

République Algérienne Démocratique et Populaire

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Hassiba Benbouali Chlef (UHBC)



Faculté des Sciences et Sciences de l'Ingénieur

Département d'Électronique

Mémoire De Magister en Électronique

Option : Nanotechnologie

Thème :

**Calcul des propriétés physiques des nanoparticules
De nitrate d'ammonium en utilisant les méthodes
Ab initio dynamique moléculaire**

Présenté et soutenu par : M^{me} NADIA ZAIR

Devant le jury composé de

Président : Pr A.OUAGUED

Examineur : Dr O.BOURAS

Examineur : Dr AEK ALI BENAMARA

Encadreur : Dr S.KOUDRI MESTFAOUI

Co-encadreur : M^{lle} S.BOURAHLA

Pr

MCA

MCA

MCA

MA(A)

U.H.B.C

U.S.D.BLIDA

U.H.B.C

U.H.B.C

U.H.B.C

Année universitaire : 2009-2010

Sommaire

page

Liste des tableaux

Liste des figures

Notations

Introduction générale

Chapitre I : Aérosols, climat et environnement

| | |
|--|----|
| I.1. Introduction | 9 |
| I.2. Quelques notions sur les aérosols | 9 |
| I.2.1. Définition d'un aérosol | 11 |
| I.2.2. Les sources des aérosols | 12 |
| I.2.3. La composition chimique des aérosols | 14 |
| I.3. Impacts des aérosols atmosphériques | 14 |
| I.3.1. Impact sur la santé | 15 |
| I.3.2. Aérosols – Climat | 20 |
| I.3.3. Rôle des aérosols d'origine anthropique | 21 |
| I.4. Transformation des aérosols | 25 |
| I.5. Propriétés | 29 |
| I.6. Conclusion | |

Chapitre II : Aspect théorique

| | |
|---|----|
| II.1. Introduction | 30 |
| II.2. Méthodes quantiques ab initio/DFT | 30 |
| II.2.1. Méthode Hartree Fock | 31 |
| II.2.2. Méthode pour les systèmes périodiques | 32 |
| II.2.3. Méthode de la fonctionnelle de la densité (DFT) | 33 |
| II.3. Modélisation et simulation moléculaire | 38 |
| II.3.1. Mécanique moléculaire | 40 |
| II.3.2. Dynamique moléculaire | 41 |
| II.4. Logiciel CRYSTAL06 | 46 |
| II.4.1. Les bases | 47 |

| | | |
|---------------------|---|----|
| | Sommaire | |
| II.4.2. | Propriétés calculées | 48 |
| II.4.3. | Rôle de la symétrie | 49 |
| II.4.4. | Choix des bases | 51 |
| II.5. | Logiciel CASTEP | 51 |
| II.5.1. | Mécanique moléculaire dans CASTEP | 52 |
| II.5.2. | Dynamique moléculaire | 55 |
| II.6. | Conclusion | |
| Chapitre III : | Propriétés calculées du nitrate d'ammonium(NA) | 56 |
| III.1. | Introduction | 57 |
| III.2. | Procédure de calcul | 58 |
| III.3. | Calcul ab initio/DFT | 58 |
| III.3.1. | Paramètres géométriques des différentes phases de NA | 62 |
| III.3.2. | Propriétés électroniques des différentes phases de NA | 62 |
| III.4. | Dynamique moléculaire | 67 |
| III.4.1. | Influence de la pression sur les propriétés électroniques de NA phase IV | 73 |
| III.4.2. | Influence de la pression sur les paramètres géométriques de NA phase IV | 79 |
| III.4.3. | Influence de la température sur les paramètres géométriques de NA Phase IV | 88 |
| III.5. | Propriétés optiques | 89 |
| III.6. | Conclusion | |
| Conclusion générale | | |
| Bibliographie | | |
| Annexe | | |

Liste des figures

| | |
|---|----|
| I.1 : Diamètre des particules de différentes substances..... | 10 |
| I.2 Quelques images d'aérosols..... | 13 |
| I.3 : Évolution des concentrations et composition chimique associée sur sites de référence à Rouen et à Lyon – hiver 2007 – 2008..... | 14 |
| I.4: nucléation, coagulation et condensation [4]..... | 22 |
| I.5 : Structures des phases cristallines du NA: V; IV; III ; II respectivement [39]..... | 28 |
| II.1 : déformation liaison..... | 41 |
| II.2 : déformation dièdre..... | 43 |
| II.3 : interactions de Van der waals..... | 44 |
| II.4 : champ de réactions..... | 46 |
| III.1. Structures cristallines des quatre phases du Nitrate d'Ammonium..... | 59 |
| III.2. Spectres des densités d'états totales de NA, phases V et IV..... | 63 |
| III.3. Spectres des densités d'états totales de NA, phases III et II..... | 64 |
| III.4. Structures de bandes de NA, phases : V et IV..... | 65 |
| III.5. : Structures de bandes de NA, phases III et II..... | 66 |
| III.6. Densités d'états déterminés pour NA, phase IV à 10^{-7} et 100GPa..... | 68 |
| III.7. Densités d'états déterminés pour NA, phase IV à 200 et 400GPa..... | 69 |
| III.8. Densités d'états déterminés pour NA, phase IV à 600GPa..... | 70 |
| III.9. Structures de bandes déterminées pour NA, phase IV à plusieurs pressions..... | 71 |
| III.10. Structures de bande pour NA, phase IV à différentes pressions..... | 72 |
| III.11. GAP du Nitrate d'ammonium, phase IV, en fonction de la pression..... | 73 |
| III.12 : Variation de l'énergie optimisée en fonction de la pression..... | 73 |
| III.13. Structure cristalline du NA, phase IV à 70 GPa..... | 74 |
| III.14 Variation des paramètres réseau en fonction de la pression..... | 75 |
| III.15 Variation du volume en fonction de la pression..... | 75 |
| III.16 Variation des charges Mulliken de l'ion NH_4^+ en fonction de la pression..... | 76 |

Liste des figures

| | |
|---|----|
| III.17 Variation des charges Mulliken de l'atome d'azote de l'ion NO_3^- en fonction de la pression..... | 76 |
| III.18 Variation des charges Mulliken des atomes d'oxygène de l'ion NO_3^- en fonction de la pression | 77 |
| III.19 Variation des charges Mulliken des atomes d'hydrogène de l'ion NH_4^+ en fonction de la pression..... | 77 |
| III.20 longueur de liaison N-H en fonction de la pression..... | 78 |
| III.21 Longueur de liaison N-O en fonction de la pression..... | 78 |
| III.22.Distance intermoléculaire en fonction de la pression..... | 79 |
| III.23. Variation des paramètres réseau en fonction de la température..... | 79 |
| III.24. Variation du volume de la maille en fonction de la température | 80 |
| III.25. Paramètres optique de NA, phase IV (Absorption)..... | 82 |
| III.26. Paramètres optique de NA, phase IV (Réflexion)..... | 83 |
| III.27. Paramètres optique du NA, phase IV (conductivité)..... | 84 |
| III.28. Paramètres optique du NA, phase IV (Fonction diélectrique)..... | 85 |
| III.29. Paramètres optique du NA, phase IV (index réfléchitif)..... | 86 |

Liste des figures

Liste des tableaux

| | |
|---|----|
| I.1. Propriétés optiques de quelque aérosol..... | 17 |
| I.2. les principales caractéristiques..... | 25 |
| I.3. Composition du NH_4NO_3 | 25 |
| I.4. Formes cristallographiques du Nitrate d'Ammonium à pression atmosphérique..... | 27 |
| I. 5. Volume du cristal Nitrate d'Ammonium lors des transitions de phases..... | 28 |
| I. 6. Chaleur de transformation allotropique des phases du Nitrate d'Ammonium..... | 28 |
| II.1. Avantages et limitations des méthodes de simulation | 48 |
| II.2. Ensembles thermodynamiques..... | 54 |
| III.1. Paramètres cristallographiques des phases de NA, études expérimentales..... | 58 |
| III.2 : Propriétés structurales du Nitrate d'Ammonium (NA) phase V..... | 60 |
| III.3. Paramètres géométriques du nitrate d'ammonium (NA) phase IV | 60 |
| III.4. Paramètres géométriques du nitrate d'ammonium (NA) phase III..... | 61 |
| III.5. Paramètres géométriques du Nitrate d'Ammonium (NA) phase II..... | 61 |
| III.6. Largeur de bande interdite du Nitrate d'Ammonium..... | 67 |

Résumé

Ce travail est un calcul théorique de propriétés physiques (électronique, géométrique et optique) de la molécule nitrate d'ammonium NH_4NO_3 , qui est un aérosol atmosphérique. Nous avons fait un calcul ab initio basé sur la théorie de densité fonctionnelle (DFT) en utilisant le code CRYSTAL06 pour calculer les paramètres géométriques. Les résultats des différentes phases de NA sont en bon accord avec les résultats expérimentaux, à l'exception de la phase III, qui a manifestée une large différence. Le calcul de structure de bande indique que NA est un isolant avec un gap variant de 3,18 à 3,58eV. Nous avons utilisé un autre code ab initio dynamique moléculaire CASTEP pour simuler dans l'ensemble NPT et dans la gamme de pression 0-600 GPa afin de calculer les paramètres électroniques. La montée en pression détermine des changements significatifs : une décroissance du gap d'environ 40% suivi d'une compression du volume de 70%. Les propriétés optiques ont appuyé les résultats expérimentaux, qui ont classé cet aérosol parmi ceux qui contribuent au forçage radiatif négatif.

Mots clés

Nitrate d'Ammonium
Aérosol – Ab initio
CRYSTAL - CASTEP
Densité Fonctionnelle
Dynamique Moléculaire

Summary

This present work is a theoretical calculation of physical properties (electronic, geometric and optic) of ammonium nitrate crystal NH_4NO_3 which is an atmospheric aerosol. We have adopted ab initio calculation, based on density functional theory (DFT) using CRYSTAL06 to calculate geometrical parameters. For phase V, IV and II the predicted crystalline structures were found in good agreement with those determined experimentally, but for phase III the difference between experimental and calculated values are significant. Band structure calculation indicates that AN is an insulator with a band gap in the range 3.18-3.58eV. We have used another code of ab initio molecular dynamic named CASTEP to simulate in thermodynamic ensemble NPT in pressure range 0 – 600 GPa to calculate electronic parameters. The increase of pressure determines significant changes: the crystal volume is compressed by 71% with a decrease of band gap by about 40%. The optical properties have supported the experimental results, which classified this aerosol among those contributes of tropospheric photochemistry by a strong absorption in the short wave.

Keywords

Ammonium Nitrate
Aerosol – Ab initio
CRYSTAL - CASTEP
Density Functional
Molecular dynamic

Introduction générale

L'impact des activités humaines sur le climat peut conduire à des perturbations économiques, sociales et politiques à court et long terme. Les émissions polluantes dues aux activités anthropiques et le changement climatique sont étroitement liés, d'un côté aux modifications de la composition atmosphérique perturbent le climat, et de l'autre, le réchauffement climatique modifie la nature et la qualité des composants de l'air. La compréhension des dynamiques du climat sur terre est à présent une préoccupation majeure. En effet, depuis plusieurs décennies, la communauté scientifique mondiale s'est mobilisée afin d'étudier et d'évaluer les impacts environnementaux des rejets de polluants dus aux activités humaines dans les différents compartiments de l'atmosphère. Parmi ces différents impacts, l'un des points les plus préoccupants concerne très certainement les possibles changements climatiques liés à l'effet de serre. Le réchauffement climatique est attribué principalement à l'augmentation de la concentration en gaz à effet de serre, qui provoque une perturbation du bilan radiatif ou "forçage radiatif positif". En effet, les espèces émises ou leurs produits de réactions perturbent différentes composantes du bilan énergétique atmosphérique, aussi bien dans les courtes longueurs d'onde (rayonnement solaire) que dans les grandes longueurs d'onde (rayonnement IR terrestre). Ainsi, des modèles de forçage radiatif sont testés pour le prochain siècle selon divers scénarios d'augmentation des gaz à effet de serre et des aérosols. La communauté scientifique est unanime pour admettre que la balance radiative globale penche dans le sens d'un réchauffement planétaire et le monde politique, s'appuyant sur ses simulations, essaie de trouver une adéquation entre développement et limitation de la consommation d'énergie.

L'estimation de la contribution relative des facteurs actifs sur le climat nécessite de nouvelles observations réalisées à long terme des nombreux paramètres physico-chimiques de l'atmosphère terrestre. La température, la concentration de la vapeur d'eau et des autres gaz à effet de serre, les composés organiques volatils, les aérosols, les nuages et les différents échanges entre les couches de l'atmosphère sont des paramètres déterminants du climat. Dans ce contexte, des incertitudes subsistent quand à la contribution des composants atmosphériques à l'effet de

serre (peu d'estimations quantitatives des différentes contributions dans le bilan radiatif du système soleil – atmosphère – terre). L'incertitude la plus importante dans la quantification de ce forçage radiatif est reliée avec les impacts directs et indirects des aérosols.

Même si les gaz à effet de serre jouent un rôle majeur dans le réchauffement climatique, les aérosols atmosphériques s'invitent sur le devant de la scène dans certaines régions du globe ; leur rôle est au centre de nombreux débats depuis quelques années. En effet, d'une part les gaz à effet de serre (CO_2 , CH_4 , N_2O ,...), ayant un temps de vie long, sont répartis de manière quasi-homogène à la surface de la terre, donc, plus faciles à évaluer. Les aérosols, au contraire, présentent de grandes hétérogénéités spatiales, temporelles de leur composition, expliquant la difficulté à établir une distribution géographique globale de leurs caractéristiques. D'autre part, les aérosols peuvent agir sur la balance radiative de la terre soit de manière directe (rétrodiffusion des courtes longueurs d'onde) ou indirecte (changements de concentration des noyaux de condensation nuageuse) et les processus mis en jeu sont souvent mal connus. Un effet direct de l'extinction (absorption et diffusion) des rayons solaires incidents par les aérosols est la réduction de la visibilité. En grand nombre, les aérosols forment une sorte de brume particulière, visible à l'oeil nu[40].

D'autre part, certains auteurs ont montré que le forçage radiatif dépendait très fortement de l'état de mélange du carbone suie (interne/externe), et qu'un mélange interne pouvait conduire à un forçage largement positif. Ce résultat va à l'encontre de nombreuses études de modélisation antérieures [50]. Selon une recherche très récente, utilisant un modèle océan – atmosphère, 45% ou plus du réchauffement observé ces trois dernières décennies en Arctique seraient attribuées à l'action des aérosols [60]. Bien qu'il existe plusieurs types d'aérosols, des études ont montré que deux types – les sulfates et le noir de carbone – en particulier jouent un rôle critique dans la régulation des changements climatiques. Les deux sont des produits de l'activité humaine. Les sulfates, provenant essentiellement de la combustion du charbon et du pétrole, dispersent le rayonnement solaire refroidissant ainsi le climat. En même temps, le noir de carbone, produit de la combustion du diesel et des biocarburants, absorbe les rayons solaires et induit le réchauffement de l'atmosphère.

Quelques aérosols sont aussi responsables de ce que l'on appelle le trou dans la couche d'ozone. La diminution de celle-ci est responsable d'une augmentation de l'irradiation de l'atmosphère et de la planète par le rayonnement stellaire (UV solaire) qui a des effets

cancérogènes et mutagènes sur le vivant, mais qui peut aussi agir sur la formation des nuages ; ces aérosols peuvent indirectement contribuer à en modifier la composition, la nature physique (nucléation en gouttelettes de l'eau vapeur) et l'albédo et donc la température des hautes couches (avec notamment des cirrus artificiels produit par les traînées de condensation d'avions). Certains aérosols soufrés d'origine industrielle ou produits par des incendies de forêts et par la combustion de carburants fossiles, induisent une nucléation des gouttes d'eau et produisent des nuages ou traînées d'avions à différents lieux, altitudes et moments.

Les perturbations climatiques des aérosols, très mal quantifiées, sont estimées selon deux méthodes, directe ou inverse. Les méthodes directes sont basées sur une estimation de la quantité d'aérosols anthropiques présents dans l'atmosphère et de leurs propriétés physiques et optiques. Les méthodes inverses supposent que l'on peut expliquer le réchauffement actuel par l'ensemble des perturbations radiatives. Ainsi, le forçage radiatif est obtenu à partir du forçage radiatif total nécessaire pour expliquer le réchauffement actuel minoré des autres forçages radiatifs connus (dont celui des gaz à effet de serre). Or, il existe une incohérence entre les valeurs du forçage radiatif élevées obtenues par des méthodes directes et les valeurs faibles révélées par les méthodes inverses [57].

