

## Un nouveau champ de force anisotrope pour la liaison hydrogène Etude des clusters de l'eau

Michel Masella\*, Jean-Michel Lefour, Jean-Pierre Flament

DCMR URA CNRS 1307, Ecole Polytechnique, 91128 Palaiseau Cedex, France

(reçu le 27 octobre 1994, accepté le 2 février 1995)

**Summary – A new anisotropic force-yield for the hydrogen bond. Study of water clusters.** We have developed a new force-field to model hydrogen bonding. To the three classical terms (repulsion, exchange and electrostatic force), we added an anisotropic function which takes into account intermolecular charge transfer. Parameterization of this function was based on *ab initio* calculations on different configurations of the water dimer. This new approach was applied to the study of clusters of three to 20 water molecules.

hydrogen bond / modelization / water cluster

### Introduction

La liaison hydrogène est une interaction très importante pour expliquer de nombreux phénomènes : stabilité et conformations particulières de nombreuses structures (glace, ADN, protéines, ...), solvation des ions dans les solvants protiques, etc.

De nombreuses études tant expérimentales [1-10] que théoriques [11-13] lui ont été consacrées en particulier autour du dimère et des clusters de l'eau.

Ce type d'interaction se traduit par une énergie de liaison faible (de l'ordre de 5 kcal mol<sup>-1</sup>), mais avec un caractère anisotrope très marqué, comme le montre la géométrie d'équilibre du dimère de l'eau, clairement établie à la fois expérimentalement [1] et théoriquement à l'aide de calculs *ab initio* [13]. Cette interaction est avant tout de nature électrostatique, mais avec des contributions significatives provenant d'interaction de transfert de charge comme l'a montré Daudey [14] et Morokuma [15] sur la base d'une analyse de calculs *ab initio* au niveau Hartree-Fock. L'énergie d'interaction de la liaison hydrogène  $E_{th}$  est décomposée en quatre contributions électrostatique  $E_{es}$ , d'échange  $E_{ex}$ , de polarisation (dispersion)  $E_{pl}$  et de transfert de charge  $E_{tc}$  sous la forme :

$$E_{th} = E_{es} + E_{ex} + E_{pl} + E_{tc}$$

Des modèles de liaison hydrogène ont été développés prenant en compte les trois premiers termes de la décomposition précédente.

Classiquement, on utilise les expressions analytiques suivantes :

$$E_{es} = \sum \frac{qq'}{4\pi\epsilon_0 r}$$

$$E_{ex} = \sum \frac{A}{r^n}$$

$$E_{pl} = \sum -\frac{B}{r^6}$$

Les sommations portent sur toutes les paires constituées d'atomes de molécules distinctes. Ces termes ont la même forme que ceux utilisés en mécanique moléculaire pour les interactions électrostatiques et de Van der Waals. L'exposant du terme d'échange a été pris égal à 8.

Des efforts importants ont porté sur la paramétrisation du terme électrostatique, en déterminant les meilleures charges et leurs localisations permettant de retrouver de façon satisfaisante les énergies relatives d'un grand nombre de configuration du dimère de l'eau. Un premier modèle a été développé par Matsuoka *et al* [16]. Celui-ci considère un système de trois charges, deux placées sur les hydrogènes de la molécule d'eau, la troisième sur l'axe de symétrie d'ordre 2. Un autre modèle dits des «paires libres inversées», dû à Williams et Craycroft [17] considère lui quatre charges : deux situées sur chaque atome d'hydrogène, les deux dernières situées symétriquement de part et d'autre du plan de la molécule d'eau.

Ces modèles donnent des résultats relativement satisfaisants, en particulier le second dont les paramètres ont été déterminés afin de retrouver 52 configurations du dimère de l'eau.

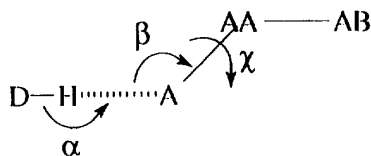
Le caractère directionnel de la liaison hydrogène a été pris en compte par Brooks *et al* [18] dans le programme de mécanique moléculaire CHARMM. Ce modèle a été modifié et complété par Vedani *et al* [19]. Deux termes sont considérés : un terme coulombien avec des charges

\* Correspondance et tirés à part

localisées sur les atomes, mais également un terme spécifique pour mieux gérer la anisotropie de la liaison hydrogène de la forme :

$$\left(\frac{A}{r^m} - \frac{b}{r^n}\right) \times \cos^k(\alpha - \alpha_0) \times \cos^i(\beta - \beta_0) \times \cos^j(\chi - \chi_0)$$

Les trois angles  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\chi$  sont définis sur la figure 1.



**Fig 1.** Représentation des paramètres géométriques impliqués dans le calcul des liaisons hydrogène où D désigne le donneur de liaison hydrogène, H l'hydrogène, A l'accepteur de liaison hydrogène et AA son antécédent.

La paramétrisation de ce terme a été faite à partir de structures cristallines, ce qui limite sa validité aux petites déformations au voisinage des angles  $\alpha_0$ ,  $\beta_0$  et  $\chi_0$ . A notre connaissance, ce champ de force n'a pas été appliqué aux clusters de l'eau.

Dans ce travail, nous avons décomposé l'énergie d'interaction  $E_{lh}$  des deux molécules d'eau engagées dans une liaison hydrogène d'une manière analogue à celle de Matsuoaka *et al* [16] en introduisant un terme spécifique anisotrope  $E_{tc}$  dit de transfert de charge [20] :

$$E_{lh} = E_{es} + E_{ex} + E_{pl} + E_{tc}$$

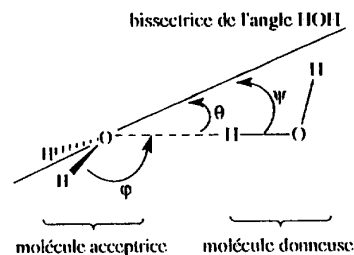
Dans une première étape de notre travail, nous avons proposé une expression analytique pour le terme de transfert de charge  $E_{tc}$  et déterminé les paramètres des trois autres termes  $E_{es}$ ,  $E_{ex}$  et  $E_{pl}$  pris sous la forme analytique classique définie précédemment. La paramétrisation du champ de force a été effectuée sur la base des calculs théoriques *ab initio* avec interaction de configuration sur le dimère de l'eau de Smith *et al* [13]. Dans cette première phase, nous avons gelé les degrés de liberté internes des molécules d'eau ( $R_{OH} = 0,96 \text{ \AA}$ , angle  $HOH = 105^\circ$ ).

