084
(1.4)	0.098	0.159	0.070	0.147	0.443	0.403	0.042
(1.5)	0.115	0.222	0.108	0.086	0.538	0.483	0.051
(1.6)	0.191	0.824	1.005	3.499	1.046	2.634	1.795
(2.3)	0.411	0.698	0.318	0.369	1.470	1.145	0.204
(2.4)	0.191	0.366	0.167	0.207	0.870	0.772	0.086
(2.5)	0.061	0.095	0.039	0.106	0.302	0.279	0.022
(2.6)	1.035	0.905	1.003	0.240	2.667	1.785	0.205
(3.4)	0.835	0.300	0.722	0.877	1.932	1.590	0.624
(3.5)	0.059	0.073	0.050	0.072	0.316	0.305	0.020
(3.6)	0.169	0.323	0.145	0.199	0.809	0.731	0.071
(4.5)	0.316	0.787	0.718	0.690	0.830	1.948	0.956
(4.6)	2.670	0.317	2.248	0.106	4.664	3.123	1.046
(5.6)	0.386	0.556	0.867	2.964	1.078	2.644	1.310

**Tableau 22** : valeur absolue de la différence entre l'énergie d'interaction (en Kcal/mole) entre les deux molécule d'eau de labels  $N_1N_2$  de la configuration PL(4+2), calculer à partir de  $E_{SF}^{ww} + RV6_{IIIHF}$  et celle calculée à partir des formules analytiques théoriques empiriques.

N1N2	TIPS2	TIP3P	TIP4P	SPC	BF	ST2	BNS
(1.2)	0.011	0.083	0.036	0.056	0.026	0.339	0.266
(1.3)	0.068	0.138	0.055	0.127	0.019	0.101	0.037
(1.4)	0.431	0.531	0.425	0.272	0.330	0.204	0.632
(1.5)	0.012	0.608	0.036	0.701	0.033	0.118	0.166
(1.6)	0.208	0.198	0.107	0.138	0.144	0.294	0.108
(2.3)	0.320	0.602	0.233	0.824	0.168	0.663	0.778
(2.4)	0.104	0.833	0.137	0.909	0.139	0.107	0.080
(2.5)	0.596	0.341	0.531	0.104	0.363	1.160	0.866
(2.6)	0.077	0.165	0.094	0.171	0.106	0.052	0.069
(3.4)	0.268	0.463	0.189	0.409	0.012	0.411	0.090
(3.5)	0.187	0.110	0.078	0.051	0.193	0.225	0.051
(3.6)	0.202	0.341	0.110	0.281	0.121	0.533	0.320
(4.5)	0.125	0.299	0.132	0.295	0.111	0.199	0.162
(4.6)	0.210	0.353	0.144	0.308	0.030	0.367	0.153
(5.6)	0.497	0.760	0.651	0.380	0.659	0.165	0.850

**Tableau 23** : valeur absolue de la différence entre l'énergie d'interaction (en Kcal/mole) entre les deux molécule d'eau de labels  $N_1N_2$  de la configuration PYR(3+3), calculer à partir de  $E_{SF}^{WW} + RW_{DDF}$  et celle calculée à partir des formules analytiques empiriques.

N1N2	RWK1	TLPK	RWK2	SF
(1.2)	0.050	0.063	0.083	0.109
(1.3)	0.045	0.062	0.059	0.097
(1.4)	0.731	0.256	0.367	0.228
(1.5)	0.510	0.315	0.507	0.246
(1.6)	0.190	0.265	0.256	0.970
(2.3)	0.133	0.709	0.072	0.465
(2.4)	0.636	0.403	0.562	0.407
(2.5)	1.086	0.103	0.634	0.437
(2.6)	0.026	0.012	0.014	0.093
(3.4)	0.219	0.310	0.300	0.434
(3.5)	0.166	0.248	0.243	1.093
(3.6)	0.294	0.393	0.383	0.660
(4.5)	0.047	0.106	0.106	0.030
(4.6)	0.195	0.280	0.272	0.445
(5.6)	0.909	0.814	0.425	0.300

**Tableau 24** : valeur absolue de la différence entre l'énergie d'interaction (en Kcal/mole) entre les deux molécule d'eau de labels  $N_1N_2$  de la configuration PYR(3+3), calculer à partir de  $E_{SF}^{vw} + RM6_{IIIH}$  et celle calculée à partir des formules analytiques semi - empiriques.



N1N2	AFHF	CH	MCY	NEAAP	HF	HFD	CC
(1.2)	0.180	0.569	0.0145	0.098	0.337	0.823	0.067
(1.3)	0.057	0.133	0.0190	0.132	0.242	0.199	0.022
(1.4)	0.281	0.533	0.8463	2.550	1.775	3.177	1.072
(1.5)	0.135	1.116	0.7248	0.239	0.621	1.664	1.111
(1.6)	0.568	0.509	0.6138	0.070	1.497	1.166	0.244
(2.3)	0.538	0.572	0.6991	1.470	0.914	2.370	1.076
(2.4)	0.258	1.045	0.6375	0.024	0.201	1.177	0.964
(2.5)	0.193	0.667	0.8630	2.206	1.729	3.049	1.280
(2.6)	0.029	0.284	0.0690	0.182	0.066	0.193	0.010
(3.4)	0.358	0.591	0.2443	0.442	1.202	0.931	0.188
(3.5)	0.652	0.498	0.7433	0.032	1.537	1.149	0.306
(3.6)	0.316	0.661	0.2681	0.306	1.277	0.976	0.171
(4.5)	0.069	0.451	0.0893	0.292	0.141	0.060	0.019
(4.6)	0.309	0.564	0.2053	0.329	1.008	0.751	0.153
(5.6)	0.192	0.415	1.0747	4.359	1.883	3.565	1.478

**Tableau 25 :** valeur absolue de la différence entre l'énergie d'interaction (en Kcal/mole) entre les deux molécule d'eau de labels  $N_1N_2$  de la configuration  $PYR(3+3)$ , calculer à partir de  $E_{XF}^{WW} + RVG_{IIIIF}$  et celle calculée à partir des formules analytiques théoriques empiriques.

N1N2	TIPS2	TIP3P	TIP4P	SPC	BF	ST2	BNS
(1.2)	3.941	3.695	3.013	3.821	1.696	0.120	1.636
(1.3)	0.129	0.293	0.175	0.316	0.218	0.086	0.150
(1.4)	0.202	0.247	0.087	0.184	0.204	0.468	0.292
(1.5)	0.154	0.282	0.090	0.238	0.060	0.324	0.110
(1.6)	0.720	0.794	0.561	1.016	0.392	0.403	0.487
(2.3)	0.654	0.230	0.766	0.442	0.862	1.270	1.855
(2.4)	0.123	0.237	0.067	0.197	0.066	0.295	0.109
(2.5)	1.547	1.841	1.266	1.811	0.691	0.629	0.171
(2.6)	0.230	0.410	0.210	0.392	0.129	0.219	0.068
(3.4)	0.153	0.255	0.135	0.239	0.071	0.144	0.054
(3.5)	0.296	0.630	0.162	0.880	0.062	0.310	0.361
(3.6)	0.892	0.335	0.890	0.071	0.782	1.246	1.235
(4.5)	0.089	0.139	0.014	0.078	0.272	0.496	0.339
(4.6)	0.735	1.003	0.591	1.086	0.316	0.327	0.810
(5.6)	0.134	0.117	0.073	0.079	0.073	0.145	0.013

**Tableau 26** : valeur absolue de la différence entre l'énergie d'interaction (en Kcal/mole) entre les deux molécule d'eau de labels  $N_1N_2$  de la configuration  $PYR(4+2)$ , calculer à partir de  $E_{XF}^{vw} + RV6_{III}$  et celle calculée à partir des formules analytiques empiriques.

N1N2	AFHF	CH	MCY	NEAAP	HF	HFD	CC
(1.2)	2.472	0.523	1.234	0.044	2.680	1.077	1.019
(1.3)	0.058	0.523	0.204	0.293	0.310	0.636	0.048
(1.4)	0.535	0.724	0.453	0.139	1.300	1.035	0.220
(1.5)	0.227	0.419	0.182	0.263	0.914	0.777	0.114
(1.6)	0.714	0.376	0.589	1.336	0.650	2.159	0.738
(2.3)	0.040	1.378	1.165	2.528	0.752	0.879	2.182
(2.4)	0.183	0.358	0.149	0.219	1.344	1.225	0.085
(2.5)	1.492	0.305	0.705	1.063	6.318	4.592	0.684
(2.6)	0.221	0.514	0.040	0.404	0.351	0.093	0.095
(3.4)	0.164	0.361	0.076	0.260	0.411	0.251	0.098
(3.5)	0.526	0.684	0.721	1.847	1.077	2.616	1.468
(3.6)	0.102	0.974	0.944	2.892	1.673	3.124	1.990
(4.5)	0.342	0.758	0.291	0.109	1.253	0.901	0.158
(4.6)	0.788	0.662	0.248	0.171	0.369	0.694	0.377
(5.6)	0.333	0.283	0.369	0.067	0.889	0.732	0.210

**Tableau 28** : valeur absolue de la différence entre l'énergie d'interaction (en Kcal/mole) entre les deux molécule d'eau de labels  $N_1N_2$  de la configuration  $PYR(4+2)$ , calculer à partir de  $E_{SF}^{wv} + RW_{DIF}$  et celle calculée à partir des formules analytiques théoriques empiriques.

<i>Potentiel</i>	<i>Configuration PL(3+3)</i>	<i>Configuration PL(4+2)</i>	<i>Configuration PYR(3+3)</i>	<i>Configuration PYR(4+2)</i>
TIP3P	-7.258	4.764	-14.481	6.876
TIP4P	-9.357	0.919	-17.132	1.056
TIPS2	-8.782	2.557	-16.608	3.501
SPC	-6.560	5.260	-13.473	7.736
BF	-10.261	-1.931	-18.123	-2.902
HF	-7.680	10.595	-17.490	7.016
HFD	-14.365	1.430	-27.780	-5.678
ST2	-8.452	-0.176	-16.668	-5.540
CC	-12.682	-3.277	-22.714	-8.500
CH	-13.689	-6.053	-25.491	-12.187
TLPK	-9.351	-0.269	-17.656	0.619
BNS	-8.485	-3.631	-16.225	-10.958
AFHF	-5.778	6.802	-12.697	4.280
SF	-10.282	-5.373	-18.475	-7.460
RWK1	-13.176	-4.944	-21.960	-4.541
RWK2	-12.082	-3.917	-21.013	-4.726
MCY	-10.598	1.299	-19.800	-4.770
NEAAP	-16.383	-7.740	-26.104	-12.167
$E_{SF}^{WW} + RVG_{DIFF}$	-7.961	-0.184	-16.875	-6.250

Tableau 29 : Energie totale (en Kcal / mole) des interactions entre deux molécules d'eau dans le système  $(H_3O)^+ (H_2O)_6$

Potentiel	Configuration PL(3+3)	Configuration PL(4+2)	Configuration PYR(3+3)	Configuration PYR(4+2)
TIP3P	4.389	5.64	5.82	13.801
TIP4P	2.933	4.147	2.955	9.119
TIPS2	3.430	5.25	3.315	11.538
SPC	3.314	5.452	5.027	14.132
BF	2.383	3.588	2.454	6.248
HF	11.86	18.066	14.431	20.690
HFD	16.639	20.404	21.247	20.790
ST2	4.822	6.983	4.138	8.838
CC	6.208	7.998	8.160	10.365
CH	5.728	6.495	8.616	10.197
TLPK	1.885	4.508	4.339	10.689
BNS	2.593	6.258	4.628	8.31
AFHF	2.182	6.984	4.177	10.536
SF	4.20	7.731	6.012	8.885
RWK1	5.215	7.733	5.235	9.696
RWK2	4.121	5.935	4.283	7.987
MCY	5.03	8.481	7.112	8.398
NEAAP	11.93	11.97	12.72	11.63

Tableau 30 : Somme des valeurs absolues des différences entre l'énergie d'interactions (en Kcal/mole), entre deux molécules d'eau, calculées à partir des formules analytiques et à partir de calcul théoriques  $E_{SF}^{WW} + RW6_{DIFF}$  dans le système  $(H_3O)^+ (H_2O)_6$ .