Finalement, la prise en compte de l'impact des aérosols nécessite la connaissance d'un grand nombre de paramètres. Ainsi, une connaissance précise des concentrations des différentes composantes de l'aérosol, des états de mélange entre ces différentes composantes, de leur distribution en taille et de leur grossissement en fonction de l'humidité relative et des propriétés optiques est donc nécessaire pour une modélisation fiable du forçage radiatif aux échelles régionales et globales.

Prévoir l'amplitude et les conséquences du changement climatique, passe par la compréhension et la caractérisation de ces aérosols atmosphériques. Des études approfondies se sont penchées sur ces derniers, afin de comprendre et de modéliser les propriétés de ces aérosols à deux et trois dimensions. Ceci a été rendu possible grâce aux progrès considérables de la technologie [4]. Les informations expérimentales données par différentes techniques telles que les techniques de diffraction neutron et rayon-X sont maintenant arrivées à des niveaux de précisions qui permettent le développement des approches théoriques pour comprendre le mécanisme par lesquels ceux-ci peuvent modifier les variables physiques et chimiques de ces aérosols [19].

L'objectif du présent travail est l'étude des propriétés physiques et optiques des nanoparticules du Nitrate d'Ammonium (NA), considéré comme aérosol atmosphérique. Ces propriétés ont été calculées par une approche dynamique moléculaire ab initio, intégrée dans des logiciels de modélisation et de simulation moléculaires. Le cristal NA est choisi comme modèle pour tester l'efficacité de cette approche en réalisant des simulations à différentes pressions et températures.

Le premier chapitre de ce travail sera consacré au choix du nanomatériau à étudier. Le deuxième chapitre traitera l'aspect théorique. Les calculs ab initio complet seront discutés, commençant par la méthode HF, DFT, et on terminera par la dynamique moléculaire. On adoptera deux logiciels : CRYSTAL06 et CASTEP, leurs caractéristiques seront données dans ce même chapitre.

En fin, dans le dernier chapitre, les résultats de nos calculs Théoriques seront présentés, exploités et commentés en faisant une comparaison avec les résultats expérimentaux. Dans la conclusion nous donnerons quelques perspectives de prolongement de ce travail.

I.1. Introduction

De nos jours, on s'attache à mieux appréhender les divers mécanismes de la pollution atmosphérique, afin de pouvoir prévenir et diminuer les impacts sur la santé, le climat et l'environnement. Actuellement, les plus fortes incertitudes sur l'évolution climatique et la pollution atmosphérique concernent les aérosols. Les interactions et rétroactions entre nuages, aérosols, évolution climatiques et météorologiques sont complexes et mal comprises. Trois milliards de tonnes de fines poussières sont dispersées à l'échelle mondiale chaque année dans l'atmosphère. Une large part provient des embruns projetés par la friction du vent sur l'océan, des poussières des déserts, des cendres volcaniques (argiles, sulfates, sel marin, Fe_2O_3) et une part plus réduite provient des activités humaines tels que les poussières industrielles, combustion des énergies fossiles (suie, sulfates, nitrates, composés métalliques, composés organique condensés). D'autres sont créés dans l'atmosphère par la condensation de gaz. Les plus connus sont les aérosols soufrés, responsables des pluies acides qui endommagèrent plusieurs forêts dans les années 60-70.

Depuis le début de l'industrialisation, les aérosols ont assez fortement influencé le climat, en agissant comme un frein au réchauffement induit par les gaz à effet de serre. Ceux-ci diffusent et absorbent le rayonnement solaire.

Les aérosols naturels sont aussi indispensables au bon fonctionnement de la biosphère. Ils transportent certains nutriments indispensables aux écosystèmes marins et terrestres, fer et phosphore par exemple.

I.2. Quelques notions sur les aérosols

I.2.1. Définition d'un aérosol

Inventé par l'Allemand Schmauss en 1920, l'aérosol désigne l'ensemble de particules liquides ou solides ou les deux en suspension dans un milieu gazeux (air, dans la plupart des cas), présentant une vitesse limite de chute négligeable. Le comportement des particules dépend donc, dans une large mesure des mouvements et des propriétés intrinsèques du gaz porteur. Dans l'air, dans les conditions normales, cela correspond à des particules de dimensions comprises entre quelques nanomètre et 100 μm (10^{-4} μm à 100 μm).

Les aérosols sont considérés parmi les polluants atmosphériques majeurs, impliqués dans le réchauffement global de la planète et l'éventuel trou d'ozone et interviennent dans de nombreux phénomènes naturels. Nous citerons le bilan radiatif de l'atmosphère, leur influence sur la visibilité, la formation des nuages et des précipitations, les échanges océans – atmosphère. Ils sont également les vecteurs de la radioactivité atmosphérique.

De nombreuses classifications sont utilisées pour la description de la phase aérosol : en fonction de leur origine (naturelle ou anthropique), de leur nature (inorganique ou organique), de leur histoire (aérosol primaire ou secondaire) et de leur taille.

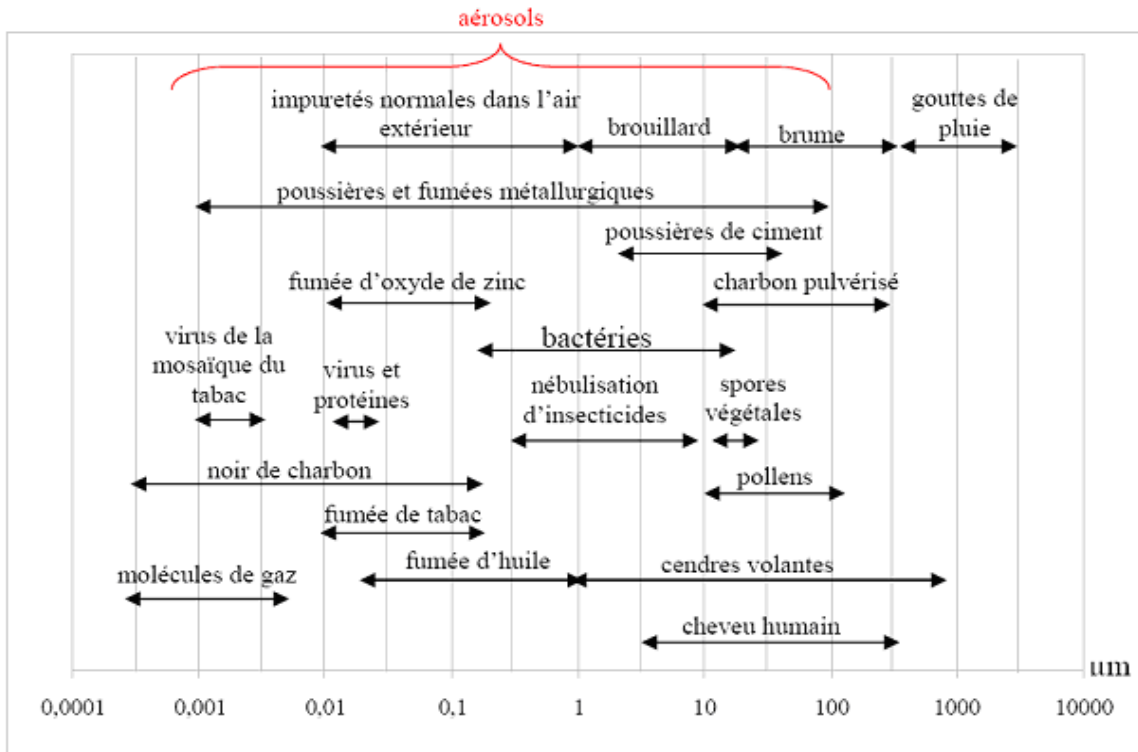


Figure I.1 : Taille des particules de différentes substances.

La taille des aérosols varie sur un large spectre allant du nanomètre à quelques dizaines de micromètres figure 1.1. Les aérosols de tailles supérieures ne sont, en général plus considérés comme des particules en suspension car ils peuvent sédimenter sous l'effet de l'attraction terrestre. La limite inférieure correspond aux plus petits noyaux de condensation mesurés jusqu'alors. Si plus de 90% des

aérosols en suspension dans l'atmosphère sont de diamètres inférieurs à $0,1 \mu\text{m}$, la majorité de la masse est, elle, composée des particules de diamètres supérieurs [5].

Selon l'ordre de grandeur du rayon r de la particule (supposée sphérique), on distingue trois classes :

- Les particules d'Aiken (mode nucléation) : $0,001 \leq r \leq 0,1 \mu\text{m}$
- Les particules fines (mode d'accumulation) : $0,1 \leq r \leq 1 \mu\text{m}$
- Les grosses particules : $1 \leq r \leq 100 \mu\text{m}$

Les particules les plus petites, de taille nanométrique ($\sim 1\text{nm}$ de rayon), sont de gros ions qui jouent un rôle important en électricité et en chimie atmosphériques. En fonction de leur taille, les aérosols d'origines diverses, sont soumis à des processus de transport et de dépôts différents ; ils possèdent des propriétés optiques et des durées de vie extrêmement variables et leur distribution globale est fortement inhomogène.

L'aérosol atmosphérique du mode accumulation est le plus important. Par contre, les grosses particules sont beaucoup moins nombreuses, et ne peuvent rester dans l'atmosphère à l'état libre que pour une durée limitée, dans un domaine de résidence localisé au voisinage des sources d'émission [18].

I.2.2. Sources des aérosols

On distingue les particules primaires, directement émises dans l'atmosphère et des particules secondaires formées à partir de processus de nucléation et de condensation. Les sources peuvent être d'origine naturelle ou anthropique.

Une part importante des aérosols atmosphériques est d'origine naturelle. A titre d'exemple de sources primaires, on peut citer principalement l'érosion de poussières sous l'action du vent, la formation d'aérosols marins libérés par l'éclatement à la surface d'un océan de bulles d'air formées lors du déferlement des vagues, les éruptions volcaniques ou encore les aérosols biogéniques émis par les diverses activités de la planète.

La formation des nuages, brouillards ou brumes est liée à la condensation de vapeur d'eau sur des aérosols. Les hydrométéores ainsi formés sont donc des particules secondaires.

Les aérosols d'origine anthropique ou aérosols de pollution proviennent quant à eux principalement du trafic routier et aérien, des différentes activités industrielles et cosmiques (débris météoritiques). Cependant, on pourrait noter également tous les processus de combustion tels que les feux de bois, qui ont notamment eu par le passé des conséquences sanitaires désastreuses, ou encore les cigarettes. L'émission de composés organiques volatiles (COV) d'origine anthropique est une source d'aérosols secondaires. En effet, ces COV peuvent être oxydés dans l'atmosphère pour donner naissance à des composés dont la pression de vapeur saturante est suffisamment faible pour former des aérosols secondaires par des processus de transformation gaz/particule [22].

I.2.3. Composition chimique des aérosols

On distingue principalement les aérosols organiques et inorganiques, primaires et secondaires. Parmi les espèces primaires, on peut citer le carbone-suie, le sable ou les espèces organiques primaires. La fraction organique, carbone amorphe, appelé aussi « carbone suie » ou (black carbone), provient de toutes les combustions (combustion fossile et combustion de biomasse) et des débris de matériaux carbonés largués par les activités humaines comme les fragments de pneus.

Pour les espèces secondaires, on distingue principalement les aérosols inorganiques des aérosols organiques. La fraction inorganique est représentée par les anions, les plus abondants sont les sulfates, les nitrates et les chlorures (SO_4^{2-} , NO_3^- , $\text{Cl}^- + \text{Br}^-$). Les cations les plus abondants sont l'ammonium, les ions alcalins (Na^+ principalement et les alcalins terreux : Ca^+ , NH_4^+ , $\text{Na}^+ + \text{K}^+$, $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$, al, Si, Fe).

Les espèces organiques secondaires (SOA) sont essentiellement des aromatiques, mais peuvent aussi comprendre des pinènes, des alkènes ou des alcanes. Les espèces organiques pouvant mener à la formation des SOA sont issues des COV (COSV, composés organiques semi-volatils), et principalement des monoterpènes rejetés par la végétation. Les processus de formation des SOA peuvent suivre des schémas chimiques complexes, dont beaucoup restent encore inconnus [60]. Expérimentalement, la composition chimique des aérosols est souvent mal déterminée. Généralement, les données observées donnent une quantité de matière non définie. Cette quantité

peut varier de 20 à 46%, tableau I.1 [57]. On remarque aussi que la composition varie selon la taille de l'aérosol : les petits aérosols (diamètre inférieur à $2,5 \mu\text{m}$) sont essentiellement composés de suie et d'espèces secondaires (organiques, sulfate et nitrate principalement), tandis que les plus gros aérosols sont constitués de poussière, de sels de mer et de nitrate formé par condensation sur les poussières figure I.2.

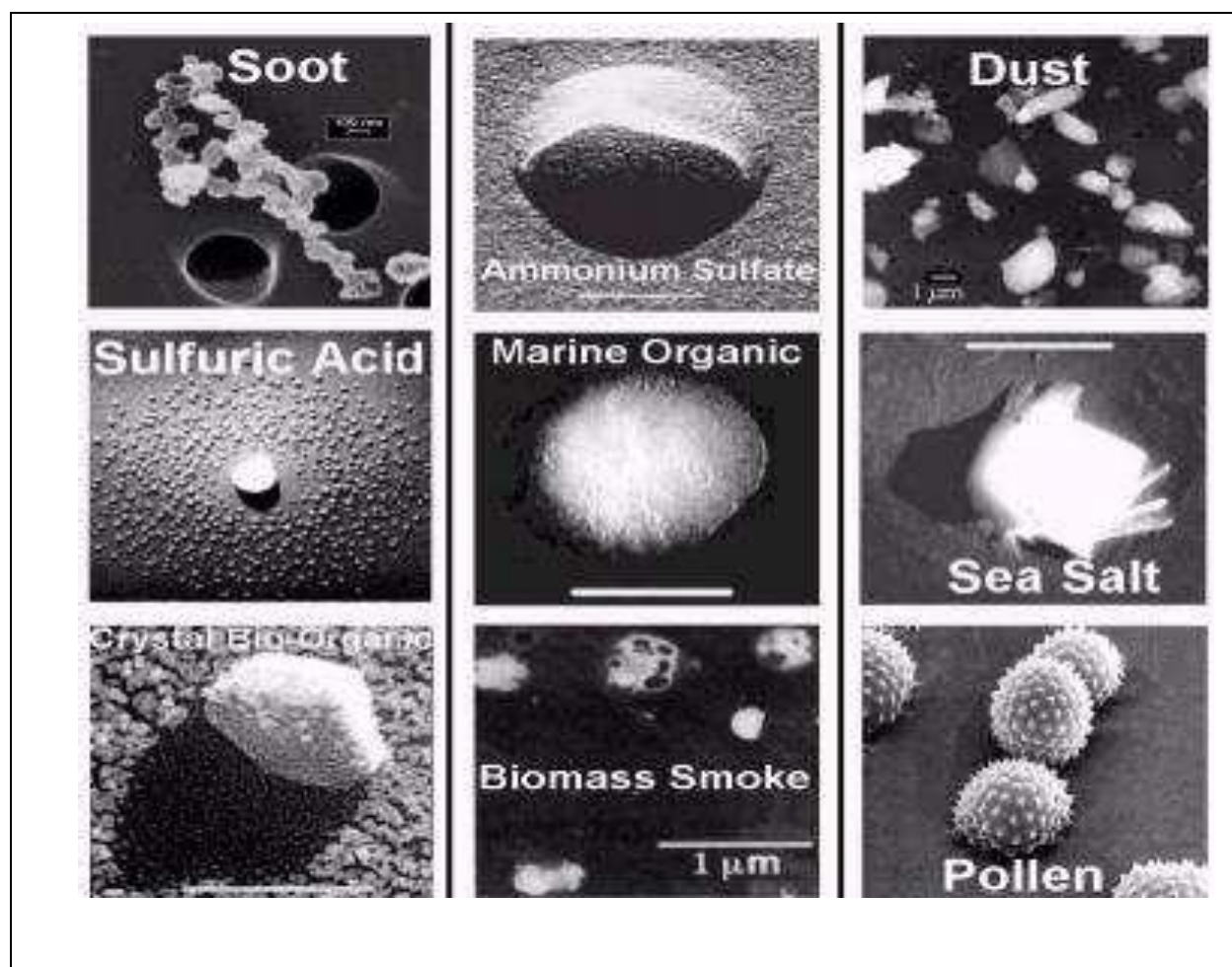


Figure I.2 : Quelques images d'aérosols [49].

La composition chimique des particules varie de manière significative en fonction notamment des sources de polluants présentes sur les zones géographiques où elles sont collectées et une récente publication a permis de recenser ces caractéristiques chimiques sur divers sites. La Figure I.3 qui en est extraite traduit notamment cette variabilité de composition et de concentration [60].