Dans une deuxième étape, nous avons appliqué notre modèle à différents clusters de l'eau. La contrainte sur les degrés de liberté internes des molécules d'eau a été levée.

### Définition et paramétrisation du champ de force d'interaction

#### Expression analytique de $E_{tc}$

Ce terme traduit la stabilisation induite par les transferts de charge résultant de l'établissement d'une liaison hydrogène. Il dépend *a priori* de la distance  $r$  entre l'atome d'oxygène de la molécule acceptrice et l'atome d'hydrogène de la molécule donneuse ainsi que de variables angulaires  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\chi$  telles qu'elles sont définies sur la figure 2.



**Fig 2.** Définition des angles  $\theta$ ,  $\varphi$ ,  $\psi$ .

$\theta$  : angle entre l'axe de la liaison hydrogène et la bissectrice de l'angle  $HOH$  de la molécule acceptrice.

$\varphi$  : angle entre l'axe de la liaison hydrogène et une liaison  $OH$  de la molécule acceptrice.

$\psi$  : angle entre une liaison  $O-H$  de la molécule donneuse et la bissectrice de l'angle  $HOH$  de la molécule acceptrice.

Pour l'expression analytique de  $E_{tc}$ , nous avons choisi un développement de la forme :

$$E_{tc} = \sum f(r)g(\theta)h(\varphi)p(\psi)$$

La sommation porte ici sur toutes les paires d'atomes d'hydrogène et d'oxygène intermoléculaires.

Les différentes fonctions intervenant dans l'expression précédente ont été prises sous la forme :

$$f(r) = D_0 \exp \left( -\frac{(r - r_0)^2}{\gamma} \right)$$

$$g(\theta) = 1 - \sum_{n=1}^N \alpha_n \sin^2(n\Delta\theta)$$

$$h(\varphi) = 1 - \sum_{n=1}^N \beta_n \sin^2(n\Delta\varphi)$$

$$p(\psi) = 1 - \sum_{n=1}^N \delta_n \sin^2(n\Delta\psi)$$

Les grandeurs  $\Delta\theta$ ,  $\Delta\varphi$  et  $\Delta\psi$  correspondent aux différences :

$$\Delta\theta = \theta - \theta_0$$

$$\Delta\varphi = \varphi - \varphi_0$$

$$\Delta\psi = \psi - \psi_0$$

La distance  $r_0$  et les angles  $\alpha_0$ ,  $\beta_0$  et  $\chi_0$  correspondent respectivement à la distance  $r$  et aux angles  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\chi$  de la géométrie d'équilibre du dimère de l'eau (*cf* : figure 2 et tableau I).

**Tableau I.** Distances et angles de référence de la géométrie d'équilibre.

$r_0$	1,94 Å
$\theta_0$	44°
$\varphi_0$	115°
$\psi_0$	44°

Les phénomènes de transfert de charge intervenant essentiellement à courte distance, nous avons choisi la fonction  $f(r)$  sous la forme d'une gaussienne centrée à  $r = r_0$ . De plus les interactions de transfert de charge étant stabilisantes, nous avons imposé aux coefficients des fonctions  $g$ ,  $h$  et  $p$  d'être positifs et de vérifier :

$$\sum \alpha_n \leq 1$$

$$\sum \beta_n \leq 1$$

$$\sum \delta_n \leq 1$$

#### Paramétrisation du terme électrostatique

La figure 3 montre un des états de transition déterminés par Smith *et al* (noté état de transition 1 dans la suite) du dimère de l'eau qui correspond à la rotation rigide de la molécule d'eau acceptrice autour de l'axe de la liaison hydrogène. Elle donne également l'énergie relative de cet état de transition par rapport à la structure d'équilibre du dimère de l'eau.

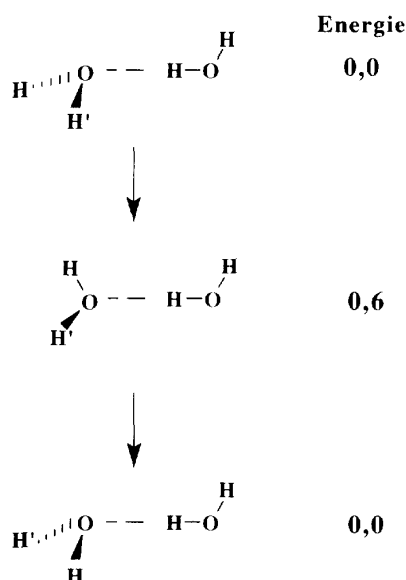


Fig 3. état de transition 1 (les énergies sont en Kcal mol<sup>-1</sup>).

Lors de cette rotation, seules les distances entre l'atome d'hydrogène, non engagé dans la liaison hydrogène de la molécule donneuse, et les atomes d'hydrogène de la molécule acceptrice varient. Dans notre modèle, le seul terme qui varie de façon significative est le terme d'interaction électrostatique  $E_{es}$ , car les termes d'échange  $E_{ex}$  et de polarisation  $E_{pl}$  sont négligeables aux distances hydrogène-hydrogène intermoléculaires intervenant dans cet état de transition. Les paramètres intervenant dans l'expression de  $E_{es}$  sont uniquement les charges ponctuelles des atomes d'hydrogène et d'oxygène. Les charges ponctuelles des atomes d'hydrogène ont été localisées sur ces atomes, tandis que la charge de l'atome de l'oxygène est située sur l'axe  $C_{2v}$  de la molécule d'eau.

Les différentes charges ainsi que la position de la charge de l'atome d'oxygène ont été déterminées afin de retrouver l'énergie relative de cet état 1, et d'obtenir une valeur du moment dipolaire d'une molécule d'eau égale à 1,80 D.