Potentiel	Configuration PL(3+3)	Configuration PL(4+2)	Configuration PYR(3+3)	Configuration PYR(4+2)
TIP3P	0.703	4.94	2.394	13.126
TIP4P	1.396	1.103	0.257	7.706
TIPS2	0.821	2.741	0.267	9.751
SPC	1.401	5.444	3.402	13.986
BF	2.3	1.747	1.248	3.347
HF	0.281	10.779	0.615	13.266
HFD	6.404	1.614	10.905	0.572
ST2	0.491	0.007	0.207	0.71
CC	4.721	3.093	5.839	2.25
CH	5.728	5.869	8.616	5.937
TLPK	1.391	0.085	0.781	6.869
BNS	0.497	3.447	0.65	4.708
AFHF	2.183	6.986	4.177	10.73
SF	2.321	5.189	1.6	1.79
RWK1	5.215	4.76	5.035	1.709
RWK2	4.121	3.733	4.138	1.524
MCY	2.637	1.483	2.925	1.48
NEAAP	8.422	3.372	9.229	5.917

Tableau 31 : Valeur absolue de la différence entre les énergies totales (en Kcal/mole) des interactions entre deux molécules d'eau dans le système  $(H_3O)^+ (H_2O)_6$  calculées à partir des formules analytiques et le calcul théorique

$$E_{SF}^{WW} + RW6_{DIFF}$$



# *Chapitre 4*

**Etude de l'interaction du dimère de l'eau**

**en fonction de la distance**

**inter - oxygènes**

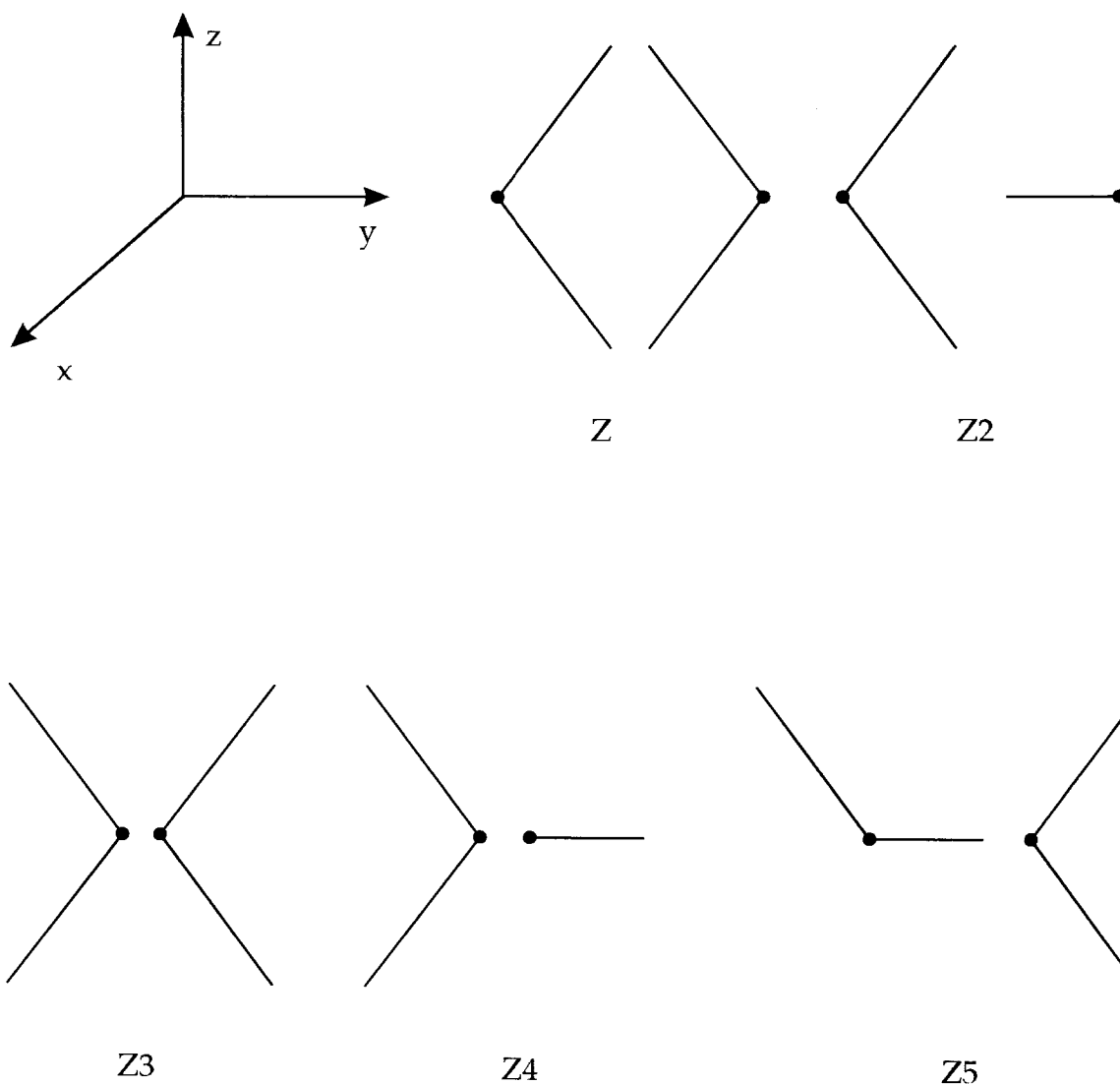


#### 4. Etude de L'interaction du dimère de l'eau en fonction de la distance

##### Inter-oxygènes

##### 4.1 Introduction

Dans cette partie et à partir des formules analytiques SPC, TIP3P, BF, TIPS2, TIP4P, ST2, CH, CC, MCY, AFHF, TLPK, RWK1, RWK2 et SF, nous avons tracé les courbes représentant l'énergie du dimère en fonction de la distance entre les oxygènes des deux molécules d'eau. Cette étude a été faite pour cinq configurations choisies du dimère que nous avons dénotées Z, Z2, Z3, Z4, Z5 et qui correspondent aux figures suivantes :





# FORMULES EMPIRIQUES

## configuration z

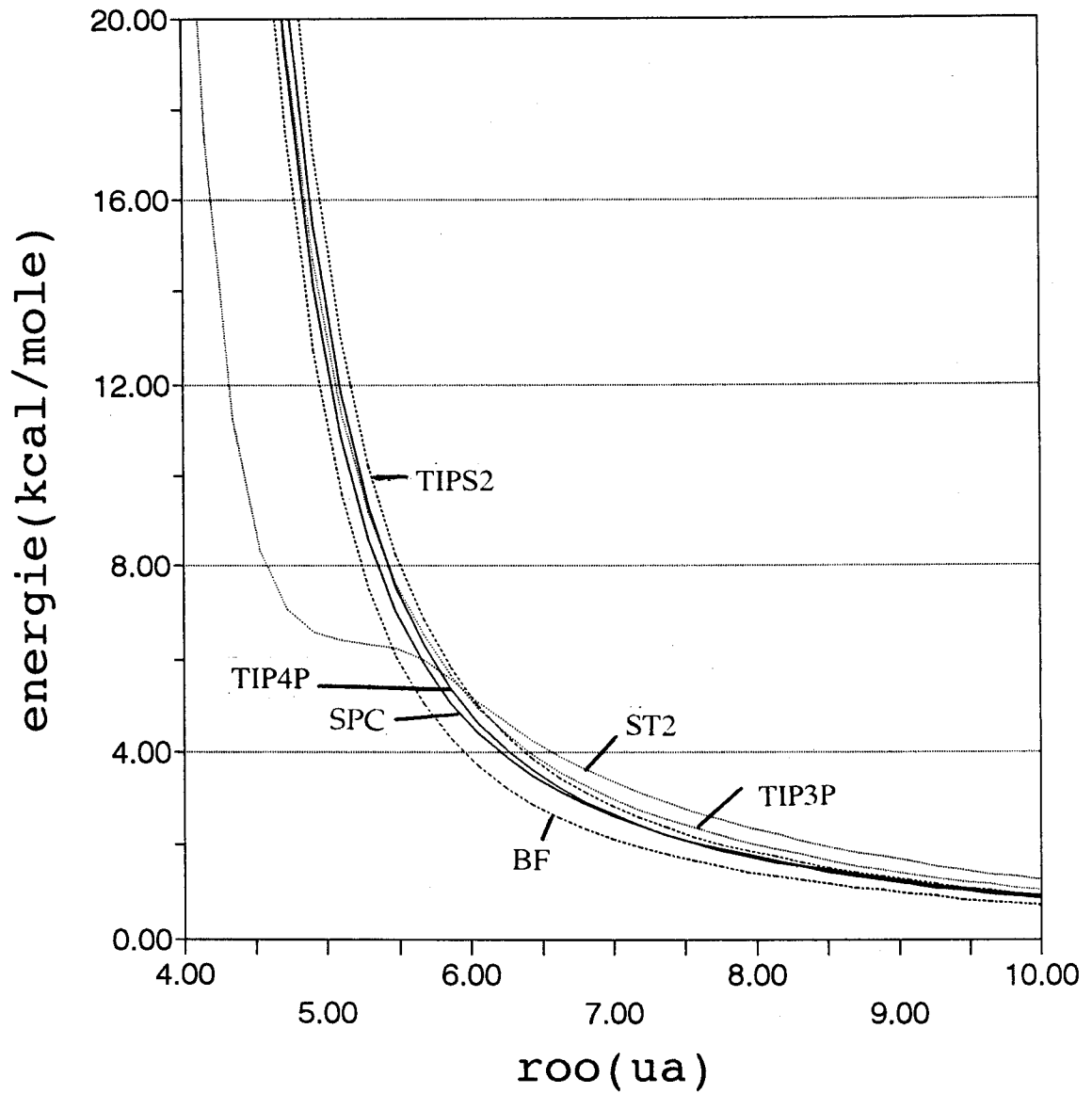
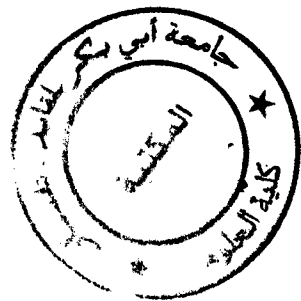