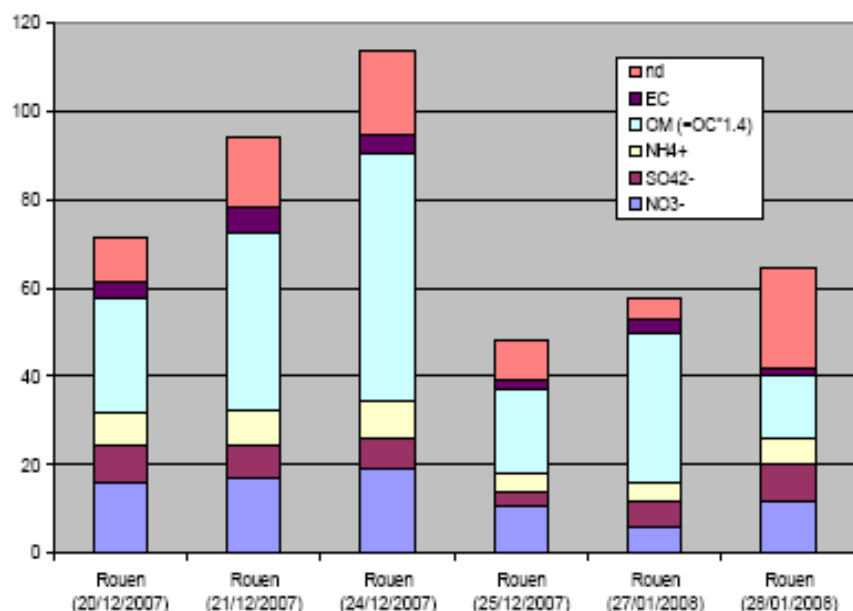


Figure I. 3 : Évolution des concentrations et composition chimique associée sur sites de référence à Rouen - hiver 2007/ 2008 -

I.3. Impacts des aérosols atmosphériques

I.3.1. Impact sur la santé et le vivant

Aux échelles locales, les aérosols sont étudiés pour leurs répercussions nocives sur la santé humaine. Les études épidémiologiques ont révélé les effets sur la santé de la population, comme la mortalité ou les problèmes respiratoires et cardiovasculaires. Ces particules, même à des niveaux relativement faibles ont un effet sur la santé de l'homme. Les particules fines, ont une forte probabilité de se déposer dans les alvéoles pulmonaires et d'y rester durablement. Associées à d'autres composés, par exemple le dioxyde de soufre, les particules en suspension tendent à induire une altération des fonctions respiratoires et un accroissement de la morbidité des populations déjà fragilisées, avec risques de développement de maladies respiratoires chez l'enfant, susceptibles de se prolonger à l'âge adulte. Il semble donc possible que les particules puissent entraîner des dégâts chimiques profonds dans les poumons, puisque plus de 80 molécules différentes y ont été trouvées liées aux particules dans l'air urbain. Toutefois, à l'heure actuelle, les données épidémiologiques nécessitent d'être affinées et la responsabilité spécifique de chaque polluant ainsi que leur synergie doivent être davantage étudiées [6].

Ils sont également observés pour leur effet phyto-toxique sur les écosystèmes. Le dépôt ou la pénétration des particules sur ou au sien des végétaux altèrent les principaux processus physiologiques des plantes et sont susceptibles de réduire la production des cultures agricoles.

Une réduction notable de la visibilité est généralement associée à des périodes intenses de concentration particulières.

Le patrimoine architectural est quotidiennement dégradé par les retombés de particules sur les monuments et bâtiments.

I.3.2. Aérosols - Climat

Couches de l'atmosphère

L'atmosphère terrestre est une succession de couches presque sphériques concentriques reliées à la terre par la gravité, ces couches se distinguent par leur profil vertical de température (annexe A). Ainsi, le domaine de la basse atmosphère représente la troposphère, riche en vapeur d'eau et en nuages, et au sein de laquelle la température et la pression décroissent assez régulièrement avec l'altitude. L'épaisseur de cette troposphère diminue avec la latitude, elle varie de près de 20 Km à l'équateur à près de 6 km aux pôles. Elle est de l'ordre de 10 Km dans les régions tempérées. Au dessus, le domaine de la moyenne atmosphère superpose la stratosphère — jusqu'à une cinquantaine de Km d'altitude — et la mésosphère. L'air y garde une composition à peu près identique à celle de la basse atmosphère avec l'ozone et l'eau. Ses mouvements sont régis par les mêmes lois, cependant, les réactions photochimiques induites par la présence d'ozone stratosphérique fournissent à L'air un apport de chaleur, de sorte que lorsqu'on s'élève dans la stratosphère, la température devient d'abord constante, puis se met à croître ; ce n'est que plus haut, dans la mésosphère, que le profil thermique vertical est à nouveau décroissant [43].

Le domaine de la haute atmosphère débute dans la thermosphère, des transformations physiques et chimiques affectent de plus en plus profondément l'air devenu très raréfié et soumis à une température considérablement croissante avec l'altitude. La thermosphère est prolongée par l'exosphère, où l'altitude est désormais suffisante pour qu'une part notable des particules ionisées constituant alors l'atmosphère échappe à l'attraction de la gravitation terrestre.

L'atmosphère est un mélange de gaz, de différentes concentrations, parfois presque constantes, et parfois très variables dans le temps et dans l'espace. En plus des gaz l'atmosphère est constituée de particules en suspension. Environ 90 % de la masse se trouve au niveau de la troposphère.

L'atmosphère sèche est composée presque entièrement d'azote (78%), oxygène (20,9%) et de l'argon (0,93 %). L'abondance de ces gaz dans l'atmosphère est contrôlée par la biosphère. D'autres gaz présentant moins de 1% sont sous forme de traces, dont l'hélium et les gaz à effet de serre tels que le dioxyde de carbone (0,035 %). Pour les constituants variables en concentrations dans les régions de bas niveaux, la quantité de vapeur d'eau varie de 0 à 4 %, la concentration d'ozone varie d'une façon visible 0 -12.10⁻⁴ %. Malgré leurs faibles concentrations dans l'atmosphère, ces traces gaz jouent un rôle important dans le bilan énergétique terrestre et dans les propriétés chimiques de l'atmosphère. L'atmosphère contient également des nuages et des aérosols [43].

Réchauffement climatique

Dés la fin du 19^{ème} siècle, le suédois Avante Arrhénius attirait l'attention sur le réchauffement lié aux rejets de gaz carbonique dus à l'utilisation du charbon. Mais ce n'est qu'à partir des années 70 que le problème de l'action potentielle des activités humaines sur le climat a commencé à préoccuper la communauté scientifique internationale. Le réchauffement de la planète (+0,6°C, depuis le début du XX^e siècle) est attesté par un nombre croissant d'indicateurs, tels que la diminution de la couverture neigeuse, les périodes de sécheresse dans certaines régions d'Afrique et d'Asie [40]. Les conséquences de telles modifications climatiques sur nos sociétés, en termes de coût économique et humain, demeurent très difficiles à estimer aujourd'hui.

Le réchauffement actuel est dû, aux gaz à effet de serre additionnel, émis dans l'atmosphère par l'activité humaine (industrie et transport). Ces gaz (CO₂, CH₄, NO₂), aussi que les vapeurs d'eau, forment un écran empêchant le rayonnement tellurique de s'échapper complètement dans l'espace. Mais ce n'est pas la seule conséquence de l'activité humaine sur le climat. L'activité industrielle s'accompagne également de l'émission de gaz précurseurs d'aérosols, en quantité importante dans l'atmosphère qui jouent un rôle prépondérant sur la formation des nuages et donc agissent sur le climat, à l'échelle globale et de manière directe au même titre que les gaz à effet de serre. Leur effet radiatif est supposé pouvoir contrebalancer partiellement le réchauffement dû aux gaz à effet de serre.

De plus, les aérosols réfléchissent ou absorbent la lumière selon leur taille, leur composition et la longueur d'onde du rayon incident. Ils vont donc modifier les propriétés radiatives de l'atmosphère et avoir un effet sur la température. D'après le tableau I.1, un aérosol de sulfate va refroidir l'atmosphère en diffusant le rayonnement solaire, tandis que des aérosols carbonés vont au contraire la réchauffer en absorbant le rayonnement solaire de jour et le rayonnement infrarouge terrestre de jour et de nuit. Pour les aérosols désertiques, on ne peut pas conclure car ils diffusent de jour et absorbent la nuit. Ces propriétés vont aussi avoir des conséquences dynamiques. En effet, en changeant le profil de température sur la verticale, les aérosols vont modifier la circulation atmosphérique.

| aérosol | rayonnement solaire | rayonnement infrarouge |
|------------|---------------------|------------------------|
| Sulfates | diffusion | - |
| Suie | absorption | absorption |
| désertique | diffusion | absorption |

Tableau I.1. Propriétés optiques de quelques aérosols [51]

Aux échelles globales, les aérosols sont étudiés pour leur influence sur le climat. Ils altèrent de manière directe le bilan radiatif terrestre en absorbant ou/et en diffusant le rayonnement solaire entrant et les radiations thermiques sortantes.

La réflexion de la partie des courtes longueurs d'ondes pour le rayonnement solaire produit une augmentation de l'albédo planétaire. Cet effet correspond à un cas de forçage radiatif négatif. L'absorption tend à diminuer l'albédo car elle permet à une plus grande partie du rayonnement solaire d'atteindre la surface terrestre. Dans le cas d'aérosols absorbants, les deux manifestations de l'effet direct sont de signes opposés et le forçage radiatif qui en découle (au sommet de l'atmosphère) peut être négatif ou positif [15, 16].

Effet parasol

La terre et surtout sa surface absorbent le rayonnement solaire. Cette énergie est ensuite redistribuée par la circulation atmosphérique et océanique et renvoyée dans l'espace à travers les

grandes longueurs d'onde (Infrarouge). En moyenne annuelle et pour l'ensemble de la terre, le rayonnement solaire incident est à peu près égal au rayonnement émis par le globe terrestre. Le bilan annuel moyen des radiations[40] :

- 16% du rayonnement solaire incident sont absorbées par l'ozone stratosphérique, la vapeur d'eau et les aérosols.
- 3% sont absorbés par les nuages.
- 51% sont absorbés par la surface terrestre.
- 30% qui restent du rayonnement solaire sont rétrodiffusés par l'air (6%), réfléchis par les nuages (20%) et aussi par la surface terrestre (4%). Ces 30% ne participent pas dans le processus physique et chimique qui se produit dans le système climatique.

Les 51% des radiations solaires absorbées à la surface de la terre, 21% sont émises sous forme de radiations de grandes longueur d'ondes(LW) à l'intérieure de l'atmosphère et 30 % sont transférées dans l'atmosphère par la turbulence et le processus convectif sous forme de la chaleur sensible (7%) et chaleur latente (23%). Des 21% des radiations LW émises, 15% sont absorbées dans l'atmosphère principalement par la vapeur d'eau et le dioxyde de carbone et 6 % sont émises directement dans l'espace. L'atmosphère absorbe 20% du rayonnement solaire plus 44% de l'énergie incidente de la surface terrestre, cette absorption est équilibrée par l'émission Infrarouge par la vapeur d'eau, l'ozone et le dioxyde de carbone (38 %) et par les nuages (26 %). Tous les facteurs qui modifient le rayonnement solaire ou renvoient dans l'espace, ou encore qui modifient la redistribution de l'énergie dans l'atmosphère, peuvent influencer sur le climat. L'absorption des radiations solaires ou bien thermiques à l'intérieur de l'atmosphère produit des changements dans le profil de température de l'atmosphère.

Indirectement, les particules agissent sur le climat, en jouant le rôle de noyau de condensation pour la vapeur d'eau et en modifiant les propriétés des nuages comme l'albédo ou leurs temps de vie. Un des rôles essentiels des aérosols atmosphériques est qu'ils permettent la naissance des nuages : la vapeur d'eau a besoin de ces toutes petites particules pour condenser. Néanmoins, toutes les particules ne peuvent pas jouer ce rôle de "noyau" grâce auquel les gouttes d'eau se créent. Les particules qui

ont la propriété de former des gouttes s'appellent des noyaux de condensation nuageuse (CCN). Cette capacité dépend de la taille de la particule, de sa composition chimique, et de la sursaturation [3].

Pour servir de noyaux de condensation nuageuse, les particules doivent être suffisamment hygroscopiques, c'est à dire qu'elles doivent contenir des quantités suffisantes de matière soluble dans l'eau. C'est pour cela que la composition chimique des particules a aussi un effet sur la formation des nuages. Par exemple, les particules minérales provenant du sol ne peuvent agir comme CCN lorsqu'elles viennent d'être émises, contrairement aux particules de sel marin (d'ailleurs, lorsque l'air est humide on a parfois du mal à se servir de la salière, puisque la vapeur d'eau a condensé sur les cristaux de sel et les a collés les uns aux autres) [18]. Ainsi, c'est grâce aux particules d'aérosols que les nuages se forment. On peut donc en déduire que la taille et le nombre des particules initiales vont changer les caractéristiques des nuages. En fait, les aérosols jouent un rôle essentiel sur les nuages, en modifiant leur microphysique (c'est à dire le nombre et la taille des gouttes), leur faculté à précipiter ou non, et leurs propriétés optiques. Les gouttes nuageuses se forment dans l'atmosphère par condensation de vapeur d'eau sur des particules d'aérosols CCN quand l'humidité relative excède le niveau de saturation. Quand les nuages se forment et durant leur cycle de vie, les éléments solubles de la phase gazeuse et de la phase particulaire se dissolvent et modifient ainsi la composition chimique de la goutte d'eau. Les différentes espèces ainsi introduites peuvent réagir dans la phase aqueuse pour former divers produits [22].

Une croissance importante de la taille des gouttes du nuage peut aboutir à la formation de précipitations. Les grosses gouttes formées, principalement par collision/coalescence, ont une masse assez élevée pour tomber, entraînant ainsi les plus petites gouttes sur leur passage. La différenciation entre une goutte précipitant ou non peut se faire en fonction du rayon de la goutte : les gouttes de rayon inférieur à $100\mu\text{m}$ sont considérées comme des éléments nuageux, alors que les gouttes ayant un rayon supérieur ont toutes les chances d'atteindre le sol avant de s'être évaporées. L'ensemble de ces processus fait que seulement environ un nuage sur sept précipite. Les nuages qui ne donnent pas de précipitation s'évaporent complètement. On estime que les gouttes d'eau ont une durée de vie de l'ordre de 30 min à 3h avant évaporation selon le type de nuage considéré [1]. Le nombre des cycles nuageux associé à la durée de vie d'un CCN est vraisemblablement de l'ordre de 10 à 25 évaporations et condensations avant qu'un nuage ne disparaisse par précipitation [3]. En conséquence, à travers

différents processus, les aérosols modifient le bilan radiatif de la planète. Ils provoquent donc des réchauffements ou des refroidissements selon les propriétés de l'aérosol (nature, taille, forme, caractère hygroscopique des particules, et répartitions verticale et géographique).

1.3.3. Rôle des aérosols d'origine anthropique

Les propriétés optiques des aérosols sont fortement corrélées à la taille des particules. Ainsi, l'efficacité d'extinction, qui renseigne sur le degré d'interaction entre le rayonnement et les particules, dépend de leur taille. Les particules de taille submicronique sont donc les plus efficaces au niveau extinction du rayonnement. Ce sont justement celles qui sont amenées et se créent de façon permanente dans l'atmosphère. Elles forment également la majorité des noyaux de condensation pour les gouttelettes nuageuses.

Les aérosols présents dans l'atmosphère ont un effet mitigé sur le réchauffement provoqué principalement par les gaz à effet de serre. Alors que la plupart des études de climat prédisent qu'un doublement de CO_2 conduit à une température à la surface de la terre plus chaude de 2 à 3 °C, l'effet des aérosols est de réduire ce réchauffement de moitié [19].

1.4. Transformations des aérosols

Contrairement aux gaz, du fait de leur poids, les aérosols les plus grossiers (au delà de 10 μm de diamètre) sont sensibles à la gravité (sédimentation gravitationnelle). Ils résident essentiellement dans la couche limite atmosphérique, ont un temps de résidence dans l'atmosphère de quelques jours, sont transportés sur de courtes distances (à l'échelle planétaire), et ont une hauteur d'échelle (la hauteur caractéristique de la décroissance exponentielle de leur profil vertical) de l'ordre de quelques kilomètres. On trouve donc les concentrations les plus importantes au sol, en contact avec les écosystèmes terrestres. Les aérosols naturels et anthropiques émis dans l'atmosphère subissent des transformations, notamment la condensation des espèces gazeuses semi-volatils. La condensation de l'acide sulfurique (H_2SO_4), de l'acide nitrique (HNO_3) et, à moindre échelle, la dissolution du gaz carbonique (CO_2) dans les gouttes d'eau condensées sur les aérosols peuvent diminuer fortement le pH des aérosols. Ils sont alors lessivés sous forme de pluies acides, qui peuvent avoir des effets négatifs pour la flore et le bâti. Certaines réactions chimiques (que l'on désigne comme hétérogènes) sont catalysées à la surface des aérosols. Ces réactions impliquent des espèces précurseurs de l'ozone (NO_2 et NO_3) et ont donc une influence sur sa concentration.