Le meilleur jeu de paramètres (tableau II) donne une énergie relative de 0,66 Kcal mol<sup>-1</sup> pour l'état de transition 1, avec un moment dipolaire de 1,80 D pour une molécule d'eau.

Tableau II.

$q_{\text{hydrogène}}$	+0,30 e
$q_{\text{oxygène}}$	-0,60 e
position de $q_{\text{oxygène}}$	+0,035 Å

#### Paramétrisation des termes d'échange et de polarisation

La somme des termes d'échange et de polarisation correspond à un pseudo-potentiel de Lennard-Johnes (un potentiel de Lennard-Johnes exact correspond à  $n = 12$ ) :

$$E_{ex} + E_{pl} = \sum \frac{A}{r^n} - \frac{B}{r^6}$$

Les paramètres  $A$  et  $B$  sont définis par les expressions suivantes

$$A = (\sqrt{A_i \times A_j})^{12}$$

$$B = \xi (\sqrt{B_i \times B_j})^6$$

dans lesquelles  $A_i$  et  $B_j$  sont des paramètres réduits à un type d'atome (ici oxygène ou hydrogène),  $\xi$  étant un coefficient sans dimension.

Pour calculer ces paramètres, ainsi que la valeur  $n$  de l'exposant du terme d'échange, nous avons posé deux conditions :

- Lors d'un étirement radial de la liaison hydrogène le long de l'axe de celle-ci, la fonction :

$$E_{iso} = E_{es} + E_{ex} + E_{pl}$$

doit présenter un minimum au voisinage de la distance  $r_0$  d'équilibre de la liaison hydrogène. Cette fonction regroupe toutes les interactions entre paires d'atomes traitées classiquement par des termes isotropes.

- La fonction  $E_{iso}$  doit conduire à une énergie d'interaction inférieure à celle de  $E_{lh}$ , car les interactions de transferts de charge qui interviennent comme un terme correctif dans  $E_{lh}$  sont en général stabilisantes.

Un jeu de paramètres permettant de vérifier ces conditions est donné dans le tableau III.

Tableau III.

$A_{\text{oxygène}}$	2,867*
$A_{\text{hydrogène}}$	1,100*
$\chi$	0,01
$n$	8

\* Les paramètres  $A$  sont en Å Kcal<sup>-12</sup> mol<sup>12</sup>.

Avec ce jeu de paramètres, le minimum de  $E_{iso}$  est situé à 1,94 Å. La figure 4 décrit la rotation concertée des deux molécules d'eau respectivement autour de deux axes perpendiculaires au plan de symétrie du dimère de l'eau et passant par les deux atomes d'oxygène. La courbe d'énergie obtenue avec  $E_{iso}$  est

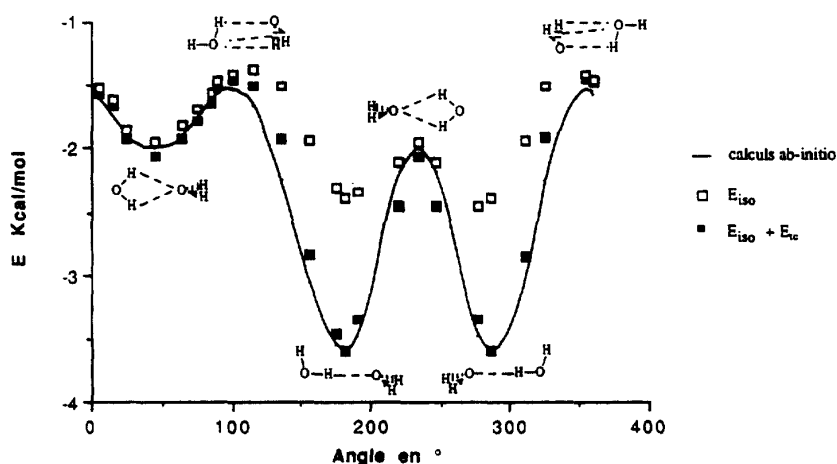
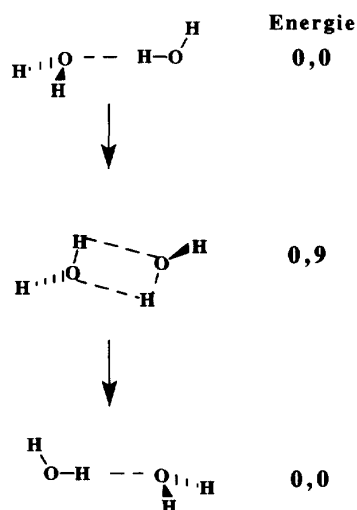


Fig 4

bien au-dessus de celle obtenue par les calculs *ab initio* de Smith *et al* [13].

#### Paramétrisation du terme de transfert de charge

Les paramètres du terme  $E_{tc}$  ont été déterminés afin de trouver le meilleur accord possible entre les résultats *ab initio* [13] et ceux donnés par notre modèle pour les états de transition 1 et 2 (cf. figure 3 et 5) ainsi que pour les structures intermédiaires représentées sur la courbe de la figure 4. Pour les fonctions angulaires de  $E_{tc}$ , nous sommes limités à un développement à l'ordre 8.

Fig 5. Etat de transition 2 (les énergies sont en Kcal mol<sup>-1</sup>).

$D_0$  est pris égal à  $-1,22$  Kcal mol<sup>-1</sup>, différence d'énergie entre l'enthalpie de formation à 298 K du dimère de l'eau ( $-3,59 \pm 0,5$  Kcal mol<sup>-1</sup> [21]), et l'énergie obtenue pour la structure d'équilibre du dimère de l'eau avec la fonction  $E_{iso}$  ( $-2,37$  Kcal mol<sup>-1</sup>).

$r_0$ , distance d'équilibre de la liaison hydrogène, est prise égale à  $1,94$  Å, distance obtenue par les calculs *ab initio* de Smith *et al* [13].

Les autres paramètres ont été déterminés par une méthode des moindres carrés. à partir de 23 structures décrites sur la figure 4 obtenues par des rotations concertées des deux molécules d'eau du dimère et de l'état de transition 2 (fig 5). Avec les paramètres ainsi déterminés, nous obtenons un écart moyen de  $0,03$  Kcal mol<sup>-1</sup> sur l'énergie relative de chaque structure par rapport aux valeurs *ab initio*.