Figure N° 7



# FORMULES AB INITIO

configuration z

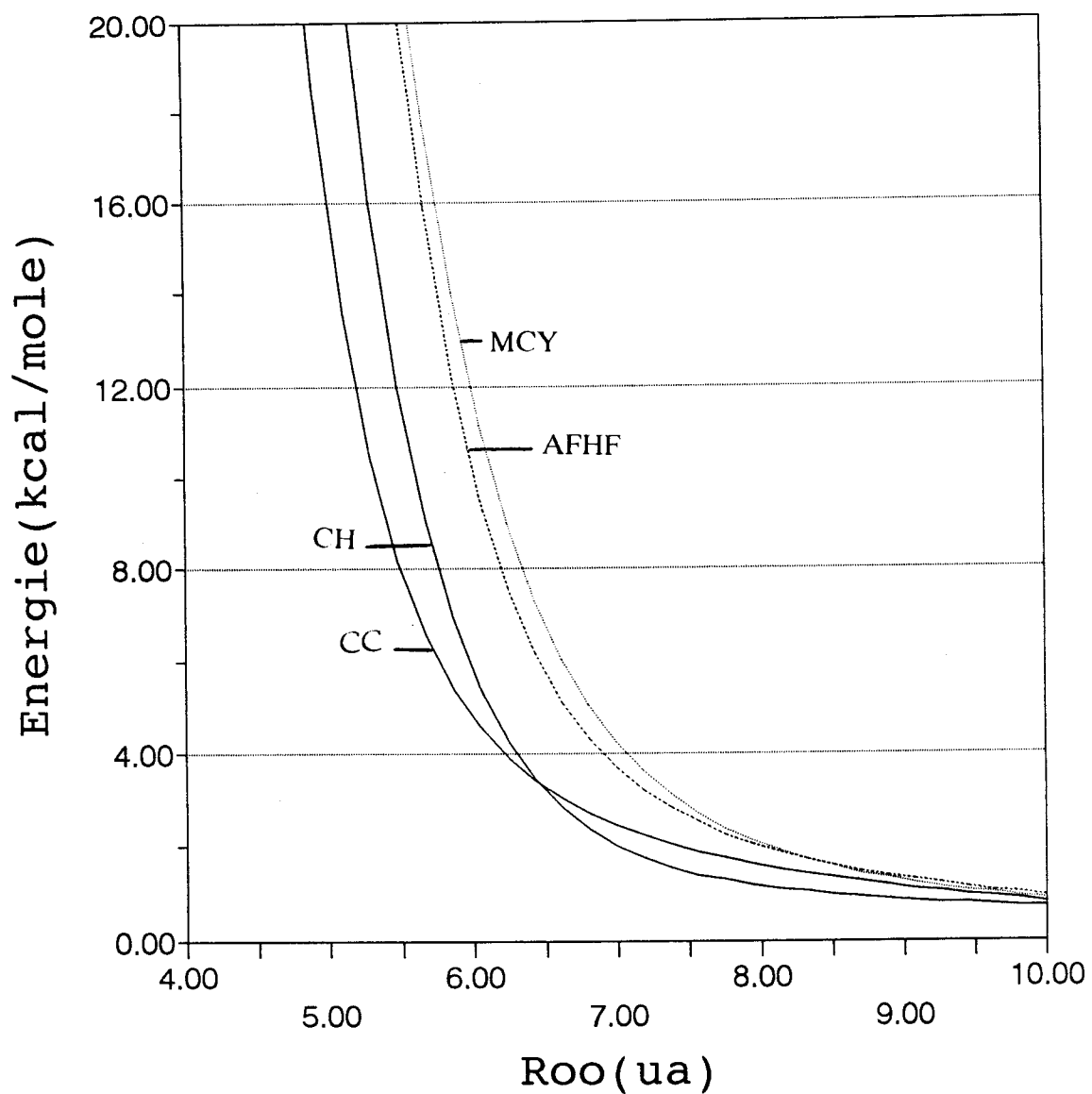


Figure N° 8

# FORMULES SEMIEMPIRIQUES configuration z

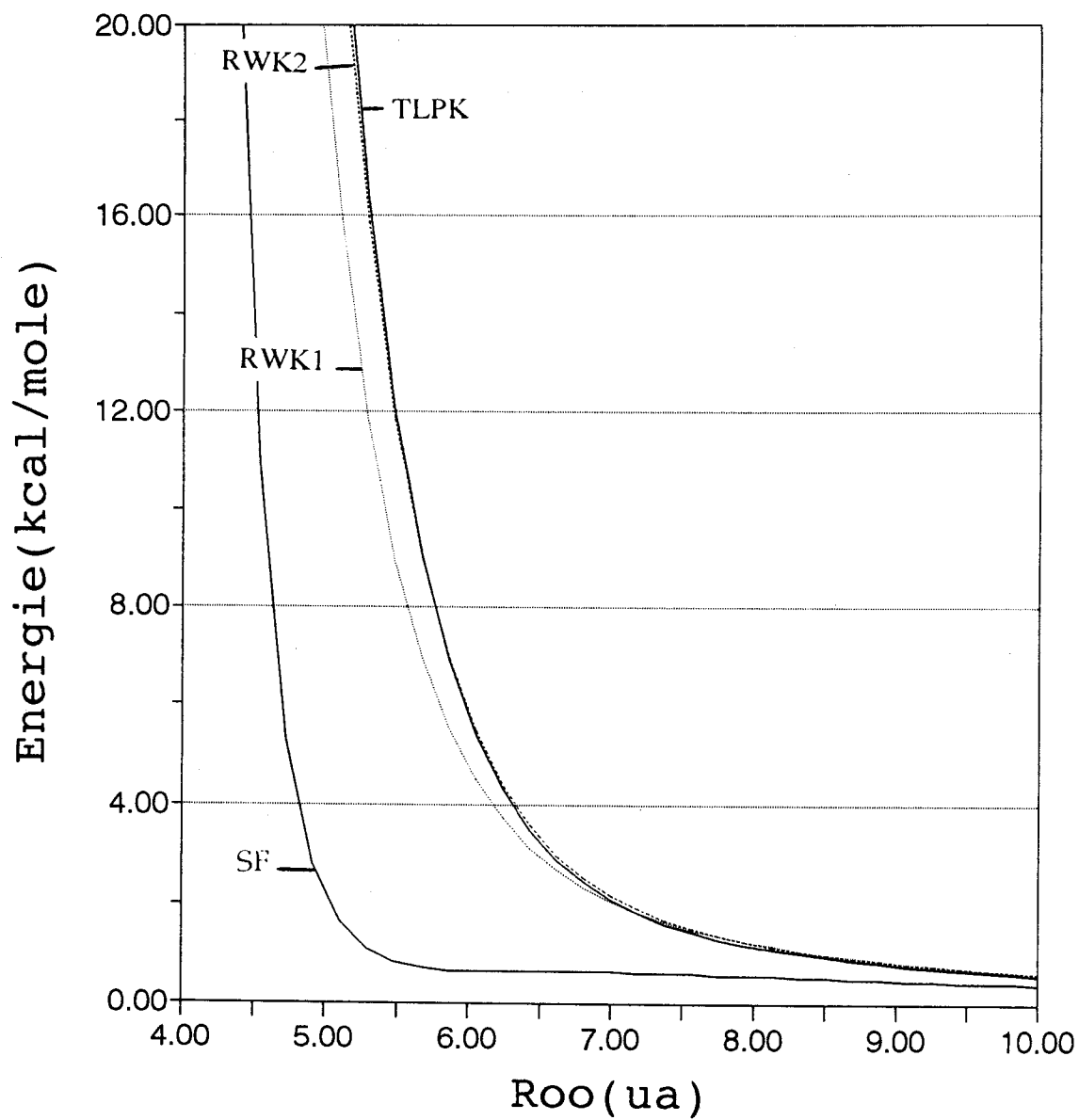


Figure N° 9

# FORMULES AB INITIO configuration z2

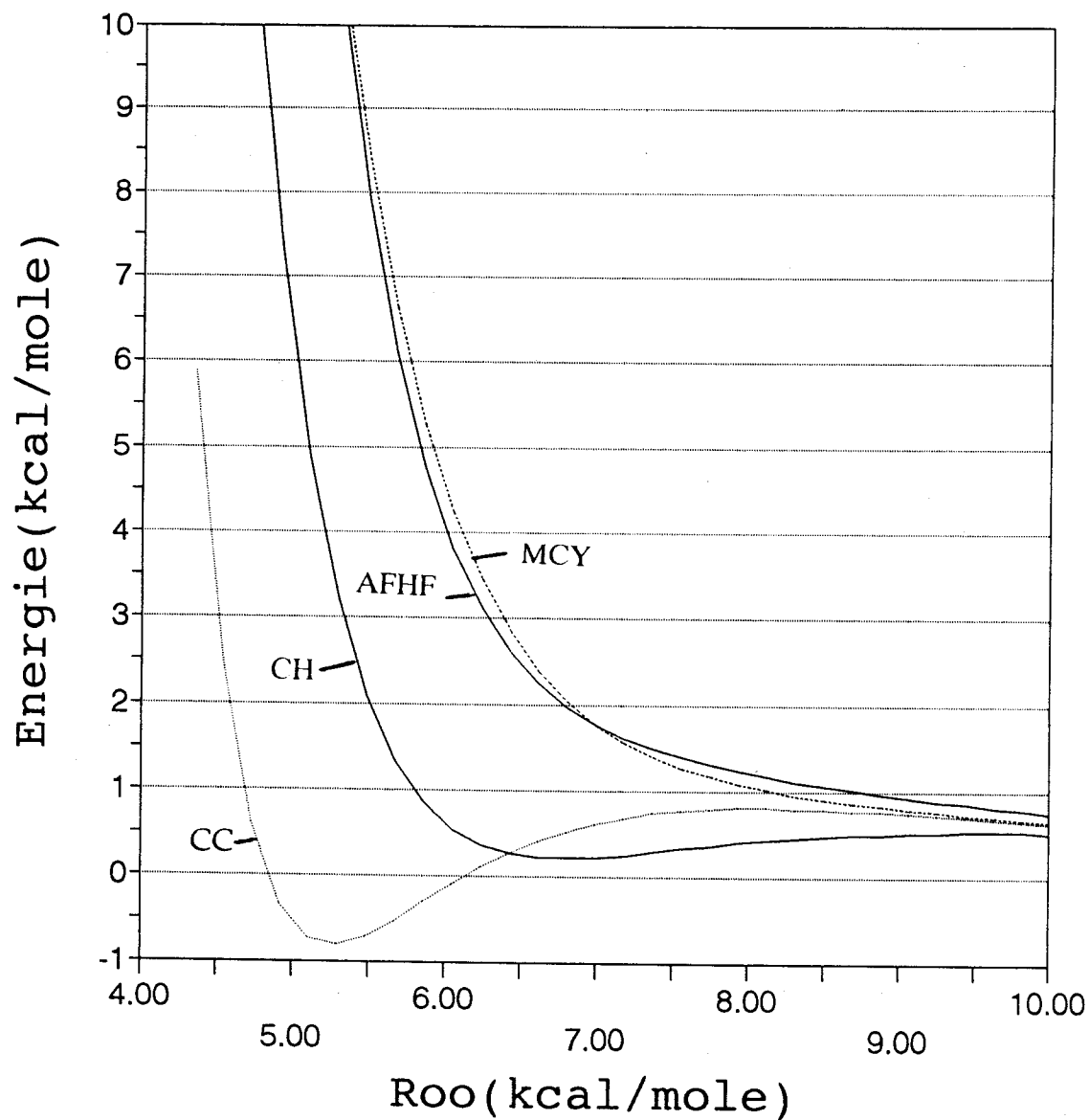


Figure N° 10

# FORMULES EMPIRIQUES

configuration z2

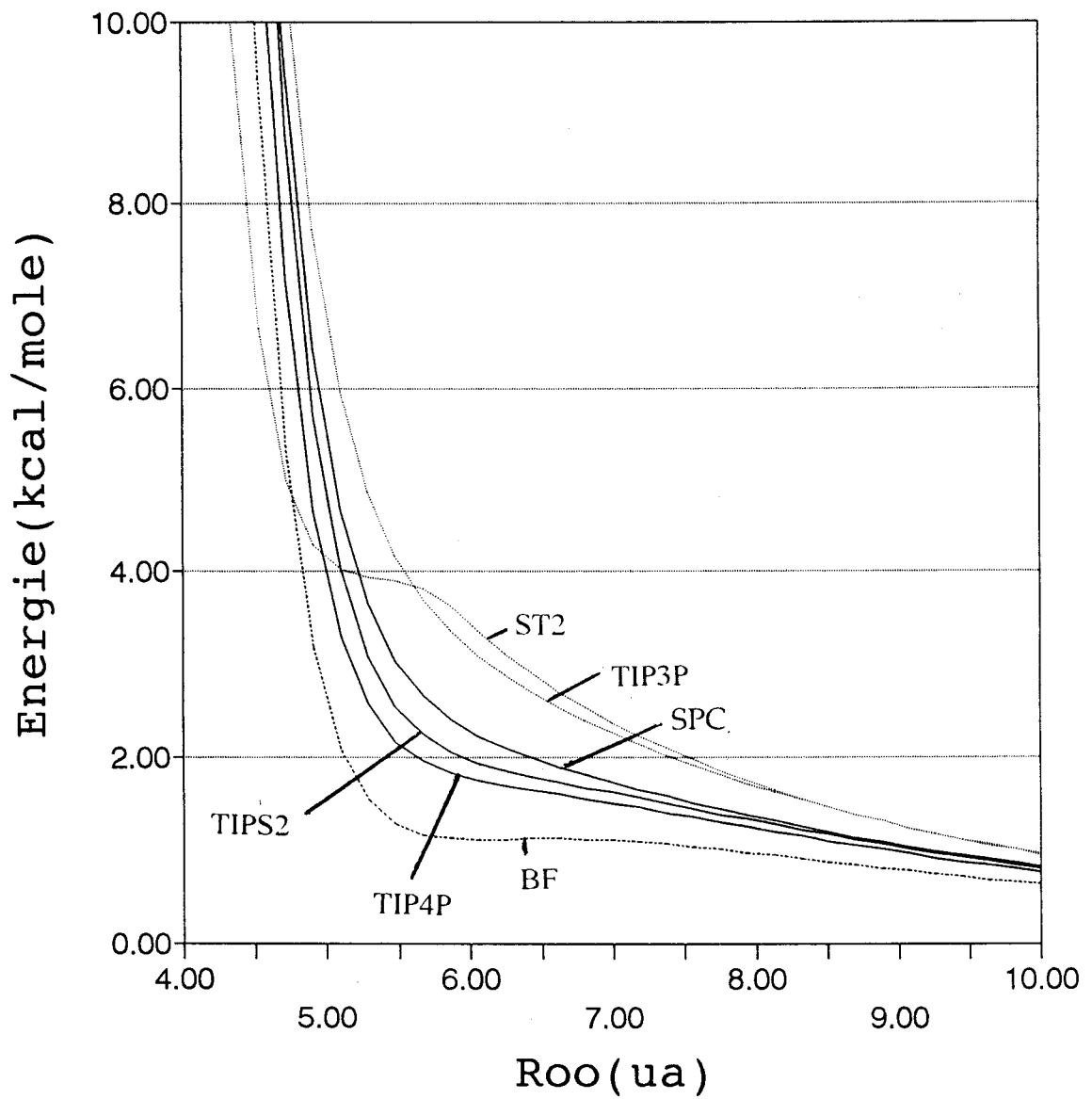


Figure N° 11

# FORMULES SEMIEMPIRIQUES configuration .z2

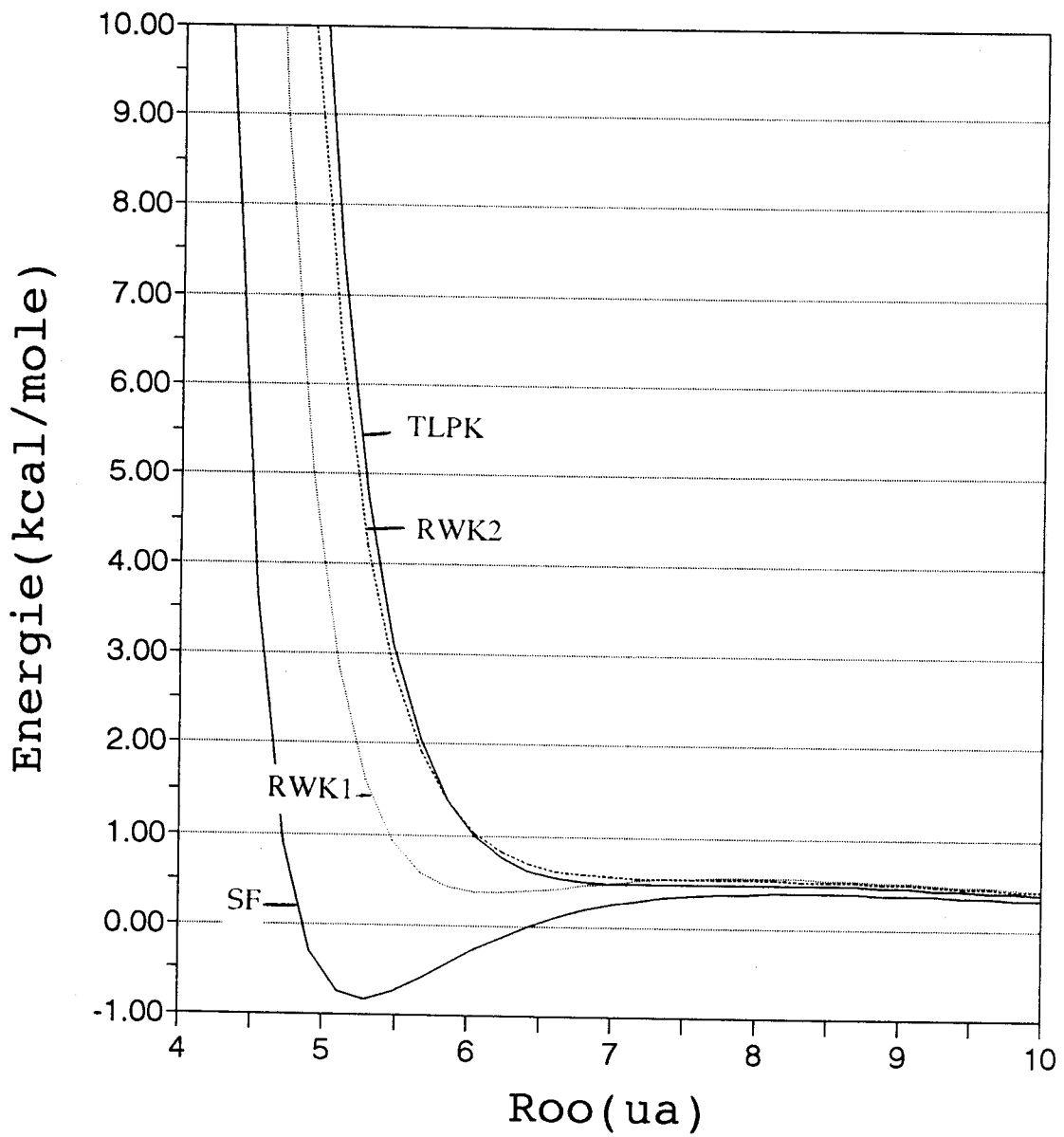


Figure N° 12

# FORMULES AB INITIO

configuration z3

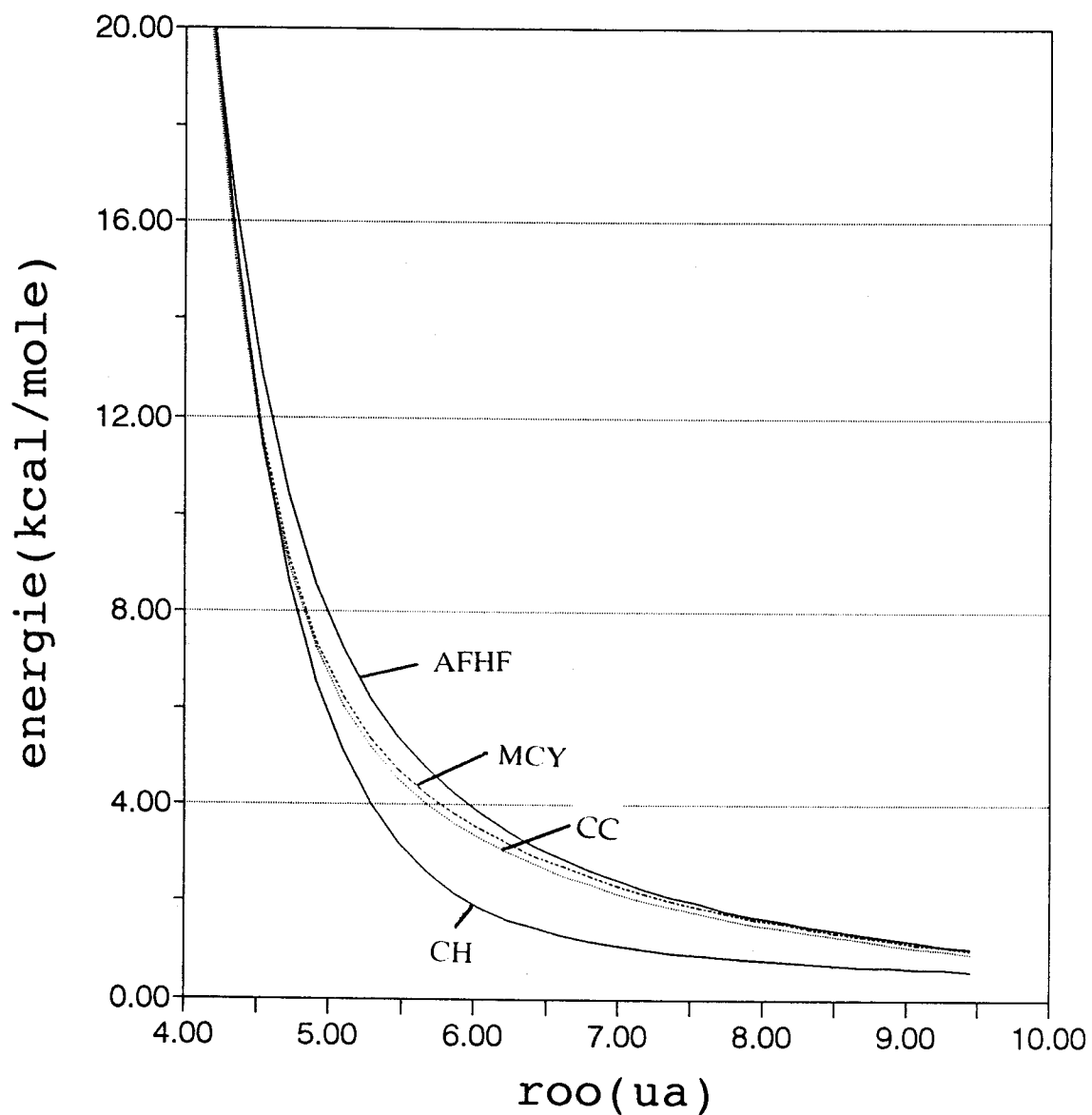


Figure N° 13

# FORMULES EMPIRIQUES

## configuration z3

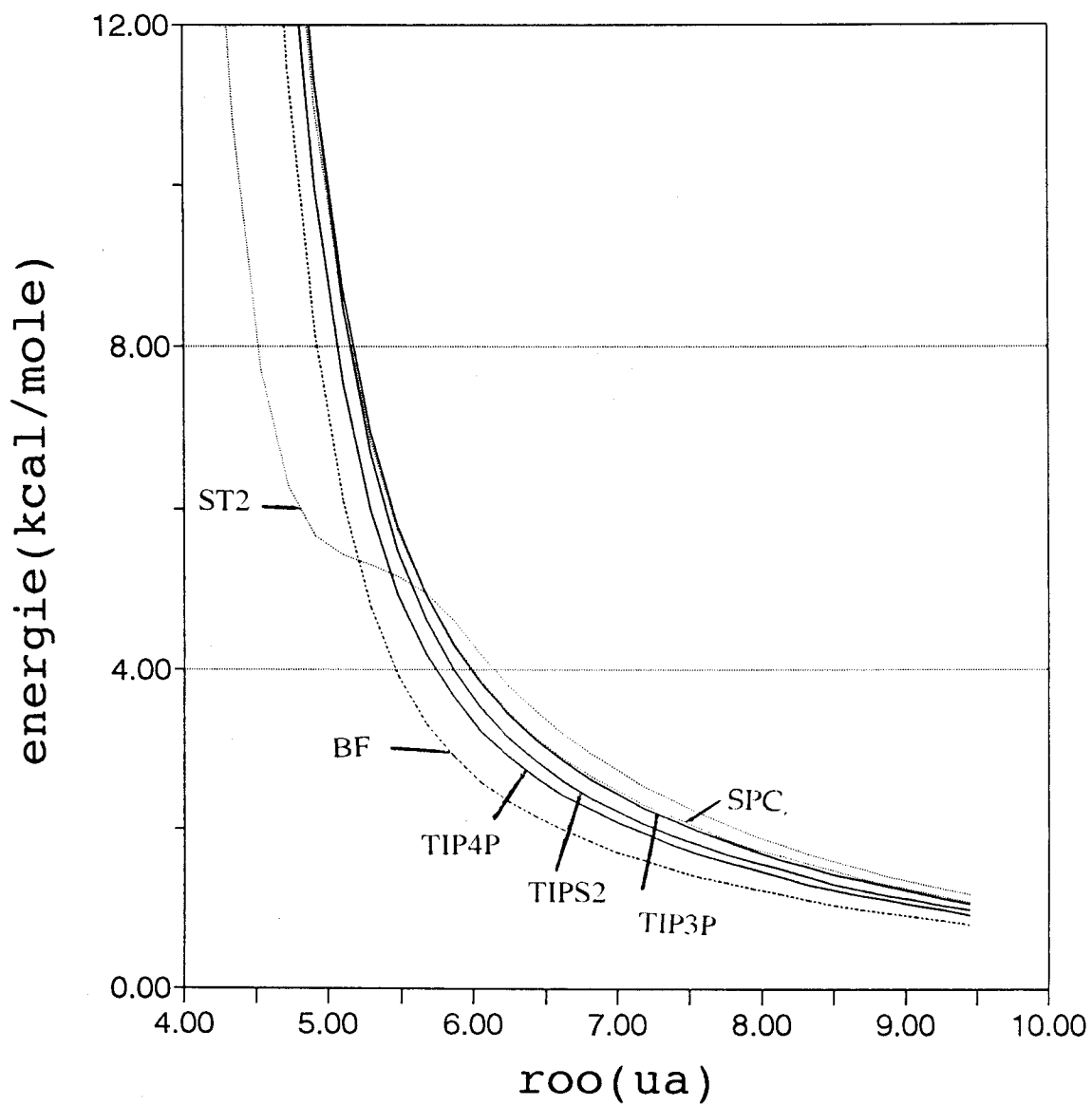


Figure N° 14



# FORMULES SEMIEMPIRIQUES configuration z3

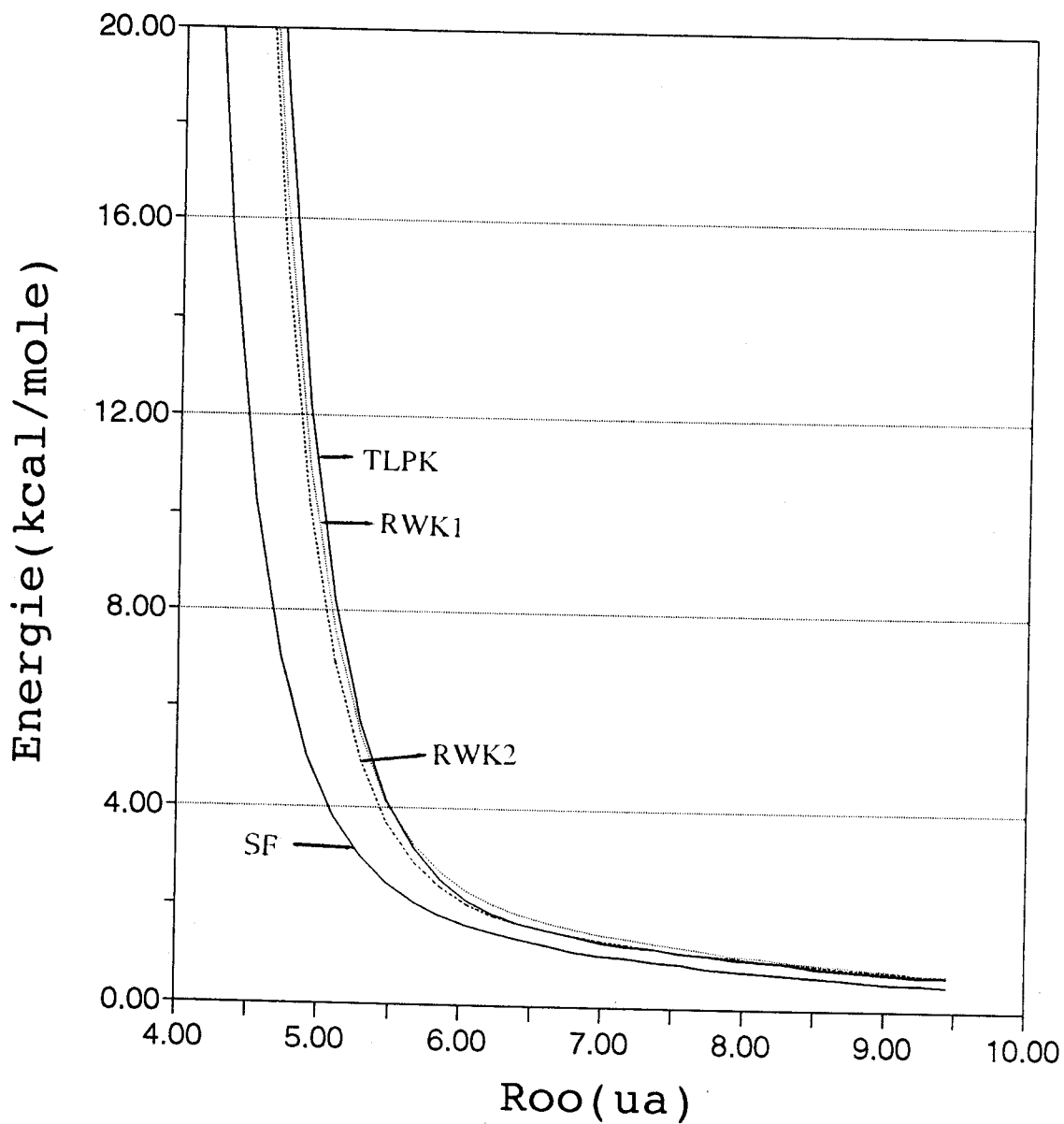


Figure N° 15

# FORMULES AB INITIO

configuration z4

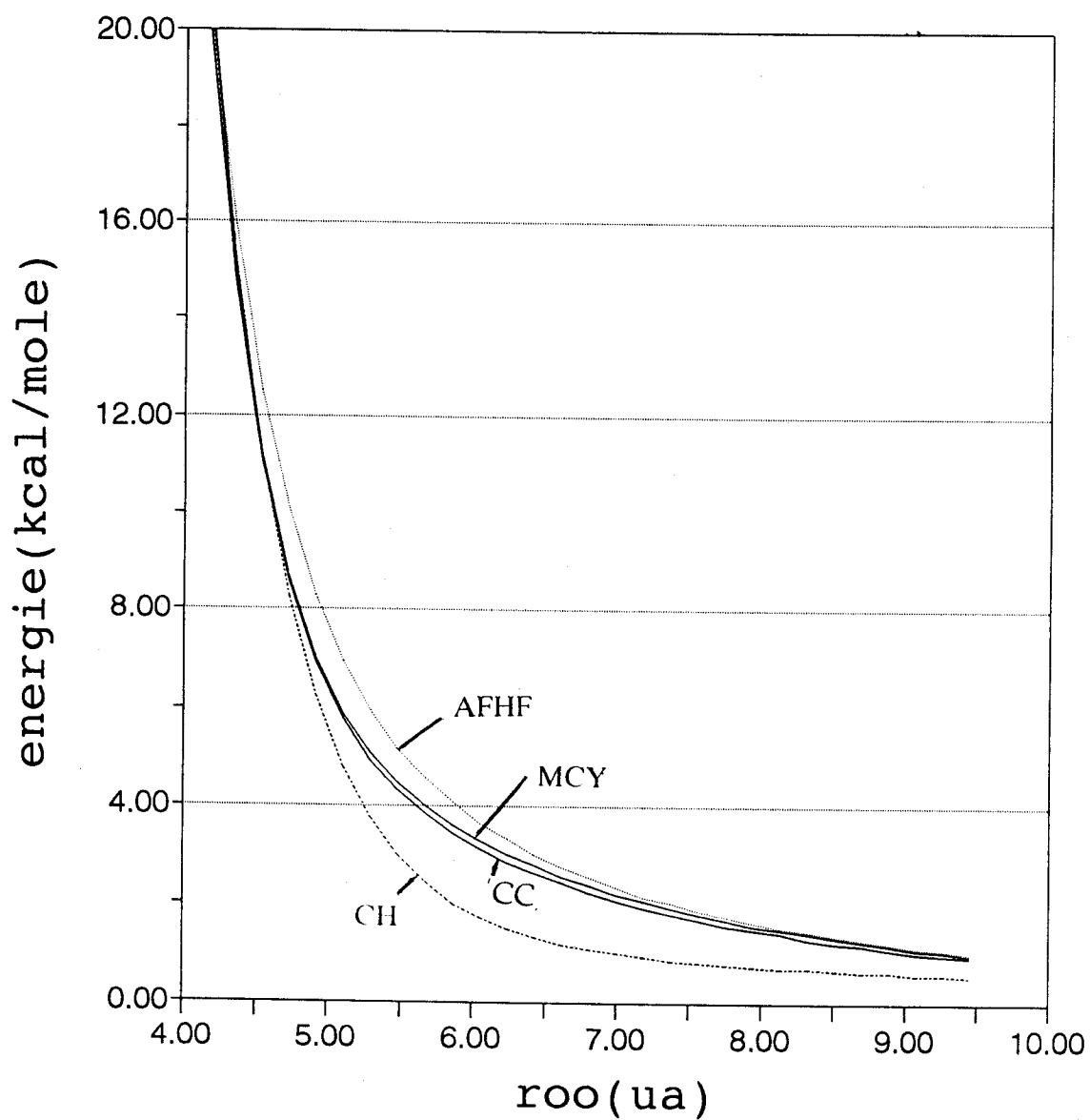


Figure N° 16

# FORMULES SEMIEMPIRIQUES configuration z4

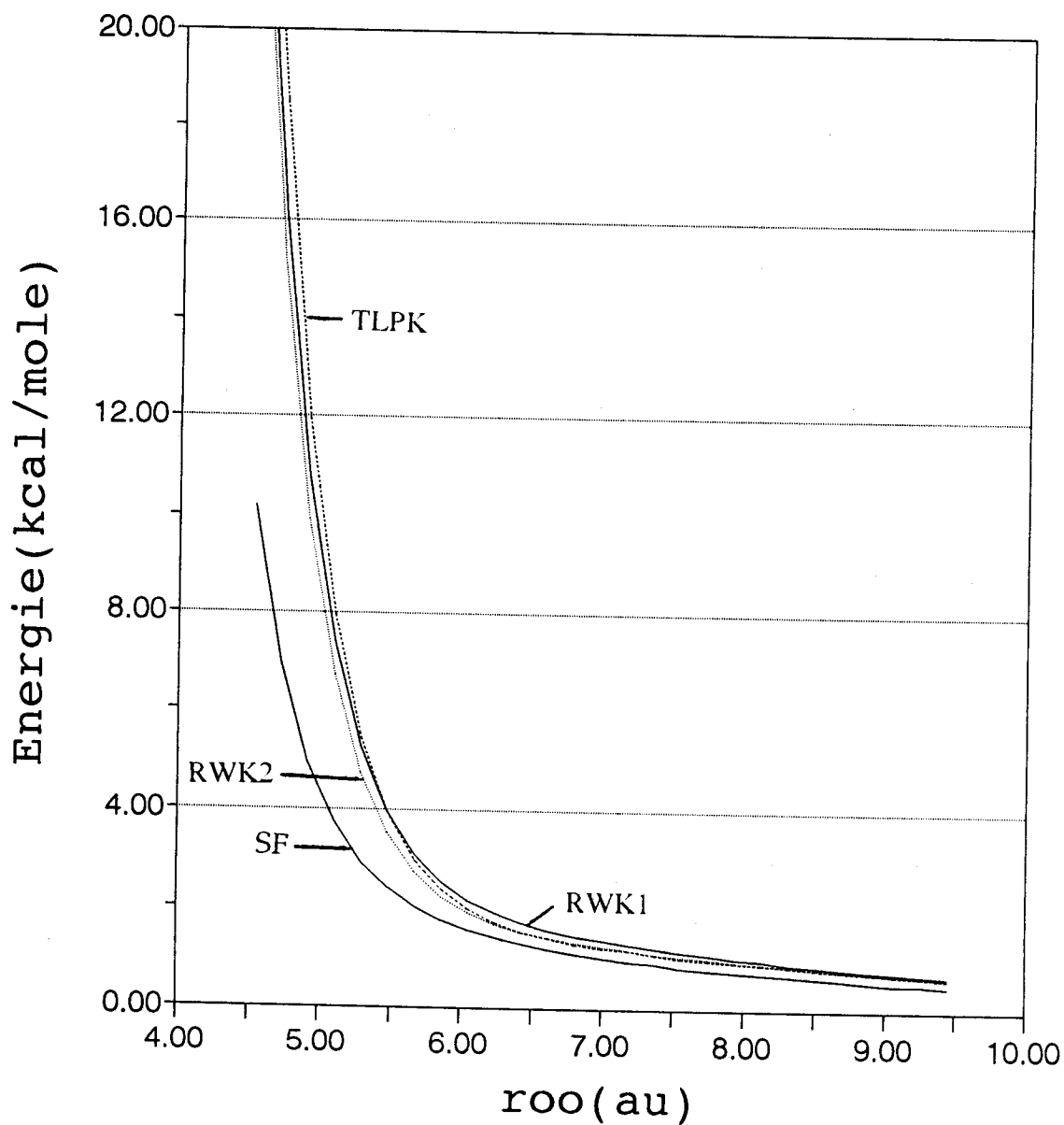


Figure N° 17