Une fois en suspension dans l'atmosphère, les aérosols peuvent subir des transformations de leur taille et/ou de leur composition chimique sous l'action de processus microphysiques (figure 1.5).

- La condensation de molécules de gaz sur la surface de l'aérosol.
- La coagulation des aérosols entre eux.
- La nucléation : à partir d'une phase thermo- dynamiquement instable, des fragments solide ou liquide d'une nouvelle phase plus stable sont formés.

Comparées à de grosses molécules organiques, ou à des sels, l'eau pure est très volatile. Les molécules d'eau ne peuvent ainsi pas facilement se lier en agrégats et former des gouttelettes dans l'atmosphère. Un agrégat de molécules d'eau s'évaporerait très rapidement à nouveau. Par contre, la vapeur d'eau peut beaucoup plus facilement condenser sur de petites particules (aérosols), déjà présentes dans l'air. Cette particule grandit, jusqu'à former une goutte d'eau. Un tel processus de condensation dépend fortement de la capacité de la particule à attirer les molécules d'eau, donc de sa composition chimique [24].

Les particules sont composées de molécules aux propriétés chimiques propres. La composition chimique des plus petites particules peut être très diverse : on trouve presque partout, dans l'atmosphère, des particules d'acide sulfurique et de sulfate d'ammonium. Elles attirent facilement l'eau. On les trouve aussi dans l'air au-dessus des océans. C'est pourquoi les scientifiques supposent qu'au-dessus des océans, les nuages se forment surtout grâce à l'acide sulfurique. Sur les continents, on trouve aussi de grandes quantités de molécules organiques, comme celles qui donnent aux forêts leur parfum.

Le modèle ci-dessous Figure I.4 montre comment de telles particules organiques condensent sur des molécules d'acide sulfurique ou de sulfate d'ammonium et peut-être condensent-elles même entre elles.

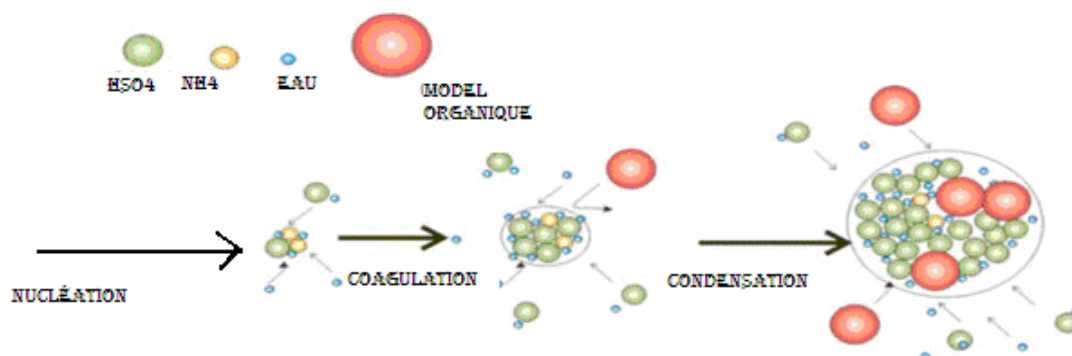


Figure I.4: nucléation, coagulation et condensation [4].

Notre étude va être consacrée à un aérosol existant dans l'atmosphère, formé à partir de conversion gaz/ particules, il s'agit du nitrate d'ammonium.

I.5. Le Nitrate d'Ammonium

Les estimations de la quantité globale de ce type d'aérosols (NH_4NO_3) sont fixées à 0,24 Mt pour les sources naturelles et 0,4 Mt pour les sources anthropiques. Le nitrate d'ammonium entre dans la composition de l'aérosol secondaire. Il se forme par réactions chimiques entre l'acide nitrique avec l'ammoniac dans l'atmosphère. L'acide nitrique provient lui-même de réactions chimiques atmosphériques impliquant les oxydes d'azote [60].

Selon les évaluations disponibles pour l'année 2006, concernant les oxydes d'azote tous les secteurs contribuent aux émissions dans des proportions supérieures à 5 % mais le secteur du transport routier en est la première source. En raison de leur mode de formation, les particules de nitrate d'ammonium se trouvent particulièrement dans la fraction la plus fine des particules habituellement mesurées [49].

Le nitrate d'ammonium (NA) est rarement mesuré directement et en règle générale, ses concentrations sont calculées à partir des concentrations en ions nitrates et ammonium mesurés dans des particules prélevées sur des filtres indépendants de ceux présents dans les analyseurs

automatiques. On distingue schématiquement deux méthodes de mesure : la mesure en différé et la mesure semi-continue [60].

Dans la mesure différée, les poussières d'une fraction granulométrique donnée sont prélevées sur un support (filtre) dans des conditions limitant les pertes de nitrate d'ammonium par volatilisation mais aussi les interférences par condensation de polluants gazeux (acide nitrique par exemple). Le contenu du filtre, ou une partie, est ensuite solubilisé dans l'eau et les ions nitrate et ammonium sont dosés indépendamment, typiquement par chromatographie ionique. La masse de nitrate d'ammonium ainsi calculée est rapportée à la quantité d'air échantillonné sur le support (valeur moyenne, typiquement exprimée sur 24 heures).

Il existe également des dispositifs expérimentaux permettant d'automatiser en ligne et en continu toutes les étapes précédemment décrites d'échantillonnage et d'analyse, et donc de fournir une information quant à la teneur en nitrate d'ammonium avec un pas de temps plus court, typiquement de l'ordre de quelques minutes. Ces matériels, actuellement trop complexes pour imaginer un déploiement à grande échelle, fournissent une information temporelle plus riche, indispensable pour mieux comprendre les phénomènes de pollution particulaire.

A l'échelle mondiale, les concentrations en nitrate d'ammonium rapportées dans l'air extérieur sont extrêmement variables dans le temps et dans l'espace : de quelques $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en moyenne annuelle jusqu'à plusieurs dizaines de $\mu\text{g}/\text{m}^3$ lors d'épisodes de pollution particuliers et/ou dans certaines régions (Californie par exemple). Les rejets d'ammoniac dans l'atmosphère proviennent des activités agricoles et industrielles et de l'élimination des déchets ; aucune réaction photochimique connue ne libère de l'ammoniac dans l'atmosphère. Dans l'air, l'ammoniac peut subir quatre principaux types de réactions (réaction en phase gazeuse, réaction en phase liquide, réaction thermique et réaction photochimique), les deux premières étant les plus importantes. Si l'on se fie aux diverses études consultées, les principales réactions semblent être celles qui font intervenir les mélanges de réactifs indiqués ci-après, les émissions industrielles et urbaines générant de grandes quantités d'acide nitrique (HNO_3), d'acide chlorhydrique (HCl), de dioxyde de soufre (SO_2) et d'acide sulfurique (H_2SO_4) bio disponibles dans l'atmosphère :

Ammoniac/acide nitrique/nitrate d'ammonium
($\text{NH}_3/\text{HNO}_3/\text{NH}_4\text{NO}_3$),

ammoniac/acide chlorhydrique/chlorure d'ammonium

(NH₃/HCl/NH₄Cl),

ammoniac/acide nitrique/acide sulfurique

(NH₃/HNO₃/H₂SO₄),

ammoniac/dioxyde de soufre (NH₃/SO₂).

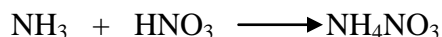
Dans une atmosphère polluée, l'ammoniac réagit avec l'acide nitrique ou l'acide chlorhydrique (ou les deux) pour produire du nitrate d'ammonium ou du chlorure d'ammonium (ou les deux) ; ces sels d'ammonium représentent de 10 à 30 % des aérosols fins (particules solides ou liquides en suspension dans un gaz, dont le diamètre est inférieur à 0,5 µm). Ces aérosols sont très sensibles à la température et à l'humidité relative. Dans une atmosphère polluée, l'ammoniac peut également réagir avec plus d'un polluant [29, 30] :



I.5.1. Propriétés

Le nitrate d'ammonium, NH₄NO₃, n'est pas un composé naturel. Il a été élaboré pour la première fois en 1659 par Hans Rudolf Glauber qui l'appela <nitrum flammans> en raison de la différence entre la couleur jaune de sa flamme et de celle du nitrate de potassium.

Le nitrate d'ammonium est produit principalement à partir d'ammoniac et d'acide nitrique selon la réaction :



a. Propriétés chimiques

Les principales caractéristiques du Nitrate d'Ammonium sont rassemblés dans le tableau ci-dessous :

| | |
|--------------------|---------------------------------|
| Formule chimique | NH ₄ NO ₃ |
| Masse molaire | 80,05 g.mol ⁻¹ |
| Densité | 1,725 |
| Chaleur spécifique | 1,70j.g-1.k ⁻¹ |
| Point de fusion | 169,6-170,00C |

Tableau I.2 . Principales caractéristiques

Cette molécule à l'état pur possède une composition massique bien définie selon le tableau suivant :

| atome | Pourcentage massique |
|-------|----------------------|
| H | 5,04 |
| N | 35,00 |
| O | 59,96 |

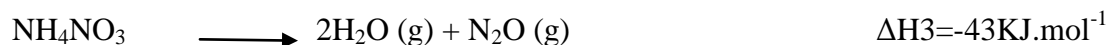
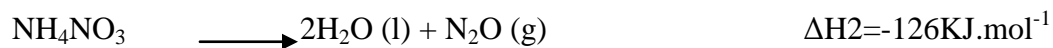
Tableau1.3. composition du NH₄NO₃

b. Données thermodynamiques

- Enthalpie de formation du nitrate d'ammonium :



- Enthalpie de décomposition du nitrate d'ammonium :



c. Données cristallographiques

Le nitrate d'ammonium se présente sous la forme d'un solide cristallin blanc. En pression normale, ce solide possède 5 formes cristallines répertoriées dans le tableau 1.4. [2] pour une gamme de température allant de 0 à $T_f = 442\text{K}$.

La structure de basse température de la phase V a été déterminée par diffraction de neutron (figure 1.5 (a)). C'est une structure ordonnée avec une symétrie orthorhombique, son groupe d'espace est PCCN, le nombre de molécule par maille primitive est $Z=8$; dans cette phase, il y a deux types d'ion NO_3^- légèrement distordu pendant que les ions NH_4^+ sont symétriquement équivalents, il y a aussi dans cette phase une liaison hydrogène avec une distance O---H allant de 1,916 à 1,987Å.

Au de la de la température 257K, NA se transforme en une autre phase ordonnée appelée phase IV (figure 1.5 (b)). la température de stabilité de cette phase est dans la gamme 257-305 K, mais pour les cristaux anhydres la gamme de stabilité s'étend de 257 à 323K. La structure de la phase IV a été caractérisée par diffraction de neutrons et de rayons- X comme étant une structure orthorhombique avec un groupe d'espace PMMN et avec deux molécules NH_4NO_3 par cellule unité. La liaison hydrogène entre les paires d'atomes N-H du groupe ammonium et les atomes d'oxygène du groupe Nitrate existe dans les plans parallèles au plan (001), connectés par les forces de van der waals.

A 305K NA passe de la phase IV à la phase désordonnée III par le mécanisme de dissolution-cristallisation, en présence d'humidité. La phase III est observée dans la gamme 305-357 K, la structure de cette phase est aussi déterminée par diffraction de neutrons et de rayons-X [34], est représentée par la figure 1.5(c). le cristal est une maille orthorhombique avec un groupe d'espace PNMA. La distance H---O est d'environ 2,3Å, d'où les liaisons hydrogène plus faibles que dans la phase IV où les contacts H---O sont de l'ordre de 2,0Å. Les faibles liaisons hydrogène de la phase III permettent l'existence d'un large mouvement vibrationnel thermique impliquant le caractère désordonnée de la phase.

Au dessus de 357K la phase III passe à la phase tétragonale II (figure 1.5 (d)), cette phase est stable dans la gamme 357-398K ; les études par diffraction de neutrons de la phase II révèlent que cette phase est désordonnée et a une symétrie tétragonale avec un groupe d'espace P4-21M sa maille

primitive contient deux molécules NH_4NO_3 . Cette phase se transforme en phase I au dessus de la température 353K, qui est cubique et reste stable jusqu'au point de fusion.

Tableau I.4. Formes cristallographiques du Nitrate d'Ammonium à pression atmosphérique

| Les phases | Gamme de Température (K) | Système cristallin | Paramètre de maille (Å) | Motif par maille | volume de la maille (Å ³) |
|------------|--------------------------|--------------------|-------------------------------|------------------|---------------------------------------|
| I | >398 | Cubique | a=4,366 | 1 | 83,2 |
| II | 357-398 | Quadratique | a=5,696 c=4,920 | 2 | 159,6 |
| III | 305-357 | orthorhombique | a=7,14 b=7,650 c=5,830 | 4 | 318,4 |
| IV | 257-305 | orthorhombique | a=5,745 b=5,438 c=4,942 | 2 | 154,4 |
| V | 0-255 | orthorhombique | a=7,885 b=7,920 c=9,795 | 8 | 611,7 |

Formes allotropiques sont représentées ci-dessous [34] :

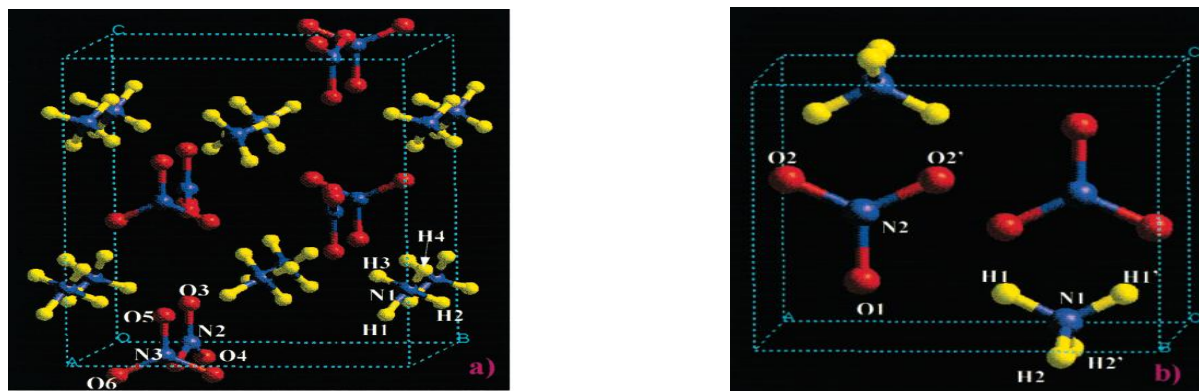


Figure I.5 : Structures des phases cristallines du NA: V; IV respectivement [34]

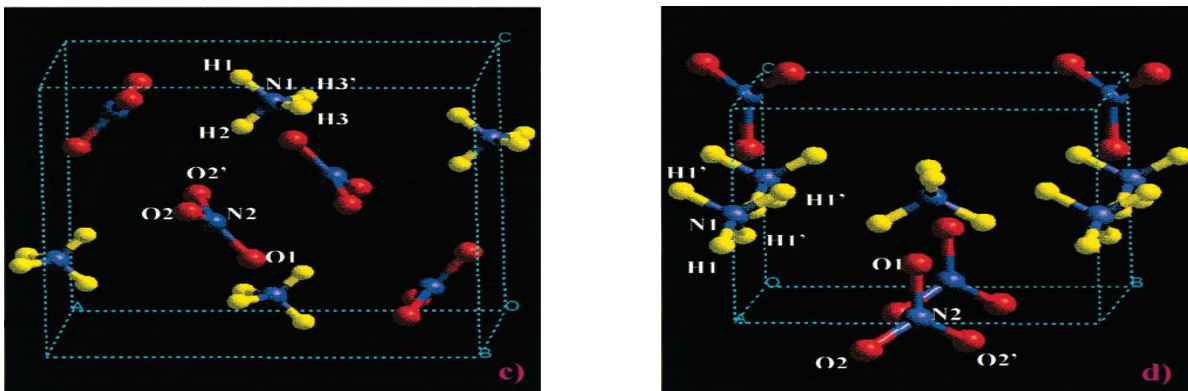


Figure I.5 : Structures des phases cristallines du NA: III ; II respectivement [34]

Tout changement de phase implique une déformation du cristal, donc une réorganisation de la structure cristalline. Des variations de volume lors des transitions de phases sont observables comme le montre le tableau I.5.

| transition | V-IV | IV-III | III-II | II-I |
|---------------------------|-------|--------|--------|-------|
| Pourcentage de dilatation | 0,96% | 3,13% | 0,24% | 4,26% |

Tableau I.5. Volume du cristal Nitrate d'Ammonium lors des transitions de phases

Ces transitions sont accompagnées d'une libération d'énergie. Ces variations d'énergie sont loin d'être négligeables et sont suffisantes pour assurer la dessiccation du produit granulé à partir de solution contenant encore 4% d'eau.

| transition | IV-III | III-II | II-I | I-liquide |
|---|--------|--------|-------|-----------|
| Chaleur de transformation allotropique (kcal.kg ⁻¹) | -5,0 | -4,5 | -12,0 | -16,2 |

Tableau I.6. Chaleur de transformation allotropique des phases du Nitrate d'Ammonium

Conclusion

Les émissions d'aérosols sont d'une grande variabilité spatiale et temporelle. Leur composition, leurs interactions avec le climat et leur durée de vie sont différentes d'un type à l'autre, voire au sein d'un même type, rendant leur étude particulièrement complexe. En masse émise, ce sont les émissions d'aérosols naturelles qui dominent. Cependant, les aérosols d'origine anthropique affectent un mode particulièrement actif du point de vue des interactions avec le climat. Les aérosols perturbent l'équilibre radiatif de la planète directement par la réflexion et l'absorption des rayonnements solaires et indirectement à travers leurs impacts sur la microphysique et la dynamique des nuages. L'estimation quantitative de ces forçages radiatifs reste soumise à de fortes incertitudes. En particulier, le forçage radiatif dû à l'effet indirect est encore très incertain.