Nous admettrons que les énergies obtenues sont directement comparables aux enthalpies de formation à 298 K des différentes structures.

Le résultat du calcul montre que tous les coefficients de la fonction  $h$  sont nuls. Pour la fonction  $g$ , deux paramètres non nuls sont  $\alpha_3$  et  $\alpha_4$ , enfin pour  $p$ , il ne reste que le paramètre  $\delta_4$ . On peut donc réécrire les fonctions  $g$ ,  $h$  et  $p$  intervenant dans  $E_{tc}$  sous la forme :

$$g(\theta) = 1 - \sum_{3,4} \alpha_n \sin^2(n\Delta\theta)$$

$$h(\varphi) = 1$$

$$p(\psi) = 1 - \delta_4 \sin^2(4\Delta\psi)$$

Les différents paramètres  $\alpha_n$  et  $\delta_n$  non nuls, ainsi que ceux de la fonction  $f(r)$  sont résumés dans le tableau IV.

Tableau IV. Paramètres de la fonction  $E_{tc}$ .

$D_0$	$-1,22$ Kcal/mol
$r_0$	$1,94$ Å
$\gamma$	$0,095$
$\alpha_3$	$0,1802$
$\alpha_4$	$0,1470$
$\delta_4$	$0,2368$

Le tableau V permet de comparer les résultats *ab initio* et ceux de la fonction  $E_{th}$  pour les états de transition 1 et 2.

**Tableau V.** les énergies relatives sont Kcal mol<sup>-1</sup>.

Etat de transition	$E^{(1)}$	$E^{(2)}$
1	0,60	0,66
2	0,90	0,93

<sup>(1)</sup> énergie relative issue des calculs *ab initio* [13].<sup>(2)</sup> énergie relative obtenue par notre champ de force.*Prise en compte des degrés de liberté internes de la molécule d'eau*

La fonction d'énergie  $E_{lh}$  considérée précédemment ne contient aucun terme dépendant des degrés de liberté internes d'une molécule d'eau isolée. Pour que notre modèle soit plus réaliste, il faut introduire un terme  $E_{int}$  qui permet de tenir compte des déformations internes de chaque molécule d'eau. Celui-ci a été pris sous la forme classique d'un champ de force harmonique :

$$E_{int} = \sum_{\text{liaisons OH}} k_l(l - l_0)^2 + \sum_{\text{angles HOH}} k_\phi(\phi - \phi_0)^2$$

Les sommes introduites dans l'expression de  $E_{int}$  portent sur toutes les distances OH et les angles HOH, coordonnées internes de chaque molécule d'eau.

La forme de  $E_{int}$  correspond à l'expression classique de l'énergie utilisée en mécanique moléculaire. Nous avons pris comme valeurs pour les paramètres intervenant dans  $E_{int}$  ceux donnés par le champ de force MM2 (cf : tableau VI).

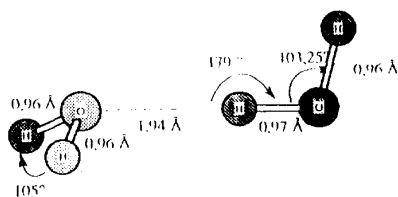
**Tableau VI.**

$k_l$	4,6 (mdin/Å <sup>2</sup> )	$l_0$	0,96 Å
$k_\phi$	0,35 (mdyn/rad <sup>2</sup> )	$\phi_0$	105°

*Application du modèle*

## • Dimère de l'eau

La géométrie du dimère de l'eau a été optimisée avec le champ de force précédent en relâchant tous les degrés de liberté du système. Les résultats sont regroupés dans la figure 6. Les résultats obtenus sur le dimère sont très proches de ceux obtenus par les calculs *ab initio* [13]. L'enthalpie de formation du dimère est de -3,68 Kcal mol<sup>-1</sup> (l'énergie de deux molécules d'eau situées à l'infini l'une de l'autre est prise comme référence dans notre modèle), cette valeur est à comparer à celle obtenue expérimentalement : -3,59 ±

**Fig 6.** Géométrie d'équilibre du dimère de l'eau.

0,5 Kcal mol<sup>-1</sup>. Notons que la correction due à  $E_{int}$  est dans le domaine d'incertitude expérimentale sur l'enthalpie de formation.

Du point de vue géométrique, notre modèle prévoit l'allongement de la distance O-H engagée dans la liaison hydrogène de la molécule donneuse : cette distance passe de 0,96 Å à 0,97 Å. Notre modèle prévoit également une diminution de l'angle H-O-H de la molécule donneuse, cet angle passant de 105° à 103,25°. Ces deux résultats sont également confirmés par les calculs *ab initio* [13].

*Application du modèle à l'étude de clusters de l'eau*

Nous avons appliqué ce champ de force à l'étude de dix clusters de l'eau : huit d'entre eux sont présentés sur les figures 6 et 7. Le cluster 0 n'est autre que le dimère de l'eau dans sa géométrie d'équilibre, le cluster 9 est le cluster «magique» (H<sub>2</sub>O)<sub>20</sub> dans lequel les atomes d'oxygène sont situés aux sommets d'un dodécaèdre régulier (voir fig 9). Toutes ces structures ont été construites avec le module de construction du logiciel MAD [22] et minimisées à l'aide de l'algorithme de Fletcher [23]. Les résultats énergétiques sont regroupés dans les tableaux VII et IX. Le tableau VII donne les résultats obtenus sur ces clusters par des calculs de type PM3 et de type *ab initio* incluant les corrections d'énergie de point zéro.