# FORMULES AB INITIO

configuration z5

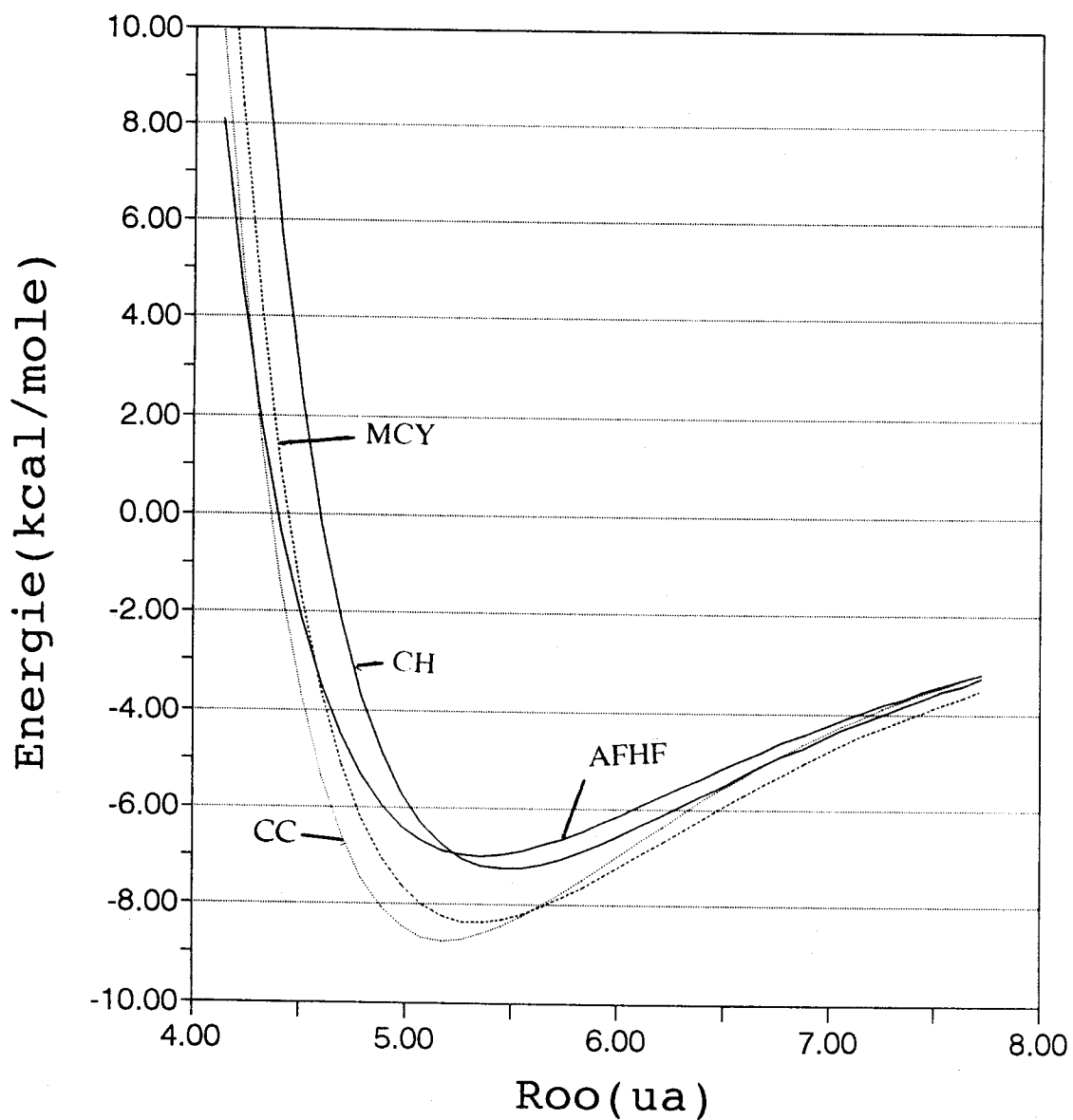


Figure N° 18

# FORMULES EMPIRIQUES

configuration z5

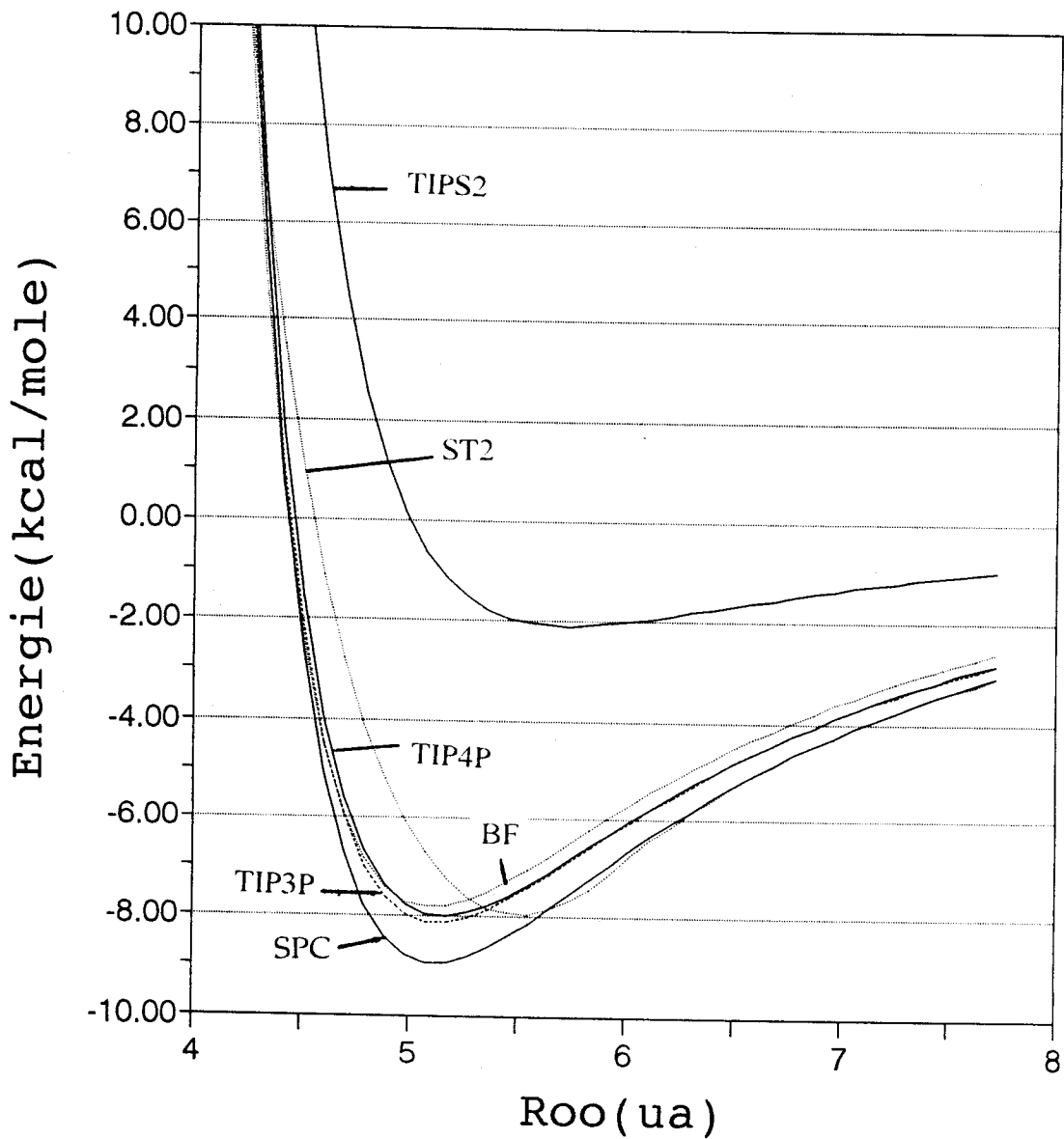


Figure N° 19

# METHODES SEMIEMPIRIQUES configuration Z5

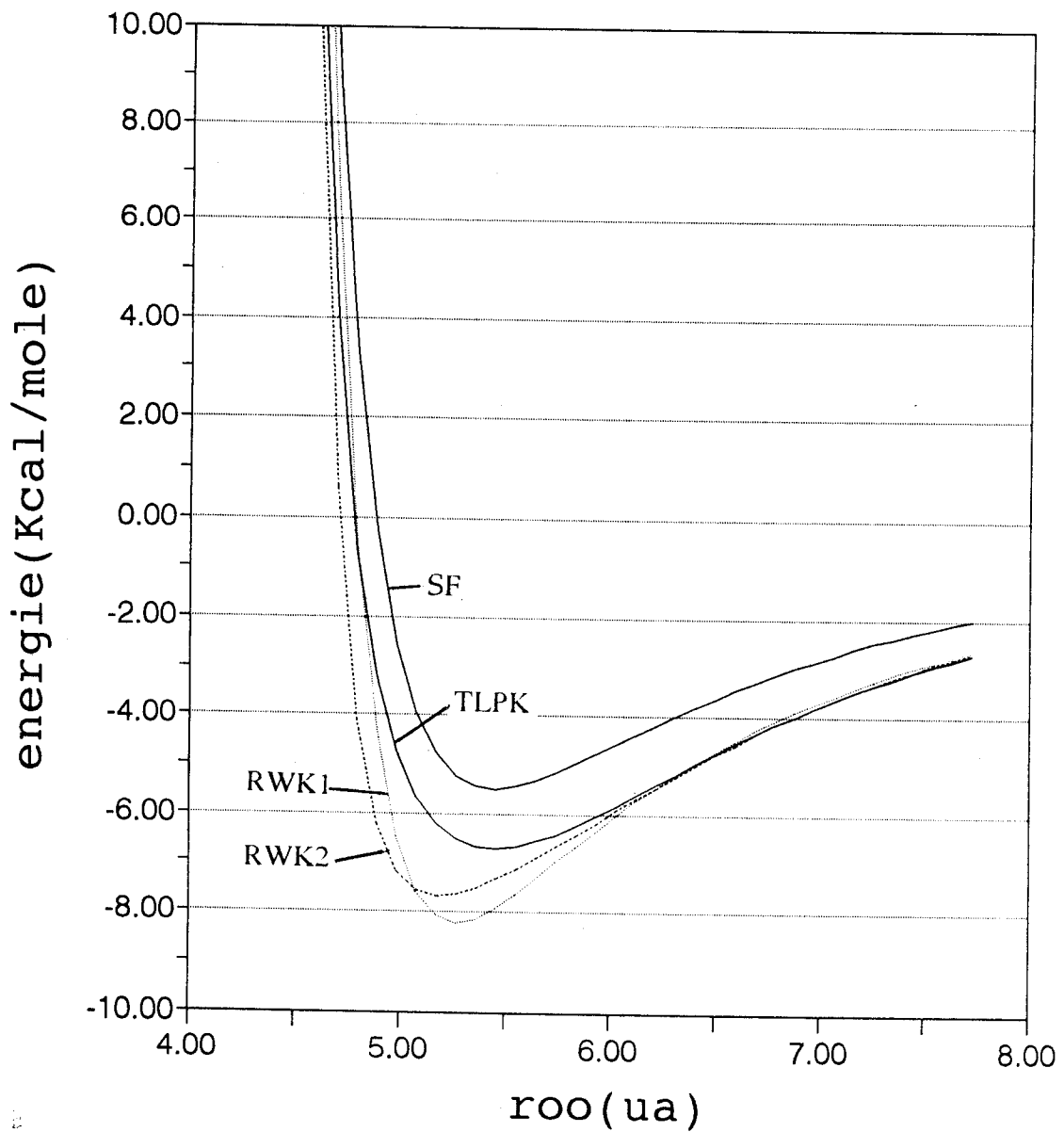


Figure N° 20

Les cinq configurations représentent les plus importants types d'approches entre les deux molécules d'eau du dimère. Ces molécules d'eau sont prises dans les géométries décrites par les auteurs de chaque formule analytique. Pour les cinq configurations, les molécules d'eau du dimère se trouvent sur le plan (yz) et les oxygènes sur l'axe y. La configuration Z correspond au cas où les plus proches atomes sont des hydrogènes, Z3 le cas où les plus proches atomes sont des oxygènes et Z5 le cas où il existe une liaison hydrogène intermoléculaire et donc des plus proches atomes du type hydrogène-oxygène. Les configurations Z2 et Z4 sont similaires respectivement à Z et Z3 avec une rotation de l'une des deux molécules du dimère de  $90^\circ$  autour de l'axe y.