Pour une étude *ab initio* de la molécule NH_4NO_3 , il est nécessaire de comprendre les méthodes de calculs et les procédures de résolution de l'équation de Schrödinger. Ceci est traité dans le second chapitre avec une description des logiciels utilisés.

II. 1. Introduction

La modélisation et la simulation à l'échelle atomique sont appelées à jouer un rôle de plus en plus important dans la miniaturisation des systèmes grâce au développement des moyens de calculs. Elles permettent de réduire considérablement le nombre d'essais technologique et/ou de remplacer des expériences très coûteuses ou irréalisables en laboratoire, donc, réduire à la fois le coût et les délais de mise au point des procédés. Ainsi, la croissance impressionnante de la puissance des moyens de calculs dans les deux dernières décennies, en parallèle avec le perfectionnement des méthodes de simulation, notamment les techniques *ab initio*/DFT - les algorithmes d'optimisation et les méthodes de simulation moléculaire ont créé une véritable alternative. En effet, différentes méthodes analytiques ou numériques de modélisation de systèmes complexes à température finie et à différentes échelles de description, de l'atome au milieu continu, de la dynamique moléculaire *ab initio* à la résolution d'équations différentielles macroscopiques, couplant réactivité et transport, ont été développées pour décrire un système physico-chimique, qu'il soit un milieu biologique, un liquide complexe ou un matériaux d'intérêt industriel ou environnemental. Le couplage de ces techniques (simulation multiéchelle) suscitent un énorme intérêt dans les domaines de la chimie moléculaire (pharmaceutique, chimie fine), des métaux, matériaux cristallins et matériaux non cristallins (verres, polymères) et peut aboutir à des résultats industriels significatifs. Parmi ces méthodes, on peut citer :

- les méthodes *ab initio*,
- la dynamique moléculaire.

En complément de l'étude préliminaire sur les aérosols menée au chapitre I, nous dressons ici les techniques et logiciels utilisés dans ce travail. Ce chapitre identifie les approches possibles, leurs atouts et leurs limites, de l'étude quantique à la dynamique moléculaire. Nous présenterons les méthodes de calcul **ab initio**, la théorie de la fonctionnelle de la densité **DFT** et la méthode de dynamique moléculaire **DM**, que nous avons utilisées par le biais des logiciels **CRYSTAL06** et **CASTEP**, afin d'examiner les propriétés physiques du **Nitrate d'Ammonium (NA)**.

II.2. Méthodes quantiques "ab-initio "

Les méthodes ab initio et DFT (théorie de la fonctionnelle de la densité), émanant directement des principes théoriques sans inclusion de données expérimentales, sont les plus puissantes et sophistiquées dans la chimie et la physique. Ces méthodes quantiques reposent sur la théorie la plus raffinée pour la description de la matière à l'échelle atomique, voire subatomique. Le formalisme introduit la fonction d'onde, pour résoudre la structure du système et permet le calcul de n'importe quelle propriété moléculaire (géométrie, propriétés thermodynamiques et un nombre de propriétés spectroscopiques, tel que spectre IR/Raman.), avec une grande précision. Cela n'implique pas que la solution obtenue est la solution exacte ; elles consistent toutes en des approximations à divers degrés de calculs de mécanique quantique [53]. Cela signifie qu'une approximation particulière est définie de manière rigoureuse sur les premiers principes (théorie quantique) puis résolue avec une marge d'erreur qui est connue de manière qualitative à l'avance. Ces approximations peuvent être classées selon le niveau de détail en allant du détail atomique au comportement à l'échelle macroscopique [23]. Chaque niveau d'approximation fait perdre en détail, mais permet d'accéder à des propriétés nouvelles du système par un gain d'efficacité (en temps de calcul) et de faisabilité (en traitement de données). Ces méthodes de calculs peuvent être appliquées à l'ensemble du spectre de systèmes, allant des petites molécules (< 50 atomes) à de gros systèmes périodiques tels que les structures cristallines et les surfaces métalliques.

II.2.1. Méthode de Hartree-Fock

Développée dans les années 30, la méthode Hartree-Fock(HF) est un algorithme itératif autocohérent permettant de résoudre les problèmes à plusieurs électrons dans un potentiel coulombien créé par des noyaux atomiques considérés fixes, c'est-à-dire dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer.

L'étude d'un système poly-électronique est ramenée à l'étude d'un système mono-électronique car la solution exacte de l'équation de Schrödinger n'est possible que pour les systèmes mono-électroniques [27].

$$H\Psi = E\Psi \tag{II-1}$$

L'opérateur Hamiltonien joue un rôle singulier : c'est en résolvant l'équation aux valeurs propres de l'énergie que l'on trouve la fonction d'onde dans une base d'états donnée. L'état physique donné par cette équation, souvent appelée « équation de Schrödinger indépendante du temps » L'Hamiltonien d'un système cristallin a la forme suivante :

$$H = - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 - \sum_I \frac{\hbar^2}{2m_I} \nabla_I^2 + \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{(r_i - r_j)} + \sum_{Ii} \frac{Z_I e^2}{(R_I - r_i)} + \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{(R_I - R_J)} \quad (\text{II.2})$$

Le premier terme représente l'énergie cinétique des électrons. Le second, donne l'énergie cinétique des noyaux, le troisième terme, est le potentiel d'interaction électron-électron, le quatrième est le potentiel d'interaction électron-noyau et la dernière somme correspond à l'énergie d'interaction noyau-noyau. L'équation de Schrödinger correspondante n'est pas séparable à cause du terme d'interaction électronique, d'où le recours à des approximations.

L'approximation de Hartree-Fock, basée sur la notion du champ self consistant, a permis de réduire cette complexité. L'interaction de chaque électron de l'atome avec tous les autres électrons est remplacée par l'interaction de cet électron avec un champ moyen créée par la totalité des électrons des autres atomes. Cette méthode néglige les effets relativistes et de spin. La fonction d'onde mono-électronique est le produit d'une partie spatiale et de spin (spin-orbitale). Puisque les électrons sont des fermions, toute fonction de plusieurs électrons doit être antisymétrique par rapport à la permutation de n'importe lequel des couples d'électrons. Une façon simple de construire les fonctions d'onde mono-électroniques suivant un déterminant de Slater.

$$\Psi_{\text{atom}} = \hat{A} [\prod_i (i=1)^{l(i=m)} \Psi_i(r_i) (\chi_i)] \quad (\text{II.3})$$

Où $\Psi_i(r_i)$ et (χ_i) représentent respectivement les fonctions d'orbitale et de spin de l'électron i et \hat{A} opérateur d'antisymétrie. Pour les systèmes polyatomiques, les noyaux sont maintenus en positions relatives fixes par rapport aux électrons (séparation des mouvements nucléaires et électroniques).

Cette approche porte le nom de Born Oppenheimer. Elle est utilisée dans la quasi-totalité des calculs quantiques.

II.2.2. Méthode de Hartree-Fock- Roothan pour les systèmes périodiques

La formulation des équations de Hartree-Fock, pour les systèmes périodiques a été proposée dans les années soixante par différents auteurs [53]. La fonction d'onde d'un électron dans un système périodique est la combinaison linéaire des fonctions de Bloch.

$\Psi_i(\mathbf{r}; \mathbf{k})$ est une combinaison linéaire des fonctions de Bloch, $\phi_\mu(\mathbf{r}; \mathbf{k})$ définie comme suite:

$$\Psi_i(\mathbf{r}; \mathbf{k}) = \sum_{\mu} a_{\mu i}(\mathbf{K}) \phi_{\mu}(\mathbf{K}; \mathbf{r}) \quad (\text{II.4})$$

Même si des systèmes complexes peuvent en principe être traités de façon ab initio, la lourdeur des calculs rend ces techniques très consommatrices de temps de calcul au point qu'on ne peut raisonnablement les appliquer qu'à des systèmes comptant seulement quelques atomes (petites molécules, petits agrégats, petites portions de cristaux).

II.2.3. Méthode de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Cette méthode, plus récente, repose sur une approximation qui remplace la fonction d'onde multiélectronique par la densité électronique. L'idée fondatrice de la théorie de la fonctionnelle de la densité consiste à considérer que les propriétés du système étudié, et en particulier son énergie totale dans l'état fondamental, ne dépendent que de cette densité, par le biais d'une fonctionnelle [52]. La densité dépend de seulement 3 variables spatiales alors que la fonction d'onde des N électrons du système dépend de 3N variables spatiales : la complexité est reportée sur la fonctionnelle de la densité, ramenant ainsi au continu, un grand nombre de variables.

Les premiers travaux sont dus à Thomas, Fermi, Dirac et Wigner [52]. Pour un nombre d'électrons m donné, dans un potentiel extérieur V(r) donné et en tenant compte rigoureusement de l'interaction coulombienne, le théorème de Hohenberg et Kohn montre qu'à une répartition de

l'espace de la charge électronique $\rho(\mathbf{r})$ donnée, il ne correspond qu'un seul potentiel extérieur $V(\mathbf{r})$, avec une constante additive près.

La fonctionnelle énergie $E(\rho)$ peut être divisée en trois parties, énergie cinétique $T(\rho)$, attraction entre noyau et électrons $E_{ne}(\rho)$ et répulsion entre électrons $E_{ee}(\rho)$. Il faut noter que la répulsion nucléaire- nucléaire est constante dans l'approximation de Born-Oppenheimer. Le terme $E_{ee}[\rho]$ est divisé en deux parties, l'une de Coulomb et l'autre d'échange, $B[\rho]$ et $X[\rho]$, respectivement. Ce dernier terme contient implicitement l'énergie de corrélation. Les fonctionnelles $E_{ne}[\rho]$ et $X[\rho]$ sont données par leurs expressions classiques :

$$E_{ne}[\rho] = \sum_{a=1}^N \frac{\int Z_a \rho(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_a|} d\mathbf{r} \quad (\text{II.5})$$

$$X[\rho] = 1/2 \int \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \quad (\text{II.6})$$

Thomas et Fermi ont été les premiers à donner la fonctionnelle d'énergie cinétique du gaz d'électrons homogène qui s'écrit comme suit :

$$T_{TF}[\rho] = C_F \int \rho(\mathbf{r})^{5/3} d\mathbf{r} \quad (\text{II.7})$$

Le coefficient introduit ci-dessus est donné par la relation suivante :

$$C_F = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \quad (\text{II.8})$$

La fonctionnelle d'énergie a la forme suivante :

$$E_{TF}[\rho] = T_{TF}[\rho] + E_{ne}[\rho] + B[\rho] \quad (\text{II.9})$$

L'introduction du terme d'échange de Dirac $X_D[\rho]$ dans cette expression d'énergie donne le modèle de Thomas-Fermi-Dirac [51], avec :

$$X_D[\rho] = -C_X \int \rho(\mathbf{r})^{4/3} d\mathbf{r} \quad (\text{II.10})$$

$$C_X = \frac{3}{4 \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{5}{3}}} \quad (\text{II.11})$$

Ces deux derniers modèles donnent l'énergie totale avec une erreur de 15 à 50% [47]. Les fonctionnelles T peuvent être améliorées par addition de termes qui dépendent non seulement de densité mais aussi de ses dérivées, par un développement de celle-ci en série de Taylor.

II.2.3. 1. L'équation de Kohn-Sham

L'énergie d'un système à m électrons s'écrit :

$$E_{\text{DFT}} = -\frac{1}{2 \sum_i^m \int \Psi_i^*(\mathbf{r}) \nabla^2 \Psi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r}} + \sum_{a=1}^N \int \frac{Z_a \rho(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_a|} d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + E_{\text{XC}}(\rho) \quad (\text{II.12})$$

Le dernier terme est le terme d'échange-corrélation. Les orbitales mono électroniques $\{\Psi_i(\mathbf{r}) ; i=1, m\}$ de l'équation (II.13) sont solutions de l'ensemble des équations de Kohn-Sham [55] :

$$[-\nabla^2/2 + \sum_{a=1}^N \frac{Z_a}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_a|} + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{\text{XC}}] \Psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \Psi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{II.13})$$

Où le potentiel d'échange-corrélation V_{XC} est donné par la dérivée de E_{XC} par rapport à la densité :

$$V_{\text{XC}}[\rho(\mathbf{r})] = \frac{\delta E_{\text{XC}}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (\text{II.14})$$

Avec une densité,

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^m |\Psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (\text{II.15})$$

Les termes d'échange et de corrélation sont décrits par des fonctions de trou de Fermi et de Coulomb, respectivement. Ces fonctions contiennent toutes les informations d'échange et de corrélation entre les électrons interagissant entre eux et l'influence de corrélation sur l'énergie cinétique.

Le problème majeur dans la DFT est de mettre sous forme analytique le terme d'échange et de corrélation [43]. L'expression $E_{xc}[\rho]$ est divisée en deux parties : un terme d'échange E_x et un terme de corrélation E_c , chaque terme s'écrit en fonction de la densité d'énergie :

$$E_{xc}[\rho] = E_x[\rho] + E_c[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_x[\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r} + \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_c[\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \quad (\text{II.16})$$

L'énergie d'échange est par définition la somme des contributions des densités de spins α et β ; le terme de corrélation contient des électrons de même spin. L'énergie cinétique, l'attraction nucléaire -électron et de Coulomb étant séparables, les termes d'échange et de corrélation sont donnés sous la forme :

$$E_x[\rho] = E_x^\alpha[\rho_\alpha] + E_x^\beta[\rho_\beta] \quad (\text{II.17})$$

$$E_c[\rho] = E_c^\alpha[\rho_\alpha] + E_c^\beta[\rho_\beta] + E_c^{\alpha\beta}[\rho_\alpha, \rho_\beta] \quad (\text{II.18})$$

Où $\rho = \rho_\alpha + \rho_\beta$, avec ρ_α et ρ_β représentant les densités des électrons α et β , respectivement. Les fonctionnelles d'échange- corrélation peuvent s'écrire en fonction de la polarisation de spin ξ et le rayon r_s du volume effectif qui contient un électron :

$$\xi = (\rho_\alpha - \rho_\beta) / (\rho_\alpha + \rho_\beta) ; \quad 4/3\pi r_s^3 = \rho^{-1} \quad (\text{II.19})$$

II.2.3. 2. Méthodes de densité locale (LDA)

Dans l'approximation de la densité locale (LDA), il est supposé que localement la densité soit celle d'un gaz d'électrons uniforme, ou une fonction qui varie lentement [9].

$$E_x^{\text{LDA}}[\rho] = -C_x \int \rho(\mathbf{r})^{4/3} d\mathbf{r} \quad (\text{II.20})$$

$$\text{Où, } \varepsilon_x^{\text{LDA}}[\rho] = -C_x \rho(r)^{1/3} \quad (\text{II.21})$$

Dans le cas où la densité des électrons α et β ne seraient pas égales, la LDA est remplacée par l'approximation de densité de spin locale (LSDA):

$$E_x^{\text{LSDA}}[\rho] = -2^{1/3} C_x \int \left[\rho_\alpha^{4/3} + \rho_\beta^{4/3} \right] dr \quad (\text{II.22})$$

$$\text{Avec, } \varepsilon_x^{\text{LSDA}}[\rho] = -2^{1/3} C_x [\rho_\alpha^{1/3} + \rho_\beta^{1/3}] \quad (\text{II.23})$$

ou par l'expression en introduisant ξ :

$$\varepsilon_x^{\text{LSDA}}[\rho] = -2^{1/3} C_x \rho^{1/3} [(1+\xi)^{4/3} + (1-\xi)^{3/4}] \quad (\text{II.24})$$

En général, l'approximation LSDA, sous-estime l'énergie d'échange électronique de 10% créant ainsi des erreurs plus grandes que l'énergie de corrélation totale. La corrélation électronique est surestimée d'un facteur très proche de deux et les longueurs de liaisons par conséquent sont surestimées. La LSDA donnent souvent des résultats avec une précision semblable à celle des méthodes de Hartree Fock.