**Tableau VII.**

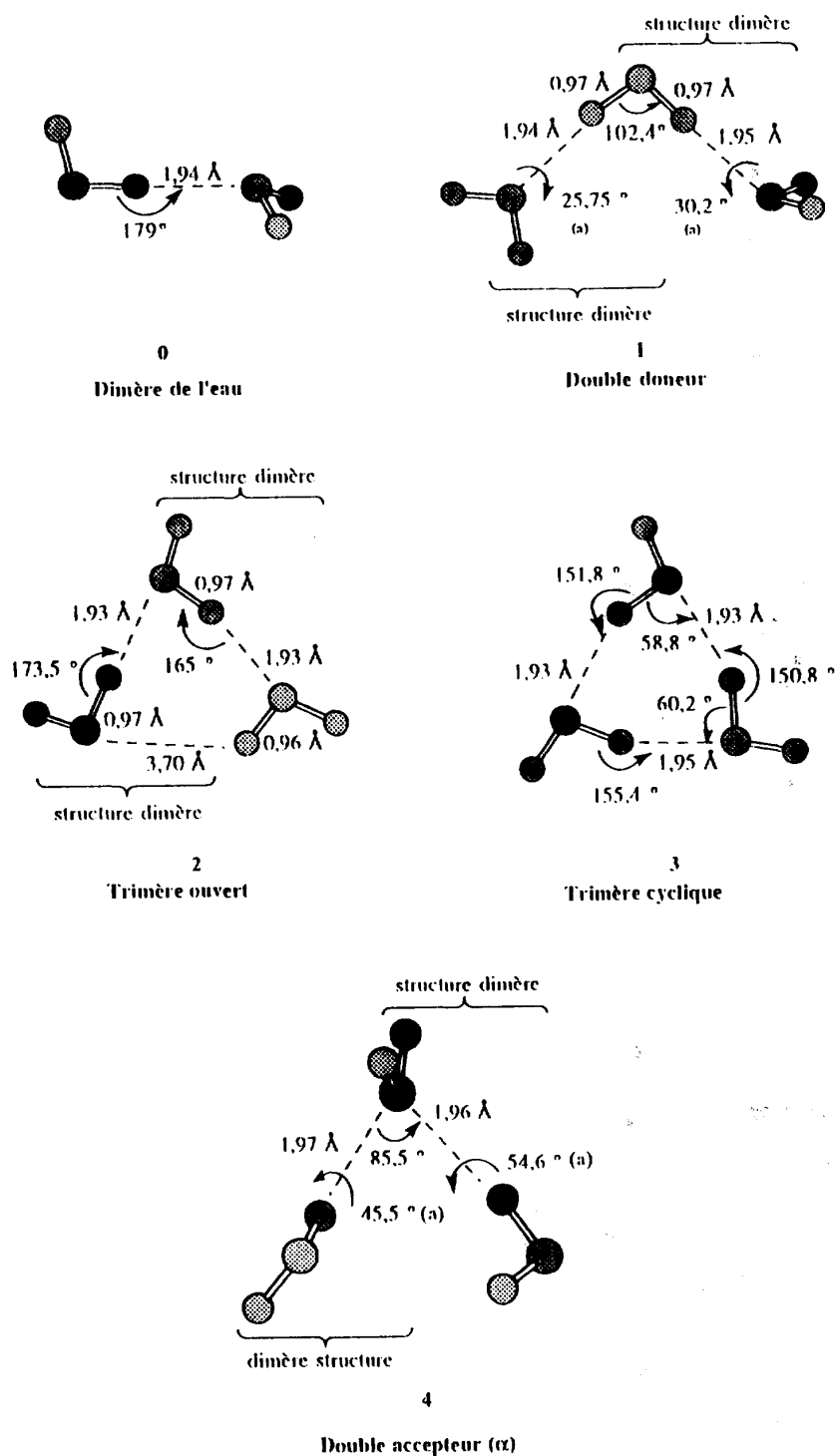
Cluster	$E_{lh}$	$\Delta H_{PM3}$	$\Delta H_{ab}$	$n_{lh}$	$E'_{lh}$	$\Delta H'_{PM3}$	$\Delta H'_{ab}$
0	-3,67	-3,55	-3,48	1	-3,59	-3,55	-3,48
1	-6,53	-6,06		2	-3,33	-3,03	
2	-7,99	-9,04		2	-4,04	-4,54	
3	-9,69	-10,14	-11,49	3	-3,41	-3,38	-3,83
4	-6,40	-6,76		2	-3,29	-3,38	
5	-16,34	-15,08*	-20,76	4	-4,04	-3,77*	-5,19
6	-20,61	-22,81*		5	-4,06	-4,56*	
7	-17,92	-17,93		5	-3,57	-3,59	
8	-25,32	-27,25*		6	-4,18	-4,54*	
9	-102,50	-116,9		30	-3,42	-3,59	

 $E_{lh}$  obtenue par notre champ de force $\Delta H_{PM3}$  : enthalpie de formation du cluster obtenue par des calculs PM3 de M.W. Jurema et G.C. Shields [23] sauf \* (nos propres calculs) $\Delta H_{ab}$  : enthalpie de formation du cluster obtenue par des calculs *ab initio* <sup>a</sup> [13], <sup>b</sup> [25] $n_{lh}$  : nombre de liaisons hydrogène dans le cluster $E'_{lh}$ ,  $\Delta H'_{PM3}$ ,  $\Delta H'_{ab}$  enthalpie de formation par liaison hydrogène

Les résultats concernant la géométrie des différents clusters sont présentés sur les figures 7, 8 et 9 et dans le tableau 8.

Pour les enthalpies de formation des clusters, on constate un bon accord entre nos résultats, ceux donnés par la méthode PM3 et les calculs *ab initio*. Sur l'ensemble des clusters étudiés, l'énergie d'une liaison hydrogène est de -3,6 ± 0,5 Kcal mol<sup>-1</sup>. Les enthalpies de formation par liaison hydrogène, notées  $E'_{lh}$ , sont comprises entre -2,64 Kcal mol<sup>-1</sup> et -4,18 Kcal mol<sup>-1</sup>.

Les distances oxygène-oxygène (tableau VIII) sont comprises entre 2,83 Å (cluster 7) et 2,90 Å (cluster 2).



**Fig 7.** Géométrie des clusters 0 à 4 après optimisation. Les angles notés (a) correspondent à des angles de torsion autour de l'axe de la liaison hydrogène.