Dans cette étude, il est difficile de prévoir le potentiel qui donne les meilleures valeurs de l'énergie du dimère pour une configuration donnée, car dans cette partie nous ne disposons pas de valeurs de calcul SCF+RW6 que nous avons considéré comme référence d'énergie auparavant.

#### 4.2 Etude des courbes de potentiels

Pour la configuration Z l'allure des courbes est la même pour toutes les formules analytiques. Les graphes des potentiels TIPS2, TIP4P, TIP3P, SPC et BF ont à peu près la même courbure. Cependant celle de ST2 est la même pour des distances de doo supérieures à  $5.91 \text{ \AA}$ . Cette valeur correspond à la distance au dessus de laquelle la fonction d'amortissement S du potentiel ST2 prend une valeur constante et égale à 1. Dans cette zone de distance, les valeurs de l'énergie du dimère obtenues par ST2 sont toujours supérieures à celles des autres potentiels empiriques (voir graphe Z empirique). Pour les distances de doo inférieures à  $5.91 \text{ \AA}$ , la fonction d'amortissement S prend des valeurs strictement inférieure à 1. Ceci engendre comme le montre la figure Z empirique, que l'augmentation de l'énergie quand doo diminue est amoindrie par rapport aux autres potentiels empiriques et par rapport à l'autre partie de la courbe de ST2. Dans cette zone le potentiel ST2 change alors de courbure et passe par des points d'intersection avec les courbes des autres potentiels empiriques et pour les distances de doo encore plus petites les valeurs de l'énergie de ST2 deviennent plus petites que celles de tout les autres potentiels empiriques. Ce cas où les valeurs de ST2 sont inférieures à celles de BF n'a pas été rencontré dans les dimères concernés par le chapitre 3.

Les formules RWK1, RWK2 et TLPK donnent presque les mêmes valeurs de l'énergie. Pour  $d_{oo}$  supérieures à 7 ua, ils sont confondus, par contre le potentiel SF donne toujours des valeurs de l'énergie inférieures à celles de tout les autres potentiels avec un écart qui est assez grand. Sa courbe pour  $d_{oo} > 5.8$  ua est presque horizontale, c'est à dire que l'énergie est presque constante. Ce n'est que pour des valeurs de  $d_{oo} < 5.8$  ua que l'augmentation de l'énergie est presque constante. Ce n'est que pour des valeurs de  $d_{oo} < 5.8$  ua que l'augmentation de l'énergie est remarquable.

La principale remarque qu'on peut faire pour le graphe Z ab initio est l'écart de l'énergie du potentiel qui donne les plus grandes valeurs et celui qui donne les plus faibles valeurs. Pour  $d_{oo}$  égale à 5.85 ua, l'écart entre l'énergie de MCY et CC est presque de 8.5 Kcal, une valeur qui est très grande. Ceci confirme qu'il faut faire très attention quand à l'utilisation des formules analytiques à courtes distances. Pour cette configuration toujours, les potentiels à quatre sites donnent les plus grandes valeurs de l'énergie en raison de la distance séparant les charges négatives qui est plus petite que celles des potentiels à trois sites.