II.2.3. 3. Méthode du gradient corrigé (GGA)

La LSDA a été améliorée, en considérant le gaz d'électrons non-uniforme. Les énergies d'échange et de corrélation dépendent de la densité et de ses dérivées. De telles méthodes sont dites méthodes du gradient corrigé « Gradient Corrected or Generalized Gradient Approximation » (GGA). Les méthodes GGA sont souvent appelées des méthodes non locales, même si les fonctionnelles dépendent de la densité et de ses dérivées au point considéré, et non du volume, comme c'est le cas dans l'énergie d'échange HF [46]. Perdew et Wang modifièrent l'énergie dans la LSDA. Becke proposa une correction pour l'énergie d'échange de la LSDA. Plusieurs formes de fonctionnelles du gradient corrigé pour l'énergie de corrélation ont été proposées.

- Une fonctionnelle très répandue est l'œuvre de Lee, Yang et Parr (LYP) .
- Perdew proposa une correction sur le gradient dans la LSDA connue par l'acronyme P86.
- Une modification eu lieu en 1991 par Perdew et Yang .

II.2.3. 4. Méthodes hybrides

L'énergie d'échange-corrélation E_{xc} de Kohn-Sham dans la DFT est donnée par une formule *ab initio* rigoureuse connu comme « formule de connexion adiabatique » (ACF).

$$E_{xc}[\rho] = \int_0^1 V_{xc}^{\lambda} d\lambda \quad (\text{II.25})$$

Avec λ un paramètre caractérisant la force de couplage interélectronique et représente le terme de répulsion coulombienne entre électrons. V_{xc}^{λ} est l'énergie potentielle du terme d'échange-corrélation pour des valeurs intermédiaires du paramètre de la force de couplage λ ; où λ varie de 0 à 1. $\lambda = 0$ correspond à un système d'électrons indépendants. $\lambda=1$ correspond à un système d'électrons liés. Pour des électrons interagissant partiellement, λ prend des valeurs comprises entre 0 et 1.

Pour éviter la surestimation de l'énergie totale du système traité on utilise pour le terme de l'énergie d'échange-corrélation l'approximation B3LYP (l'échange de Becke-3 paramètres avec la corrélation LYP) [27].

La DFT permet souvent d'obtenir des résultats d'une précision comparable à celle obtenue avec des calculs post-Hartree-Fock, en allégeant ainsi le calcul. De plus, elle peut être utilisée pour étudier des systèmes relativement gros, contenant jusqu'à plusieurs centaines d'électrons. De nombreux travaux effectués ses dernières années montrent que les calculs DFT donnent de bons résultats sur des systèmes très divers (métalliques, ioniques, organométalliques, métaux de transition ...) pour de nombreuses propriétés (les structures moléculaires, les fréquences de vibration, les potentiels d'ionisation, ...).

Les méthodes de calculs décrites dans ce chapitre sont programmées dans le logiciel **CRYSTAL06**.

II.3. Modélisation et simulation moléculaires

L'expérience mesure souvent des grandeurs physiques à notre échelle (température, pression,...). Les simulations sur ordinateur permettent de les relier au comportement microscopique de la matière.

La modélisation moléculaire a pour but de prévoir la structure et la réactivité des molécules ou des systèmes de molécules. Elle permet de décrire les matériaux à l'échelle atomique en appliquant les équations de la mécanique newtonienne pour prédire le comportement macroscopique

des matériaux à partir des interactions interatomiques. Selon leur degré de raffinement, ces modèles prédisent, entre autres, les phases cristallines, leur stabilité thermique et leur enthalpie de changement de phase ainsi que leur rhéologie (élasticité, déformation plastique) ou des mécanismes d'endommagement et de rupture ou des phénomènes de diffusion.

Cette diversité d'informations, couplée à une visualisation en trois dimensions, permet de mieux comprendre des phénomènes qui ne sont pas directement observables expérimentalement [37, 38].

La modélisation considère que les atomes sont décrits par une masse, essentiellement la masse du noyau atomique, et sont soumis à des forces d'interaction avec les autres atomes qui résultent essentiellement de la composante électronique des atomes. Ces interactions correspondent à des forces qui sont soit dirigées suivant des directions précises, par exemple les liaisons covalentes, soit sans orientation préférentielle, telles que les liaisons ionique ou métallique. La liaison covalente est le principal type de force dirigée. Un atome peut également être soumis à différents types de champs de force. Ainsi dans une molécule organique, en plus des liaisons covalentes, les atomes sont soumis à des interactions intermoléculaires avec les atomes auxquels ils ne sont pas liés chimiquement, ce sont les interactions de van der Waals ou éventuellement les interactions électrostatiques. Chacune de ces liaisons, ou de ces interactions, sont des interactions de paires, entre deux atomes, décrites par une force qui dérive d'un potentiel. Par définition, un champ de force est constitué par l'ensemble de tous les potentiels d'interaction interatomique agissant dans le système. Il est ainsi possible de décrire les molécules organiques, les métaux, les céramiques et des matériaux ioniques. A chacune de ces interactions interatomiques correspond une énergie potentielle.

Il existe plusieurs types de modélisations moléculaires qui permettent de prédire des comportements de plus en plus complexes :

- méthodes quantiques (présentées précédemment),
- mécanique moléculaire,
- dynamique moléculaire.

II.3.1. Mécanique moléculaire

La mécanique moléculaire a pour but de calculer l'énergie potentielle d'une molécule ou d'un système de molécules en fonction des coordonnées des atomes. Étant basée sur l'utilisation de

champs des forces empiriques et la minimisation d'énergie, elle permet de décrire cette dernière en fonction de coordonnées atomiques (enthalpie), de chercher des minima de l'énergie correspondant à des conformères stables.

II.3.1.1. Le Champ de forces

L'énergie potentielle E_{tot} est calculée avec un modèle empirique "champ de forces AMBER", figure II.1, où le système est constitué d'un ensemble de "boules" (atomes) et de "bâtonnets" (liaisons). Les interactions entre les atomes se décomposent en une composante intramoléculaire (énergies de déformation harmoniques des liaisons, des angles et dièdres) et une composante "intermoléculaire" décrivant les interactions entre atomes "non liés".

$$\begin{aligned}
 E_{\text{tot}} = & E_{\text{stretching}} \text{ (déformation des liaisons)} \\
 & + E_{\text{bending}} \text{ (déformation des angles)} \\
 & + E_{\text{torsion}} \text{ (déformation des angles dièdres)} \\
 & + E_{\text{non-bonded}} \text{ (interactions non-liées)}
 \end{aligned}$$

E_{tot} dépend de $3N$ variables (N étant le nombre d'atomes de la molécule).

II.3.1.2. Le Champ de forces AMBER (Assisted Molecular Building and Energy Refinement)

- Énergies des interactions liées

Les déformations des liaisons et des angles sont représentées par un oscillateur harmonique avec une sommation sur toutes les liaisons covalentes ou sur tous les angles entre atomes liés par liaisons "covalentes".

- **Déformation des liaisons**

$$E_{\text{stretching}} = \sum_{\text{Liaisons}} k_b (r - r_0)^2 \quad (\text{II.26})$$

Où r est la longueur de liaison instantanée (en Å), r_0 la longueur de liaison à l'équilibre et k_b la constante de force (en $\text{kcal.mol}^{-1}.\text{Å}^{-1}$) figure II.1.

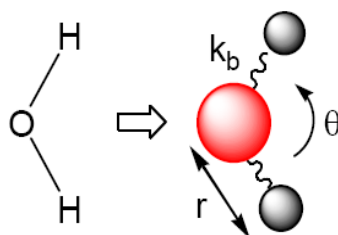


Figure II.1 : déformation liaison

- **Déformation des angles**

$$E_{\text{bending}} = \sum_{\text{Angles}} k_{\theta} (\theta - \theta_0)^2 \quad (\text{II.27})$$

Où θ est l'angle instantané (en $^{\circ}$), θ_0 la valeur à l'équilibre (en $^{\circ}$) et k_{θ} la constante de force associée (en kcal. mol $^{-1}$).

- **Déformation des dièdres**

Le terme énergétique de déformation des dièdres ϕ concerne trois liaisons et donc quatre atomes A, B, C et D consécutifs. L'angle dièdre ϕ correspond à l'angle entre les liaisons AB et CD, donc à la rotation autour de la liaison BC figure II.2. Ce terme contribue à la barrière d'énergie lors de la rotation d'une liaison. Dans AMBER, le terme de torsion est défini de la manière suivante :

$$E_{\text{torsion}} = \sum_{\text{dièdres}} \sum_n V_n (1 + \cos(n\phi - \gamma)) \quad (\text{II.28})$$

où V_n est la valeur de la barrière de rotation d'ordre n (en kcal.mol $^{-1}$), γ la phase (en $^{\circ}$) et ϕ la valeur instantanée du dièdre (en $^{\circ}$).

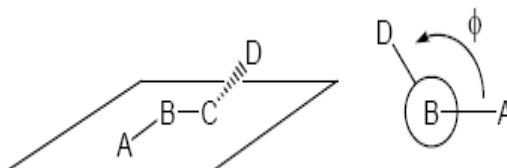


Figure. II.2 : déformation dièdre

L'angle de torsion (dièdre) A-B-C-D (ϕ) est l'angle entre les plans (ABC) et (BCD)

- Interactions intermoléculaires - "non - liées"

Toutes ces interactions non liées concernent les atomes qui appartiennent à des molécules différentes ou qui sont liés par plus de trois liaisons covalentes. Les interactions sont décrites par deux termes : un terme de **Lennard-Jones**, aussi appelé terme de **Van der waals** et un terme électrostatique.

Les interactions de **Van der waals** sont représentées par un potentiel dont l'expression est la suivante :

$$\sum_{i < j} \left[-2 \epsilon_{ij} \left(\frac{R_{ij}^*}{R_{ij}} \right)^6 + \epsilon_{ij} \left(\frac{R_{ij}^*}{R_{ij}} \right)^{12} \right] \quad (\text{II.29})$$

Où ϵ_{ij} et R_{ij}^* sont les paramètres de **Lennard-Jones** pour les interactions entre les atomes i et j , et ϵ_{ij} représente la profondeur du puits de **Van der waals** à la distance R_{ij}^* figure II.3. Le terme en $-R_{ij}^6$ représente la dispersion attractive de **London** entre deux atomes et celui en R_{ij}^{12} la répulsion due à l'exclusion de **Pauli**.

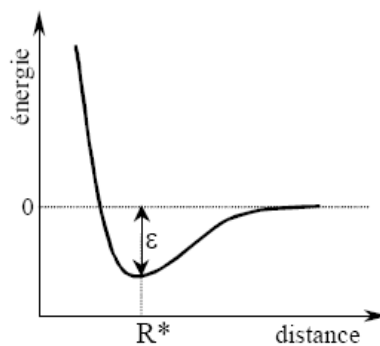


Figure II.3 : interactions de **Van der waals**

Les interactions coulombiennes sont représentées par un potentiel en R_{ij}^{-1}

$$\sum_{i < j} \frac{q_i q_j}{R_{ij}} \quad (\text{II.30})$$

Où q_i et q_j sont les charges partielles des atomes i et j . La distribution des électrons, considérée comme implicite, est localisée sur les liaisons et représentée par des charges partielles atomiques. Ces charges peuvent être ajustées de façon à reproduire le moment dipolaire de la molécule ou la surface de potentiel électrostatique obtenue par des calculs de mécanique quantique ab initio [11].

II.3.2. Dynamique moléculaire

Les techniques de dynamique moléculaire sont très utilisées depuis les années 1970 en physique, en chimie et biochimie où elles servent à déterminer les structures de molécules complexes comme les protéines. Elles reposent sur la résolution numérique de l'équation de la dynamique classique, 2^{ème} loi de Newton, appliquée à un système moléculaire. Ainsi, la dynamique moléculaire permet d'accéder à des propriétés évoluant au cours du temps, contrairement à la majorité des méthodes quantiques qui sont restreintes à des états stationnaires.

Dans les simulations, le temps évolue de manière discrète et l'on souhaite connaître la position et la vitesse des particules à chaque pas de temps. Le calcul des forces d'interaction entre les particules permet de déterminer l'évolution de ces vitesses, et donc des positions, en utilisant les lois de la dynamique classique de Newton discrétisées :

$$\mathbf{F}_i = m_i \times \mathbf{a}_i \text{ et } \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = \frac{\mathbf{F}_i}{m_i} \quad (\text{II.31})$$

La force dérivant d'une fonction empirique de l'énergie potentielle est :

$$\mathbf{F}_i = - \frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}_i} \quad (\text{II.32})$$

La méthode utilisée pour calculer les forces d'interaction (ou le potentiel dont elles dérivent) caractérise une simulation. On parle de dynamique moléculaire ab initio si le potentiel est calculé à partir d'un modèle quantique (mécanique quantique). Si, en revanche, les forces dérivent d'un potentiel fixé empiriquement (modèle classique), on parlera de dynamique moléculaire classique. Dans le premier cas, on obtient un niveau de précision plus important mais on rencontre des difficultés calculatoires comparables à celles des méthodes quantiques, limitant la taille du système

étudié mais aussi l'échelle de temps des phénomènes explorés. Le second cas, utilisant un champ de forces classique, semble mieux adapté à des systèmes plus complexes et évoluant sur des durées plus importantes.

La dynamique moléculaire peut être utilisée pour résoudre des problèmes inaccessibles aux méthodes quantiques : nombre d'atomes trop important, étude en fonction du temps, phénomènes dépassant la picoseconde. Elle s'applique aussi bien à l'étude structurale des molécules qu'à des systèmes en interaction de grande taille. Ainsi, les propriétés des solides, des gaz, les mouvements des acides nucléiques, ceux des protéines et de leurs sites actifs, les interactions de ces macromolécules biologiques avec d'autres molécules peuvent être simulées.

Résolution des équations de Newton " Algorithme de VERLET "

Dans la méthode de **VERLET**, les positions et les accélérations au temps t , ainsi que les positions au temps $(t - \delta t)$ servent à calculer les nouvelles positions au temps $(t + \delta t)$. Si v_i est la vitesse moyenne de l'atome i sur l'intervalle $[t, t + \delta t]$, alors sa position X_i à l'instant $t + \delta t$ est définie par [36] :

Ainsi, on obtient l'expression de l'algorithme de **VERLET** :

$$\vec{X}_i(t + \delta t) = 2\vec{X}_i(t) - \vec{X}_i(t - \delta t) + \frac{\vec{F}_i}{m_i} \delta t^2 \quad (\text{II.33})$$

Le temps de calcul est directement lié au pas d'intégration δt . Plus celui-ci va être "élevé" plus le temps de calcul sera court. Ce pas doit rester petit devant la période de vibration la plus faible dans le système (en général les vibrations des liaisons X-H), soit une valeur de δt de l'ordre de 10^{-15} s = 1 fs.

Les interactions de paires ne s'appliquent qu'à des distances où les atomes interagissent. Hormis les interactions électrostatiques, les interactions de van der Waals ont la plus grande portée, limitée à environ 1 nm. Tous les calculs d'interactions s'effectuent, pour chaque atome, avec les atomes compris dans la sphère centrée sur cet atome figure II.4. Comme la résolution s'effectue sur un volume élémentaire qui est reproduit à l'infini dans les trois dimensions de l'espace avec des cellules fantômes, les atomes ne doivent pas interagir avec eux-mêmes dans les cellules fantômes.

Cette condition impose que les dimensions de la cellule doivent être supérieures au diamètre de la sphère d'interaction, soit 2 nm.