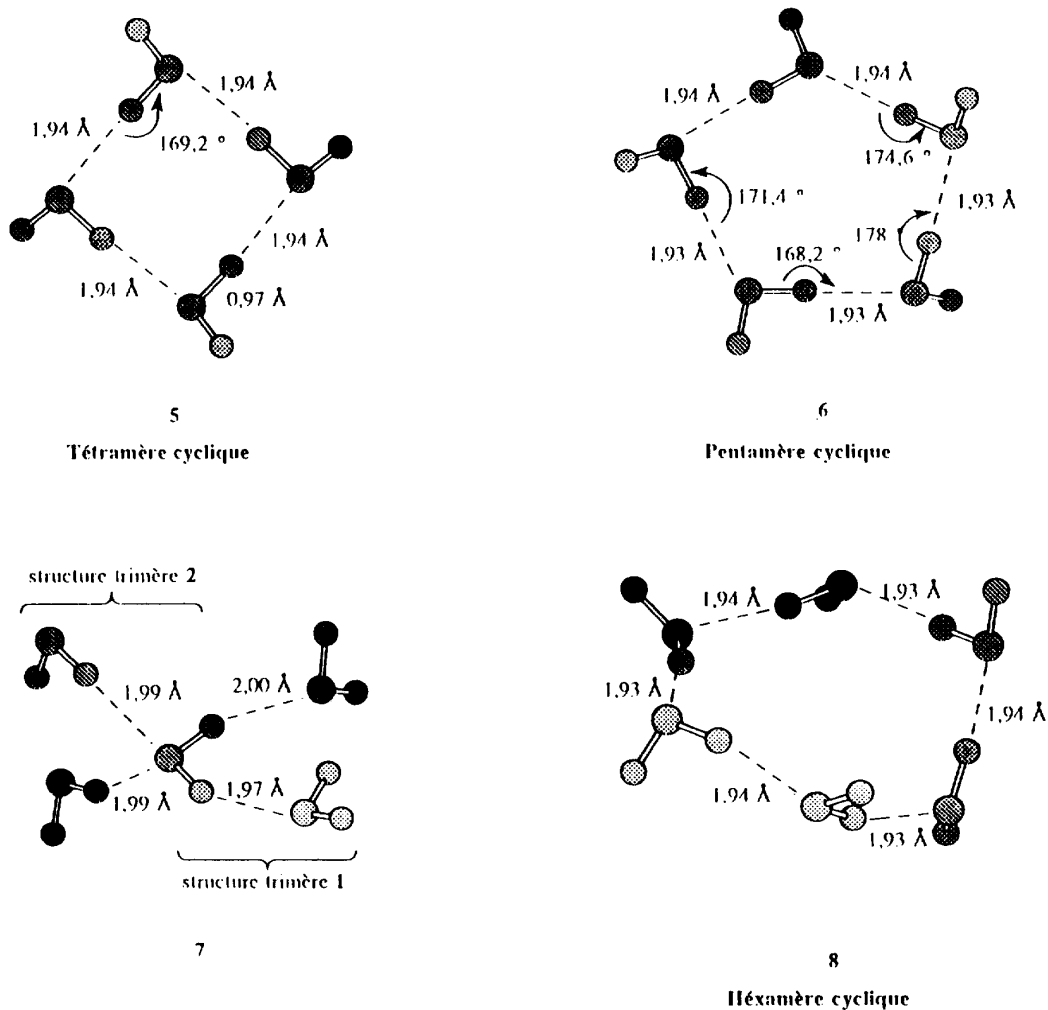


Fig 8. Clusters 5 à 8, géométries optimisées.

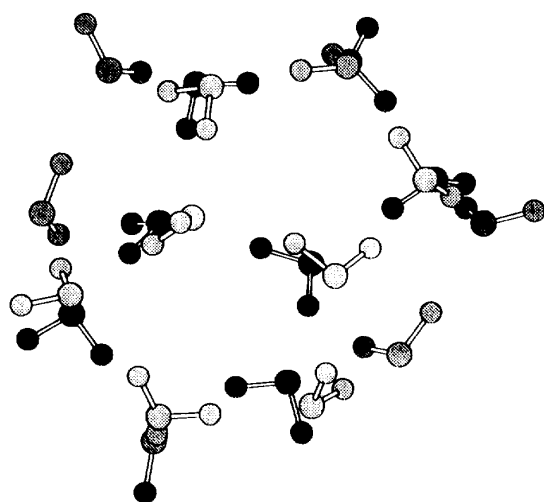
Fig 9. Cluster «magique» (H<sub>2</sub>O)<sub>20</sub>, géométrie optimisée.

Tableau VIII. Distances oxygène-oxygène (en Å) dans les clusters.

Cluster	Nos calculs	PM3 [23]	<i>ab initio</i> [13, 24]
0	2,88	2,77	2,91
1	2,91	2,77	
2	2,90	2,74	
3	2,85	2,67	2,87
4	2,92	2,76	
5	2,88		
6	2,88	2,71	
7	2,92		
8	2,89		
9	2,90	2,74	

Elles sont en accord avec celles obtenues *ab initio*, mais sont en général supérieures de 0,1 Å à celles obtenues par la méthode PM3. En particulier pour le dimère de l'eau, nous obtenons 2,88 Å contre 2,80 Å par la méthode PM3 [24], 2,91 Å *ab initio* [13, 25] et 2,98 Å expérimentalement [1, 2].

Le tableau IX donne la décomposition  $E_{lh}$  en ses trois contributions  $E_{tc}$ ,  $E_{iso}$  et  $E_{int}$ .

**Tableau IX.** Décomposition de  $E_{lh}$  en fonction des termes  $E_{tc}$ ,  $E_{iso}$  et  $E_{int}$ .

Cluster		$E_{lh}$	$E_{tc}$	$E_{iso}$	$E_{int}$
dimère	0	-3,68	-1,21	-2,53	0,06
trimère	1	-6,53	-2,40	-4,23	0,09
trimère	2	-7,99	-2,41	-6,84	0,25
trimère cyclique	3	-9,69	-2,83	-7,18	0,32
trimère	4	-6,40	-2,43	-4,07	0,08
tétramère	5	-16,32	-4,80	-12,05	0,51
pentamère cyclique	6	-20,61	-5,45	-15,80	0,64
pentamère	7	-17,92	-6,00	-12,46	0,54
hexamère cyclique	8	-25,32	-7,09	-19,02	0,95
magic cluster	9	-99,93	-32,88	-69,89	2,84

Cette décomposition permet de mieux appréhender l'origine des stabilités relatives des différents clusters de l'eau : le terme  $E_{tc}$  traduit une interaction locale (ce terme traduit la stabilisation induite par le recouvrement des orbitales occupées et vacantes des deux molécules d'eau lors de l'établissement de la liaison hydrogène) alors que le terme  $E_{iso}$  traduit des interactions à plus longue portée. La stabilité des différents clusters est le résultat d'un équilibre entre ces deux termes.