La configuration Z2 consiste en rotation de  $90^\circ$  de l'un des monomères de la configuration Z et donc entraîne un aspect moins répulsif que celui de la configuration Z. L'affaiblissement de l'interaction hydrogène-hydrogène a engendré une nette diminution de l'énergie d'interaction surtout des potentiels comportant des termes exponentiels de répulsion. L'allure des courbes pour cette configuration est la même que celle de la configuration Z, sauf pour les potentiels CC et SF où on remarque des courbes sous la forme d'un puits de potentiel. En d'autres termes pour de petites valeurs de  $d_{oo}$  l'énergie du dimère est positive ( voir Z2 sem et Z2 ab initio ) et quand  $d_{oo}$  augmente, l'énergie diminue jusqu'à atteindre une valeur minimale correspondant à la position la plus stable. En augmentant encore la distance  $d_{oo}$ , l'énergie augmente jusqu'à atteindre une valeur positive maximale, ensuite la courbe de l'énergie tend vers zéro pour des valeurs plus grandes de  $d_{oo}$ . Ce type de courbe est aussi légèrement remarqué pour les potentiels RWK1 et CH. En effet les courbes de ces potentiels présentent un minimum (voir Z2 sem Z2 ab initio), mais avec la particularité des valeurs de l'énergie qui sont toujours positives. Malgré qu'il existe donc une distance  $d_{oo}$  correspondant à la position la plus stable de cette configuration, l'énergie



correspondante est répulsive à la différence des potentiels CC et SF où elle était attractive. La courbe de CH a été tracé par les auteurs de ce potentiel pour la même configuration, dans la [ref 16] et elle est la même que celle présentée dans Z2 ab initio.

Pour les configurations Z3 et Z4 l'allure des courbes de tout les potentiels est semblable à celle de la configuration Z. Les configurations Z3 et Z4 ne diffèrent l'une de l'autre que par une rotation de  $90^\circ$  de l'un des monomères autour de son axe de symétrie. Les interactions pour les deux configurations sont très semblables et dominées par l'interaction oxygène-oxygène et entraînant alors des valeurs de l'énergie très proche pour les deux configurations. Le changement de la courbure de ST2 pour  $d_{OO} = 5.91 \text{uA}$  est enregistré pour toutes les configurations.

La configuration Z5 constitue une particularité par rapport aux précédentes par l'existence d'une liaison hydrogène entre les monomères. Cette particularité se traduit dans les courbes par l'existence d'un puits de potentiel (voir figures Z5 emp, Z5 sem, Z5 ab initio). Ce puits de potentiel est caractérisé par sa largeur. Pour de très petites distances de  $d_{OO}$ , l'énergie est positive. Quand  $d_{OO}$  augmente l'énergie diminue jusqu'à atteindre une valeur minimale négative. Ensuite pour des valeurs plus grandes de  $d_{OO}$  cette énergie augmente lentement tout en tendant vers zéro par des valeurs négatives. L'énergie ne reprend pas des valeurs positives comme pour les cas précédents de la configuration Z2. L'ordre de grandeur de la valeur minimale est presque le même pour la majorité des potentiels. La valeur de cette énergie en Kcal/mole est de -8.949, -7.80, -8.11, -2.03, -7.99, -7.93, -7.23, -8.70, -8.34, -6.98, -6.71, -8.22, -7.67 et -5.49 correspondant respectivement aux potentiels SPC, TIP3P, BF, TIPS2, TIP4P, ST2, CH, CC, MCY, AFHF, TLPK, RWK1, RWK2 et SF. Nous remarquons alors que seul le potentiel TIPS2 est en désaccord concernant la valeur de l'énergie de la position la plus stable, et un peu moins le potentiel SF. Les valeurs de l'énergie de TIPS2 pour des valeurs quelconques de  $d_{OO}$  sont supérieures même à celles de ST2. Les valeurs de  $d_{OO}$  en unités atomiques correspondant à la position la plus stable du dimère sont respectivement 5.07, 5.07, 5.17, 5.55, 5.07, 5.55, 5.45, 5.26, 5.36, 5.36, 5.45, 5.26, 5.17, 5.45. Nous remarquons donc que les potentiels sont plus en accord concernant la position du maximum de stabilité du dimère.

Pour une configuration, comportant une liaison hydrogène, différente de Z5, Matsuoka Clémenti et Yoshimine [ref 13] ont tracé la courbe d'énergie du dimère en fonction de  $d_{OO}$  à partir de calcul CI. La position la plus stable est celle correspondant à  $d_{OO}=5.5$  ua et une énergie de  $-5.7$  Kcal/mole. La distance est donc en accord avec nos résultats et l'énergie est légèrement supérieure en raison d'une meilleure stabilité de Z5 que celle considérée par MCY.

#### 4.2.1 Conclusion

Les principales divergences entre les différents potentiels que nous avons considérés existent surtout à courtes distances. L'écart de l'énergie est souvent très grand pouvant conduire à des résultats complètement erronés. Nous avons enregistré pour la configuration Z2 un cas où les potentiels ne sont même pas d'accord sur le signe de l'énergie.

## Conclusion générale

La validité des différents potentiels a été jugée par leurs auteurs en faisant des applications sur certaines propriétés physiques de l'eau à l'état solide, liquide ou gazeux. Chaque potentiel essaye d'améliorer la reproduction de l'une de ces propriétés, mais en réalité, il est difficile de dire que telle ou telle formule analytique est la meilleure. Notre étude de l'énergie d'interaction du dimère, nous a permis de constater que la qualité des résultats de chaque formule analytique dépend essentiellement de la configuration du dimère. Nous avons noté des désaccords, parfois très importants entre les résultats de chaque formule. Certains sont susceptibles de donner de bons résultats dans la simulation de l'eau liquide, une autre partie donnera de meilleurs résultats dans la simulation de l'eau solide. Alors que d'autres sont valables à grandes distances, d'où leur validité pour la simulation de l'eau à l'état gazeux. D'autres études comparatives peuvent être menées par l'avenir, notamment entre résultats de différentes simulations. Il serait aussi intéressant, tout en profitant des résultats obtenus, d'élaborer une formule analytique qui est en meilleur accord avec le calcul

$$E_{SCF}^{W-W} + RW6_{TDCHF}$$

- 14- G.C.Lie and E. Clementi, *J. Chem. Phys.*, **62**, 2195, (1975)
- 15- H. Kistenmacher, H. Popkie, E. Clementi, and R.O. Watts, *J. Chem. Phys.*, **60**, 4455, (1974)
- 16- E. Clementi and P. Habitz, *J. Chem. Phys.*, **87**, 2815, (1983)
- 17- S.R. Langhoff and E.R. Davidson, *Int. J; Quant. Chem.*, **8**, 61,(1974)
- 18- V. Carravetta and E. Clementi, *J. Chem. Phys.* , **81**, 2646, (1984)
- 19- H. Kistenmacher, G. C. Lie, H. Popkie and E. Clementi, *J. Chem. Phys.*, **61**, 546, (1974)
- 20- I.P. Buffey and W. Byers Brown, *J. Chem. Phys. Lett.*, **109**, 59, (1984)
- 21- W.A. Sokalski, A.H. Lowery, S. Roszak, V. Lewchenko, J. Blaisdell, P.C. Hariharan, and Joyce J. Kauffman , *J. Comput. Chem.*, **7**, 693, (1986)
- 22- J.S. Rowlinson, *Trans. Faraday Soc.* , **45**, 974, (1949) : **47**, 120 (1951)
- 23- J.A. Barker and R.O.Watts, *Chem. Phys. lett.*, **3**, 144, (1969)
- 24- R.O.Watts, *Mol. Phys.*, **28**, 1069, (1974)
- 25- A. Ben Nacim and F. H. Stillinger, in: « Structure and transport processus in water and aqueous solutions S. », R.A. Horne (Wiley Interscience, New York, (1972)
- 26- F.H. Stillinger and A. Rahman, *J. Chem. Phys.*, **60**, 1545, (1974)
- 27- William L. Jorgensen, Jayaraman Chandrusekhar, and Jeffrey D. Madura, *J. Chem. Phys.*, **79**, 926, (1983)
- 28- W.L. Jorgensen, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 335, (1981)
- 29- H.J.C. Berendsen, J.P.M. Postma, W.F. von Gunsteren, and J. Hermans in *Intermolecular forces*, edited by B. Pullman (Reidel, Dordrecht, Holland, 331, (1981)

- 30- J. D. Bernal and R.H. Fowler, *J. Chem. Phys.* , **1**, 515, (1933)
- 31- J. Hepburn, G. Scoles and R. Penco, *Chem. Phys. Lett.*, **36**, 451, (1975)
- R. Ahlrichs, R. Penco and G. Scoles, *Chem. Phys.* , **19**, 119, (1976)
- 32- G.D. Zeiss and W.J. Heath, *Mol. Phys.*, **30**, 161, (1975)
- 33- A.J. Thakkar, private communication (1977)
- 34- R.O.Watts, *Chem. Phys.*, **26**, 367, (1977)
- 35- J.R. Reimers, R.O. Watts and M.L. Klein , *Chem. Phys.* , **64**, 95, (1982)
- 36- C. Doukatis, G. Scoles, S. Machatti, A.J. Thakkar and M. Zen , to be published
- J.Hepburn, G. Scoles and R. Penco, *Chem. Phys. Lett.*, **36**, 451, (1975)
- R. Allricks, R. Penco and G. Scoles, *Chem. Phys.*, **19**, 119, (1976)
- 37- W.J. Meath to be published;
- D.J. Margofias, T.R. Proctor, G.D. Zeiss and W.J. Meath, *Mol. Phys.* , **35**, 747, (1978)
- 38- S. Fraga, *J. Comp. Chem.* , **3**, 329, (1982)
- 39- See, e.g., E. Clementi, *Computational Aspects for Large Chem. Sys.*, in *Lectures Notes in Chemistry*, Springer-Verlag, Berlin, 1980, and references therein
- 40- Thèse de Doctorat de R. KELTERBAUM, Strasbourg (1995)
- 41- W. Rijks, P.E.S. Wormer, *J. Chem. Phys.*, **90**, 6507, (1989)
- 42- Erratum, *J. Chem. Phys.*, **92** , 5754 , (1990)
- 43- T. P. Lybrand and P. A. Kollman, *J. Chem. Phys.*, **83**, 2923, (1985)
- 44- E. Kochanski, E. Constantin, *J. Chem; Phys.*, **87**, 1661, (1987)

45- C. Huiszoon and F. Mulder, *Mol. Phys.*, **38**, 1497, (1979) : *Ibid.*, **40(E)**, 249, (1980)

46- B. Jeziorski and M. van Hemert, *Mol. Phys.*, **31**, 713, (1976)

47- H. Lischka, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 4761, (1974)

48- W.A. Sokalski and R. A. Poirier, *Chem. Phys. Lett.*, **98**, 86, (1983)