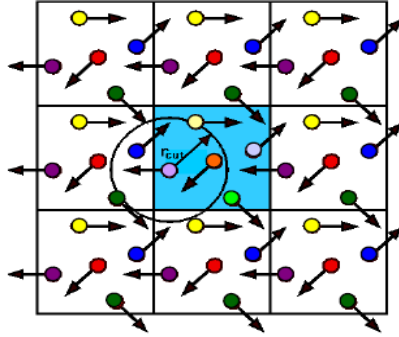


Figure II.4 : champ de réactions

Pour chaque pas de calcul, la vitesse est calculée avec un schéma de différences finies semi-implicites réversible dans le temps. Le schéma standard a été proposé par Verlet [40].

$$V\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) = V\left(t - \frac{\Delta t}{2}\right) + \frac{f(t)}{m} \Delta t \quad (\text{II.34})$$

Où l'accélération est déduite de la force $f(t)$ dérivée du potentiel suivant la direction de déplacement et de la masse m de l'atome, v est la vitesse et Δt l'incrément de temps. La nouvelle position est déduite de la vitesse :

$$r(t+\Delta t) = r(t) + V(t + \Delta t/2) \Delta t \quad (\text{II.35})$$

La vitesse $v(t)$ est simplement obtenue par moyenne des vitesses de l'équation suivante :

$$V(t) = \frac{1}{2} \left[V\left(t - \frac{\Delta t}{2}\right) + V\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) \right] \quad (\text{II.36})$$

Les vitesses et les positions sont connues aux mêmes instants ce qui permet de calculer les énergies cinétique et potentielle et donc l'énergie totale. L'énergie totale étant conservée, il s'agit d'un ensemble thermodynamique NVE où le nombre d'atomes N , le volume V et l'énergie interne E sont imposées.

Les expériences sont réalisées essentiellement à température imposée. La pression est généralement imposée et plus rarement le volume. Il faut donc changer d'ensemble thermodynamique en régularisant la température, donc les vitesses moyennes des atomes en utilisant un thermostat virtuel [60].

De même la pression peut être régulée en laissant varier le volume et en régulant les vitesses avec un barostat. Les simulations réalisées à pression et température imposées, correspondent à un ensemble thermodynamique de Gibbs (NPT).

La résolution numérique d'équations implique une discrétisation arbitraire du temps, choisie elle aussi selon un compromis précision/échelle parfois difficile à trouver. Typiquement, pour un temps de calcul comparable, les ordres de grandeur de taille de système et de durée du phénomène simulé sont supérieurs à ce que l'on peut atteindre par la DFT : environ 100 000 atomes évoluant pendant quelques nanosecondes.

Rappelons que dans notre étude, nous avons utilisé la DFT- ab initio / Mécanique Moléculaire, pour calculer l'énergie minimale par optimisation de la géométrie et la Dynamique Moléculaire pour simuler le système dans des conditions de température et de pression prédéfinies. Les simulations ont été réalisées par le logiciel CASTEP MS-MODELING, version 04.

Dans le tableau II.1., nous résumons les applications, les avantages et les limitations des méthodes de simulation à l'échelle moléculaire.

| Ab initio | Dynamique moléculaire |
|---|--|
| - une information rigoureuse et de haute qualité sur les propriétés électroniques | - la mécanique moléculaire ne fournit aucune information sur les propriétés électroniques de la molécule à l'étude |
| - contrairement à la mécanique moléculaire, ici on est moins dépendant des paramètres empiriques et spécifiques | - c'est mathématiquement simple et donc pas exigeant sur le plan calcul. En conséquence, la mécanique moléculaire ne demande pas des temps prohibitifs de calcul et peut quelques fois être effectuée sur des ordinateurs personnels |
| - les programmes commerciaux de mécanique quantique sont excellents et donnent d'excellents | |

| | |
|--|---|
| <p>résultats</p> <ul style="list-style-type: none"> - la méthode est très exigeante en temps de calcul et demande de gros ordinateurs - la mécanique quantique est valable que pour des systèmes de moins de 1000atomes - l'interprétation des résultats est plus difficile et requière beaucoup plus d'expertise de la part de l'utilisateur | <p>(PC)</p> <ul style="list-style-type: none"> - on peut manipuler et traiter de larges molécules contenant même des milliers d'atomes avec une assez grande exactitude - la méthode n'est pas universellement transposable et les équations du champ de force doivent être "paramétrisées" pour chaque nouvelle classe de composés |
|--|---|

Tableau II.1. Avantages et limitations des méthodes de simulation

II.4. Logiciel CRYSTAL06

CRYSTAL06 est la sixième version du logiciel, développée par le groupe de chimie théorique de l'université de Turin et le groupe de sciences des matériaux du laboratoire Darsbury, Italy. Ce logiciel de calcul ab initio/DFT se prête principalement pour le traitement des systèmes périodiques. Il permet de résoudre les équations de HF (Hartree Fock), ainsi que celles de Kohn Sham avec des fonctionnelles locales, non locales et hybrides, telles que B3LYP, qui combine l'échange HF avec les fonctionnelles de Beck et de Lee-Yang-Parr selon la formule proposée par Beck [54]. Des calculs en couches fermées et ouvertes sont aussi réalisables.

CRYSTAL peut traiter les molécules, les systèmes unidimensionnels (polymère), bidimensionnels (slabs), tridimensionnels (cristaux) avec une précision similaire, permettant ainsi, de calculer l'énergie de surface, l'énergie du réseau d'un cristal moléculaire, les interactions entre chaînes atomiques avec une bonne précision, les différences d'énergie entre cristaux de mailles de différentes tailles, formes et nombre d'atomes. Ses programmes, rédigés en langage FORTRAN,

tiennent compte automatiquement de la symétrie spatiale, par la spécification du numéro du groupe selon les notations cristallographiques internationales.

Une variété d'options géométriques est proposée, permettant une manipulation simple de la maille (création des défauts, distorsion de la maille, construction des supercellules, extraction des molécules du « bulk », coupe de « slab » du « bulk », etc.).

CRYSTAL06 est doté de bases comportant tous les électrons et de bases de pseudo potentiels comportant seulement les électrons de valence.

II.4.1. Les bases

Il est nécessaire d'utiliser un développement de la fonction d'onde dans une base de fonctions choisies. Cette approximation est la méthode de combinaison linéaire des orbitales atomiques ou LCAO. Chaque orbitale moléculaire est approchée par une combinaison linéaire des orbitales atomiques (AOs) finie. Pour un compromis entre le temps de calcul et la précision, il faut qu'un petit nombre de fonctions de base donne une bonne précision [54].

II.4.1.1. Bases minimales

La base minimale, plus petite base possible, contient une seule fonction de base par type d'orbitale atomique occupée dans l'état fondamental. L'Hydrogène et l'Hélium sont décrits par une seule fonction de base de type (1s), le Lithium et le Béryllium par les fonctions (1s) et (2s) et tous les autres éléments de la seconde période (B-Ne) par 5 fonctions de bases (1s, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z). La description de la troisième période est analogue à celle du 2^{ème} en ajoutant les fonctions de type 3s et 3p (3p_x, 3p_y, 3p_z). Pour les éléments, potassium et calcium de la 4^{ème} période 4s et 3 orbitales de type 4p sont nécessaires plus la base de la 3^{ème} période. 5 orbitales en plus de type 3d sont nécessaires pour le reste des éléments (Ga-Kr).

II.4.1.2. Bases étendues

Les bases minimales ne sont pas adéquates pour la prédiction exacte de la géométrie moléculaire car elles ne décrivent pas bien les électrons de valence. Les bases étendues donnent une souplesse à ses orbitales permettant une forme anisotrope aux atomes et une distorsion angulaire.

II.4.1.3. Bases pour systèmes périodiques

La fonction d'onde solution de l'équation de Schrödinger est exprimée comme combinaison linéaire des fonctions de base choisies. Ces fonctions doivent générer les orbitales cristallines (CO) $\psi(\mathbf{r}; \mathbf{k})$, fonctions propres de l'Hamiltonien monoélectronique qui reflète la périodicité de translation du système. Chaque orbitale atomique caractérisera un vecteur d'onde \mathbf{K} doit satisfaire au théorème de Bloch :

$$\psi(\mathbf{r} + \mathbf{G}; \mathbf{k}) = \psi(\mathbf{r}; \mathbf{k}) \exp(i\mathbf{k}\mathbf{G}) \quad (\text{II.37})$$

Où \mathbf{G} est un vecteur de translation du réseau direct.

La base des ondes planes (PW) est le choix le plus naturel. Elles forment une base universelle, orthonormée avec un comportement asymptotique correct, qui est en principe complété, mais le nombre de PWs introduit une énergie cinétique $k^2/2m$ toujours inférieure à la valeur maximale. Chaque orbitale atomique est une combinaison linéaire d'ondes planes :

$$\psi(\mathbf{r} + \mathbf{G}; \mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{K}} \mathbf{c}(\mathbf{k}; \mathbf{K}) \exp[i(\mathbf{k} + \mathbf{K})\mathbf{G}] \quad (\text{II.38})$$

Ces ondes planes sont solutions des équations mono-électroniques dans le cas limite du gaz d'électrons homogène. D'autre part, pour reproduire des caractères locaux de fonction d'onde, un grand nombre d'ondes planes est nécessaire. Ce problème peut être dépassé si le calcul est limité aux électrons de valence. Mais cette procédure a rencontré des difficultés pour les systèmes de maille primitive de quelque atomes et/ou des régions de basse densité, parce que le nombre d'ondes planes nécessaires pour décrire les électrons de valence peut devenir très grand (le cas des cristaux moléculaires). Donc au lieu des PW, les fonctions de Bloch (BF) $\Phi_{\mu}(\mathbf{r}; \mathbf{k})$ construites d'un nombre limité de fonctions locales $\Phi_{\mu}(\mathbf{r})$ peuvent être utilisées, qui donnent une bonne description des distributions électroniques dans les deux régions de valence et de cœur [56]. Mais cette base présente des caractéristiques indésirables ; premièrement, elle n'est pas universelle. Deuxièmes, elle n'est pas orthonormée, les termes de recouvrement doivent être introduits dans le calcul. Troisièmement, des BFs exprimées en termes des AOs diffusées sont souvent presque linéairement indépendantes et que cette base ne peut pas reproduire les PW.

Les bases mixtes incluant des BF et des PW seront mieux pour une description adéquate des caractères des deux bases. Des BF seraient utile pour la description des électrons fortement liés, et les PWs pour la description de la souplesse des états de valence.

L'utilisation des ondes planes augmentées (APW) est une façon de décrire les électrons localisés au voisinage du noyau. Dans ce cas, les fonctions de base sont des ondes planes dans la région interstitielle et dans la région sphérique, le produit des harmoniques sphériques et une fonction radiale appropriée pour assurer la continuité à la surface. Les bases moléculaires sont transférées aux systèmes périodiques avec des modifications [12]. Ces modifications portent sur les orbitales des électrons de valence et dépendent de la nature du matériau cristallin.

Ce logiciel, a été testé sur un grand nombre d'ordinateurs, de PC aux stations de calcul. Le temps de calcul dépend de quelques facteurs qui peuvent être contrôlés en ajustant les paramètres dans le logiciel, selon la précision demandée dans les résultats. La structure générale du programme est illustrée dans l'annexe C.

II.4.2. Propriétés calculées

CRYSTAL permet de déterminer les caractéristiques suivantes :

- La structure de bande, la densité d'état ;
- La densité de charge électronique, le gradient de densité de charge ;
- Les facteurs de structures par rayons X ;
- L'analyse de la population de Mulliken, l'analyse topologique de la densité de charge ;
- La distribution des moments d'électrons, les profils de Compton et les quantités liées ;
- Localisation des orbitales cristallines ;
- Les facteurs de forme réciproques ;
- La constante diélectrique optique ;
- Le piézoélectrique par l'approche des orbitales localisées ;
- Le potentiel électrostatique, le champ électrique et son gradient [54].

II.4.3. Rôle de la symétrie

Un point important lié à la vitesse et la précision des calculs est l'exploitation de la symétrie. La symétrie ponctuelle est exploitée à différents niveaux dans **CRYSTAL**, dans les représentations de l'espace direct (orbitale atomique) et réciproque (fonctions de Bloch).

Le gain de temps de calcul et l'espace mémoire dépend du nombre des opérations de symétrie du groupe ponctuel. De plus, la symétrie de translation est utilisée pour limiter le premier indice à la maille primitive.

L'espace disque pour le stockage d'intégrales biélectroniques est réduit et la reconstruction de la matrice de Fock à chaque étape de calcul SCF est accélérée par l'emmagasinage des sommes symétriques de ces intégrales.

La symétrie ponctuelle est aussi exploitée dans les parties du programme qui fonctionnent dans la représentation des fonctions de Bloch [54].

II.4.4. Choix des bases

Le problème de sélection des bases de gaussiennes contractées dans le cas des cristaux a des caractères communs et d'autres différents avec les bases moléculaires. Les orbitales gaussiennes diffusées jouent un rôle critique dans les calculs HF-CO-LCAO des structures périodiques, en particulier le cas tridimensionnel.

Les orbitales Atomiques très diffusées ne sont pas nécessaires pour le cas tridimensionnel et particulièrement pour les structures compactes. Pour les molécules, elles sont nécessaire pour décrire la distribution électronique dans la direction du vide [28, 38]. D'autres problèmes, sont liés au calcul d'énergie de liaison par la différence entre l'énergie du cristal par maille et la somme des énergies des atomes isolés, en utilisant les mêmes orbitales atomiques pour les atomes isolés et le cristal, d'où la surestimation de l'énergie de liaison Hartree-Fock (Basis Set Superposition Error). Pour cela des corrections ont été faites [56].

II.5. Le logiciel CASTEP

Développé par le groupe de la matière condensée à l'université de Cambridge U.K CASTEP (Cambridge Sequential Total Energy Package) est un programme qui emploie la théorie de densité

fonctionnelle (DFT) pour simuler les propriétés, interfaces et les surfaces pour une large gamme de classes de matériaux.

Basé sur les méthodes Pseudo-potentielle, onde plane, énergie totale, **CASTEP** prend le nombre et le type d'atomes dans le système et les propriétés périodiques incluant les constantes réseau, la géométrie moléculaire, les propriétés structurales, la structure de bande, la densité d'état, la densité de charge, les fonctions d'ondes et les propriétés optiques[28].

II.5.1. Mécanique moléculaire dans CASTEP

Les coordonnées de la structure combinées au champ de force créent l'expression de l'énergie. Cette expression est l'équation qui décrit l'énergie potentielle d'une structure particulière en fonction de ses coordonnées atomiques. L'énergie potentielle d'un système s'écrit comme la somme des interactions de valence, de termes hybrides et des interactions non-liées.

$$E_{\text{totale}} = E_{\text{valence}} + E_{\text{hybride}} + E_{\text{non-liées}} \quad (\text{II.39})$$

$$E_{\text{valence}} = E_{\text{liaison}} + E_{\text{angle}} + E_{\text{torsion}} + E_{\text{oop}} + E_{\text{UB}} \quad (\text{II.40})$$

E_{oop} : interaction (out-of-plane) hors plan, fait partie des champs de forces des systèmes covalents voisins.

E_{UB} : interaction Urey-Brodley, c'est un terme qui sert à décrire les interactions entre les atomes pairs.

Généralement, les champs de forces de seconde génération incluent les termes hybrides (E_{hybride}) pour décrire les facteurs de distorsion causés par les atomes proches voisins.

$$E_{\text{non-liée}} = E_{\text{vdw}} + E_{\text{coulomb}} + E_{\text{liaison-H}} \quad (\text{II.41})$$

La fonction de champ de forces s'écrit comme suit :

$$\begin{aligned}
V(\mathbf{R}) = & \sum_b D_b \left[1 - \exp(-a(b - b_0)) \right] \sum_{\theta} H_{\theta}(\theta - \theta_0) \sum_{\phi} H_{\phi} [1 + S \cos(n\phi)] \\
& + \sum_x H_x x^2 + \sum_b H_b \sum_i (b^i)^2 F_1(b b^i) (b - b_0) (b^i - b_0) + \sum_{\theta} H_{\theta} \sum_i (\theta^i)^2 F_1(\theta \theta^i) (\theta - \theta_0) (\theta^i - \theta_0) \\
& + \left[\sum_b \sum_{\theta} F_{b\theta} (b - b_0) (\theta - \theta_0) + \sum_{\theta} \sum_{\theta'} F_{\theta\theta'} (\theta - \theta_0) (\theta' - \theta_0) \cos\phi + \sum_x \sum_{x'} F_{xx'} x x' + \sum_i \sum_{j>i} \left[\frac{A_{ij}}{r_{ij}^{12}} - \frac{B_{ij}}{r_{ij}^6} + \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \right] \right]
\end{aligned}
\tag{II.42}$$

Les quatre premiers termes expriment :

Les déformations de liaisons (b).

Les déformations des angles (θ).