Le tableau X donne les valeurs réduites des termes  $E_{iso}$ ,  $E_{tc}$  et  $E_{lh}$  pour les clusters 0 à 9 définies de la manière suivante :

$$E'_{lh} = \frac{E_{lh}}{n_{lh}}$$

$$E'_{tc} = \frac{E_{tc}}{n_{lh}}$$

$$E'_{iso} = \frac{E_{iso}}{n_{mol}}$$

$n_{mol}$  et  $n_{lh}$  étant respectivement égaux aux nombres de molécules d'eau et aux nombres de liaisons hydrogène effectivement réalisées dans chaque cluster.

**Tableau X.**

Cluster		$E'_{lh}$	$E'_{tc}$	$E'_{iso}$	$n_{lh}$
dimère	0	-3,68	-1,21	-1,26	1
trimère	1	-3,26	-1,20	-1,41	1
trimère	2	-4,00	-1,20	-2,28	2
trimère cyclique	3	-3,23	-0,94	-2,39	3
trimère	4	-3,20	-1,21	-1,36	2
tétramère	5	-4,08	-1,20	-3,01	4
pentamère cyclique	6	-4,12	-1,09	-3,16	5
pentamère	7	-3,58	-1,20	-2,49	5
hexamère cyclique	8	-4,22	-1,18	-3,17	6
cluster magique	9	-3,33	-1,10	-3,49	30

Ces valeurs réduites peuvent être comparées aux valeurs obtenues pour le dimère de l'eau (cluster 0). Cette comparaison permet de voir dans chaque cluster si les molécules d'eau ont tendance à vouloir créer des liaisons hydrogène « idéales » (correspondant à celle du dimère de l'eau) entre-elles, ou si elles préfèrent un autre

arrangement plus favorable énergétiquement. Dans le premier cas, le terme  $E'_{tc}$  doit être proche de  $D_0$ , dans le second cas,  $E'_{tc}$  sera plus faible par contre le terme  $E'_{iso}$  sera plus important.

#### • Etude des trimères de l'eau (clusters 1 à 4)

Nos calculs donnent le cluster 3 comme le trimère le plus stable ( $-9,69$  Kcal mol $^{-1}$ ) suivi du cluster 2 ( $-7,99$  Kcal mol $^{-1}$ ) puis du cluster 1 et 4 d'énergies très proches ( $-6,53$  et  $-6,40$  Kcal mol $^{-1}$  respectivement). Ces résultats concordent avec les résultats de la méthode PM3 et des calculs *ab initio* (tableau VII).

Pour ces quatre clusters, on constate que leurs stabilités relatives n'ont pas toutes la même origine (cf : tableau X). Pour les clusters 1 et 4, on peut décomposer chaque trimère en deux dimères (cf : fig 7) : chacun de ces dimères à une géométrie proche de celle du dimère isolé, l'écart à cette géométrie s'expliquant par la perturbation induite par la troisième molécule d'eau sur les deux autres. Cette perturbation est légèrement plus forte pour le cluster 4 que pour le cluster 1 quand on se réfère au terme  $E'_{iso}$  celui-ci vaut  $-1,41$  Kcal mol $^{-1}$  pour le cluster 1 contre  $-1,36$  Kcal mol $^{-1}$  pour le cluster 4. Les termes  $E'_{tc}$  sont équivalents pour les clusters 1 et 4 ( $-1,20$  Kcal mol $^{-1}$  pour les deux), ce qui se traduit par des stabilités comparables pour les deux clusters. Pour le cluster 2, en le décomposant sous la forme de deux dimères, on constate que ceux-ci sont également proches de la structure du dimère isolé ( $E'_{tc} = -1,20$  Kcal mol $^{-1}$ ), la stabilité plus importante du cluster 2 vis-à-vis des clusters 1 et 4 vient du terme  $E'_{iso}$  ( $-2,28$  Kcal mol $^{-1}$ ). Enfin, pour le cluster 3, on ne peut plus le décomposer sous la forme de dimères indépendants ayant une structure proche de celle du dimère isolé : cela se traduit par un terme  $E'_{tc}$  moins important que pour les clusters 1, 2 et 4 ( $E'_{tc} = -0,94$  Kcal mol $^{-1}$ ) ; par contre, la géométrie pratiquement symétrique de ce cluster favorise fortement le terme  $E_{iso}$  ( $E'_{iso} = -2,39$  Kcal mol $^{-1}$ ) ce qui se traduit par une stabilité relative plus importante vis-à-vis des trois autres trimères.

#### • Etude des clusters 5, 6 et 8

Tous ces clusters ont deux points communs : des  $E'_{iso}$  compris entre  $-3,01$  Kcal mol $^{-1}$  (cluster 7) et  $-3,17$  Kcal mol $^{-1}$  (cluster 8), et leur structure est cyclique.

Ces valeurs de  $E'_{iso}$  sont à comparer avec celle du dimère isolé ( $-1,26$  Kcal mol $^{-1}$ ), et elles se traduisent par des valeurs de  $E'_{lh}$  plus importantes pour ces clusters que dans le cas du dimère isolé.

Afin de mieux comparer ces clusters au dimère isolé, il faut considérer aussi le cluster 3 : on constate en effet que les clusters contenant un nombre pair de molécules d'eau ont des  $E'_{tc}$  de l'ordre de  $-1,20$  Kcal mol $^{-1}$  (clusters 5 et 8), tandis que ceux contenant un nombre impair de molécules ont un  $E'_{tc}$  inférieur à  $-1,10$  Kcal mol $^{-1}$  (clusters 3 et 6). Ces résultats semblent montrer que, dans les clusters à nombre pair de molécules d'eau, celles-ci ont tendance à s'apparier 2 à 2 avec des structures proches de celle du dimère isolé, tandis que pour les petits clusters à nombre impair de molécules d'eau, ce sous-arrangement disparaît.



• *Etude des clusters 8 et 9*

Le cluster **8** constitué de 5 molécules d'eau, a été construit de telle sorte qu'une molécule d'eau soit complètement « saturée » en liaisons hydrogène (*cf* : fig 8). Après minimisation, la structure obtenue peut se décomposer en deux trimères, dont les structures sont proches des trimères **1** et **4**. Son enthalpie de formation est de  $-17,92 \text{ Kcal mol}^{-1}$ , il est donc moins stable que l'autre pentamère (cluster **6** d'enthalpie de formation  $-20,61 \text{ Kcal mol}^{-1}$ ), ce qui est confirmé par les calculs PM3 [24].

Le cluster **9** constitué de 20 molécules d'eau a été construit afin que leurs oxygènes soient situés au sommet d'un dodécaèdre régulier (*cf* : fig 9). Après minimisation, ce cluster conserve sa symétrie d'origine. Les molécules d'eau y ont des arrangements variés, on retrouve des trimères (en particulier, les trimères **1** et **4**) et des pentamères cycliques. Son enthalpie de formation est de  $-99,93 \text{ Kcal mol}^{-1}$ , ce qui donne un  $E'_{tc}$  de  $-3,33 \text{ Kcal mol}^{-1}$ , valeur proche de l'enthalpie de formation d'une liaison hydrogène. Cette valeur est également comparable à celle obtenue par la méthode PM3 [26] sur cette structure ( $-3,59 \text{ Kcal mol}^{-1}$ ).

## Conclusion

Notre modèle de liaison hydrogène utilise un formalisme classique avec des fonctions d'énergie d'interaction entre atome « classique » en modélisation moléculaire (termes  $E_{es}$ ,  $E_{ex}$  et  $E_{pl}$ ) auxquelles a été ajoutée une fonction de nature anisotrope  $E_{tc}$ , afin de retrouver la structure et l'énergie déterminées *ab initio* de différentes configurations du dimère de l'eau. Ce modèle s'applique également à l'étude de clusters de l'eau dont la taille varie de 3 (clusters **1**, **2**, **3** et **4**) à 20 molécules d'eau (cluster **9**), en donnant des résultats satisfaisant, tant sur le plan énergétique que géométrique.

Ce nouveau champ de force présente l'avantage de pouvoir facilement s'intégrer à des algorithmes de modélisation moléculaire (on introduit qu'un terme supplémentaire à la fonction d'énergie utilisé en modélisation). Actuellement, nous étudions la transférabilité des paramètres de la fonction  $E_{tc}$  pour modéliser la solvation par l'eau des alcools, diols et carbohydrates.

## Remerciements

Nous remercions les arbitres pour leurs remarques et suggestions pertinentes.

## Références

- 1 Dyke TR, *J Chem Phys*, (1977) 66, 498
- 2 Dyke TR, Muentner S, *J Chem Phys*, (1972) 57, 5011
- 3 Curtiss LA, Blander M, *Chem Rev*, (1988) 88, 827
- 4 Coudert LH, Lovas FJ, Suenram RD, Hougen JT, *J Chem Phys*, (1987) 88, 6290
- 5 Bentwood RM, Barnes AJ, Orville-Thomas WJ, *J Mol Spectrosc*, (1980) 84, 391
- 6 Page RH, Frey JG, Shen YR, Lee YT, *Chem Phys Lett*, (1984) 106, 373
- 7 Haung ZS, Miller RE, *J Chem Phys*, (1988) 88, 8008
- 8 Coker DF, Miller RE, Watts RO, *J Chem Phys*, (1985) 82, 3554
- 9 Fredin L, Nelander B, Ribbegard G, *J Chem Phys*, (1977) 66, 4065, 4073
- 10 Odutola JA, Hu TA, Prinslow D, O'dell SE, Dyke TR, *J Chem Phys*, (1988) 88, 5352
- 11 Frish MJ, Del Bene JE, Bingley JS, Schaeffer III HF, *J Chem Phys*, (1986) 84, 2279
- 12 Szalewiz K, Cole SJ, Kolos W, Bartlett RJ, *J Chem Phys*, (1988) 89, 3663
- 13 Smith Brian J, Swanton David J, Pople John A, Schaefer III Henry F, Radom Leo, *J Chem Phys*, (1990) 92, 1240
- 14 Daudey JP, *Int J Quantum Chem*, (1974) 8, 29
- 15 Yamabe Shin-ichi, Morokuma Keiji, *J Am Chem Soc*, (1975) 97, 4458
- 16 Matsuoaka O, Clementi E, Yoshimine M, *J Phys Chem*, (1976) 64, 1351
- 17 Williams Donald E, Craycroft David J, *J Phys Chem*, (1985) 89, 1461
- 18 Brooks BR, Bruccoleri RE, Olafson BD, States DJ, Swaminathan S, Karplus M, *J Comput Chem*, (1983) 4, 187
- 19 Vedani Angelo, Dunitz Jack D, *J Am Chem Soc*, (1985) 107, 7653
- 20 La corrélation de ce terme avec celui de l'analyse de Morokuma sera détaillée dans un article ultérieur.
- 21 Curtiss LA, Frurip DJ, Blander M, *J Chem Phys*, (1979) 71, 2703
- 22 MAD V2.2, Oxford Molecular Ltd., X-Pôle Ecole Polytechnique, 1994
- 23 Fletcher R, *Comput J*, (1965) 8, 33
- 24 Jurema Marcus W, Shields George C, *J Comp Chem*, (1993) 14, 81
- 25 Honegger Evi, Leutwyler Samuel, *J Chem Phys*, (1988) 88, 2582
- 26 Jurema Marcus W, Kirschner Karl N, Shields George C, *J Comp Chem*, (1993) 14, 1326