La rotation de l'angle de torsion.

La distorsion des atomes hors plan provoqué par les atomes qui sont liés à x.

Les cinq termes suivants sont les termes hybrides qui représentent les interactions entre les quatre coordonnées internes.

Le terme final représente les interactions non-liées comme une somme des termes Lennard-Jones attractifs et répulsifs, qui sont tous en fonction de la distance r_{ij} entre les atomes pairs.

II.5.2. Dynamique moléculaire dans CASTEP

La dynamique moléculaire dans **CASTEP** est basée sur la vitesse de l'algorithme de Verlet, par l'intégration des équations de mouvement. Le pas de temps pris par défaut peut être plus grand que 1fs avec cet algorithme, afin d'assurer une stabilité numérique et la conservation des constantes de mouvement.

L'efficacité de cette méthode est due en grande partie à l'introduction des fonctions d'onde entre les étapes de la dynamique moléculaire, en plus l'extrapolation de la densité de charge est introduite aussi.

Les fonctions d'ondes et l'extrapolation de densité

L'idée principale derrière un procédé d'interpolation est de pouvoir fournir un bon modèle initial de la structure électronique pour l'optimisation, après le changement géométrique ceci peut être achevé en utilisant l'extrapolation multilinéaire proposée par Arias et al [8].

Avant que l'extrapolation soit performée, les sous-espaces suivant doivent être minimisés :

$$\{\psi_{n,k}(t) \text{ et } \psi_{n,k}(t-dt)\}$$

Donc, la fonction d'onde du pas suivant s'écrit comme suite :

$$\psi_{n,k}(t+dt) = \psi_{n,k}(t) + \alpha [\psi_{n,k}(t) - \psi_{n,k}(t-dt)] + \beta [\psi_{n,k}(t-dt) - \psi_{n,k}(t-2dt)] \quad (\text{II.43})$$

Similairement pour la densité de charge :

$$\rho(t+dt) = \rho(t) + \alpha [\rho(t) - \rho(t-dt)] + \beta [\rho(t-dt) - \rho(t-2dt)] \quad (\text{II.44})$$

Les coefficients α et β sont calculés en déterminant la meilleure extrapolation quadratique des positions atomiques. Une amélioration suggéré par Alf [26] permet d'identifier le facteur pour lequel la densité de charge est principalement déterminée par la superposition des densités de charge atomique. Par conséquent, on peut écrire :

$$\rho(t) = \rho_{at}(t) + \delta\rho(t) \quad (\text{II.45})$$

Où $\rho(t)$ est la densité au temps t , $\rho_{at}(t)$ est la somme des densités de charge atomique au temps $t+dt$.

$\rho_{at}(t)$ est simplement extrapolée comme suit :

$$\rho(t+dt) = \rho_{at}(t+dt) + \delta\rho(t+dt) \quad (\text{II.46})$$

$\delta\rho(t)$ est donnée par :

$$\delta\rho(t + dt) = \delta\rho(t) + \alpha [\delta\rho(t) - \delta\rho(t - dt)] + \beta [\delta\rho(t - dt) - \delta\rho(t - 2dt)] \quad (\text{II.47})$$

L'expérience montre que le procédé d'extrapolation de second-ordre décrit antérieurement n'est pas nécessairement le meilleur algorithme, cependant **CASTEP** offre une sélection de systèmes qui diffèrent [28].

Les ensembles thermodynamiques

L'intégration des équations de mouvement de Newton nous permet d'explorer l'énergie d'un système. Cependant, des phénomènes naturels se produisent sous des conditions, telles que : la pression, les changements de température de l'environnement. Sous ces conditions l'énergie totale du système n'est pas longuement conservée. Plusieurs méthodes sont valables pour le contrôle de la température et de la pression dépendant des variables d'état. L'énergie E , l'enthalpie H (i.e., $E + PV$), le nombre de particules N , la pression P , la température T , et le volume V sont maintenus fixes. Cependant, différents ensembles statiques peuvent être générés selon le tableau suivant :

| Variable d'état | Ensemble |
|------------------------|----------|
| T constant, P constant | NPT |
| E constant, V constant | NVE |
| P constant, H constant | NPH |
| T constant, V constant | NVT |

Tableau II.2. Ensembles thermodynamiques

La modélisation comprend deux approches :

- la méthode classique, basée sur des potentiels d'interaction semi-empiriques. Une première approche de détermination de la structure d'équilibre du nitrate d'ammonium est effectuée à $T = 0\text{K}$ par minimisation de l'énergie d'interaction. L'effet de la température et de la pression est introduit par la méthode de la dynamique moléculaire.

- La méthode quantique basée sur les premiers principes (approche ab-initio) avec des calculs de structure à 0K puis des méthodes de dynamique moléculaire quantique à température finie.

II.6. Conclusion

La stabilité de la structure tridimensionnelle d'une molécule est déterminée par les interactions intramoléculaires et intermoléculaires. La recherche des conformations stables consiste à déterminer les minima de l'énergie globale d'interaction. Cette énergie peut être calculée par des méthodes quantiques et semi-empiriques généralement longues et onéreuses. Pour faciliter les calculs, on considère généralement que le terme variable de cette énergie dépend de la construction de la molécule et de l'arrangement de ces atomes : c'est le principe des méthodes empiriques (mécanique moléculaire, dynamique moléculaire). Dans la plupart de ces méthodes, il n'est pas tenu compte des interactions avec le milieu extérieur, mais uniquement des interactions entre les atomes constitutifs de la molécule. La recherche d'une conformation consiste alors à faire une minimisation de l'énergie intramoléculaire. Cette énergie potentielle est fractionnée en un certain nombre de termes additifs indépendants. Chacun de ces termes est représenté par une fonction analytique simple justifiée par des calculs quantiques et incluant les paramètres empiriques.

III.1. Introduction

Rappelons que notre objectif, est dans un premier temps, d'analyser les phénomènes microscopiques et l'examen des propriétés structurales, électroniques et optiques des nano particules du Nitrate d'Ammonium "NA", présent dans l'atmosphère sous forme d'aérosol. Nous sommes intéressés, tout particulièrement, par l'étude de l'influence des aérosols sur le climat par absorption ou réflexion des rayons solaires, ou par ensemencement des nuages et de changer leurs propriétés. Toutefois, l'analyse des interactions physico-chimiques entre les différentes espèces d'aérosols et/ou leurs formes hydratées, permettra de mettre en évidence leurs conséquences quantitativement et qualitativement sur le climat et l'environnement.

Nous avons choisi le Nitrate d'Ammonium, dans cette étude, comme modèle, parmi d'autres aérosols atmosphériques ou particules nanométriques. On voulait comprendre comment ces nanoparticules du NA pourraient contribuer individuellement positivement ou négativement sur le climat en calculant certaines propriétés d'une part, et d'autre part tester l'efficacité de quelques approches de modélisation et de simulation moléculaires. Ce qui nous intéresse c'est le choix de la méthode adéquate et ou comment agencer entre les approches pour traiter un problème bien défini. La qualité de l'information prédite, degré de détail, temps de calcul, moyens informatiques, limitation, choisir l'une ou l'autre ou leur combinaison en prenant en considération la taille du système, la précision, le temps de calcul, l'échelle de temps et la nature des phénomènes et interaction mises en jeu.

Nous présenterons, dans ce chapitre, les résultats de calcul de l'optimisation géométrique structurale de la phase IV par le logiciel CRYSTAL06 intégrant une approche ab-initio/DFT (approche quantique). Les simulations des propriétés structurales, par minimisation d'énergie, des phases II, III IV et V ont été réalisées par le logiciel CASTEP dans l'environnement MS MODELING. Ensuite, nous avons explorés l'influence des conditions de pression et de température sur les propriétés structurales, électroniques, chimiques et optiques de la phase IV "aérosol" du Nitrate d'Ammonium. Les simulations ont été effectuées par l'approche dynamique moléculaire ab initio dans l'environnement du logiciel CASTEP.

Notons qu'après avoir réalisés quelques simulations avec CRYSTAL06, nous avons remplacé le logiciel GULP, choisi initialement pour les calculs de dynamique moléculaire, par l'environnement CASTEP MS MODELING, faute de moyens informatiques et techniques.

III.2. Procédure de calcul

La compréhension du rôle des aérosols, ici NA, dans les changements climatiques nécessite l'exploration de leurs propriétés optiques parmi d'autres :

Thermodynamiques, chimiques et physiques,...etc. Pour exploiter cet aspect, dans la présente étude, nous avons suivi la démarche de calcul ci-dessous :

Nous avons effectué nos premières simulations par l'approche quantique, algorithmes ab initio/DFT ; il s'agit de déterminer la structure d'équilibre du Nitrate d'Ammonium, état fondamental à $T = 0\text{K}$ par minimisation de l'énergie d'interaction. Les paramètres réseau, les longueurs et les angles des liaisons entre les atomes sont calculés. Nous avons utilisé les logiciels CASTEP MS-MODELING pour les simulations des phases V, IV, III et II et CRYSTAL06 pour la phase IV du Nitrate d'Ammonium.

Ensuite, nous avons exploité ces résultats pour établir les densités d'état (state density), et les structures de bande pour les quatre formes cristallines du Nitrate d'Ammonium.

Afin d'approfondir l'étude et de considérer des pressions et des températures finies, nous avons opté pour la méthode dynamique moléculaire ab initio, intégrée dans l'environnement de simulation MS-MODELING, logiciel CASTEP. Les effets de la pression et de la température ont été testés sur la phase IV de NA. Notons que la phase aérosol (NA) existe dans l'intervalle de température compris entre $-18 - 32^{\circ}\text{C}$, correspondant à $255-305\text{ K}$.

Le logiciel CRYSTAL06, programme basé sur la théorie de la densité fonctionnelle (DFT), évalue l'énergie totale des systèmes périodiques. L'optimisation a été réalisée en mettant en oeuvre l'algorithme de la DFT, utilisant l'approximation Becke-3 paramètres avec la corrélation de Lee-Yang-Parr (B3LYP). Le choix de la base a été celui de la base 6-21G pour un compromis raisonnable entre la précision et le temps de calcul. Concernant CASTEP, nous avons choisi la méthode GGA (Approximation du Gradient Corrigé) pour les quatre structures du cristal NA.

Nous avons comparé nos résultats de simulations avec ceux des études expérimentales de la littérature. Nous rapportons dans le tableau III.1. les intervalles des températures d'existence des différentes phases de NA et leurs paramètres cristallographiques expérimentaux (ordre cristallin et groupe d'espace), rapportés dans la littérature.

| Phase | V | IV | III | II | I |
|-------------------------------|---------|---------|------------|---------------|------------|
| Intervalle de température (K) | 0- 255 | 255-305 | 305-357 | 357-398 | 398-442 |
| Ordre cristallin | ordonné | ordonné | désordonné | désordonné | désordonné |
| Groupe d'espace | Pccn | Pmmn | Pnma | $P\bar{4}21m$ | Pm3m |
| Z | 8 | 2 | 4 | 2 | 1 |

Tableau III.1. Paramètres cristallographiques des phases de NA, études expérimentales [3].

Z est le nombre de molécules par maille.

III.3. Calcul ab initio

En premier lieu, nous avons considéré dans cette étude, les prédictions de la structure cristalline du Nitrate d'Ammonium NA dans les phases cristallographiques V, IV, III et II basés sur les calculs ab initio de l'énergie totale. Pour cela nous avons entrepris l'optimisation géométrique des paramètres de maille ainsi que les positions des ions suivant les symétries de groupe d'espace déterminées expérimentalement, tableau III.1. Notons que pour cette approche, les simulations sont effectuées dans les conditions de 0K.

III.3.1. Paramètres géométriques des différentes phases du Nitrate d'Ammonium

Nous présentons dans la figure III.1 les structures cristallines du Nitrate d'Ammonium des phases V, IV, III et II respectivement, visualisées par le logiciel CASTEP.

La relaxation de la maille primitive est prise en compte en respectant les paramètres réseau, par exemple : a, b et c les paramètres réseau de AN V, IV et III, alors que pour AN II on considère seulement a et c, pendant que les angles sont fixés, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$.

Dans nos calculs, l'ensemble des points spéciaux échantillonnés appartient au réseau Monkhost, avec les paramètres maille $2 \times 2 \times 2$ pour la phase V, $2 \times 3 \times 3$ pour la phase IV, $2 \times 3 \times 2$ pour la phase III et $4 \times 4 \times 4$ pour la phase II, le long des 3 vecteurs du réseau réciproque. Les résultats de ces calculs sont portés sur les tableaux III.1, III.2, III.3 et III.4.

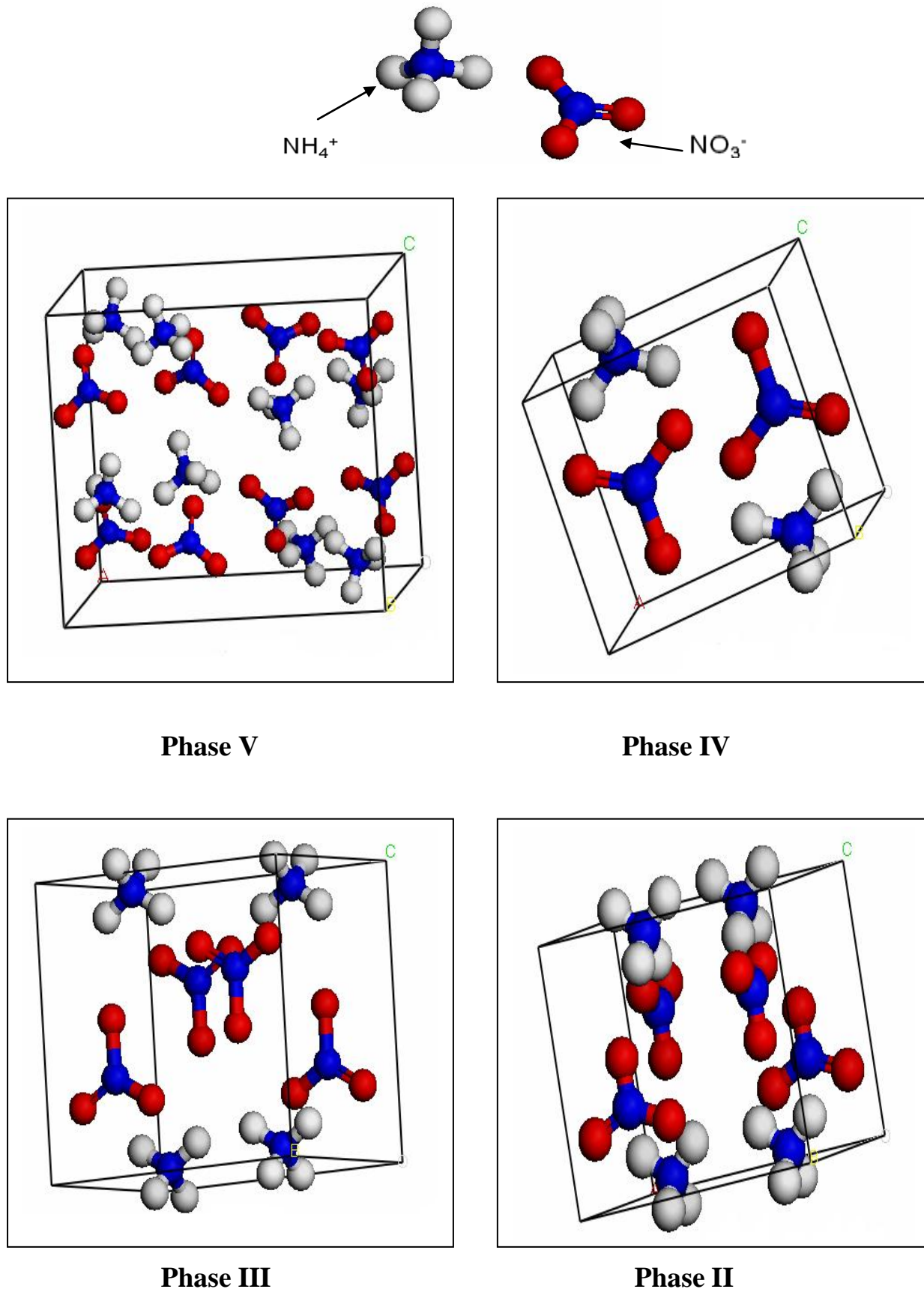


Figure III.1. Structures cristallines des phases du Nitrate d'Ammonium

Nous résumons dans les tableaux III.2, III.3, III.4 et III.5 les résultats des simulations de calcul des énergies totales, des paramètres réseau et des longueurs de liaison pour les phases V, IV, III et II, respectivement.

| | CASTEP | Expérimentales [34] |
|-----------------------------------|--|--|
| Paramètres réseau (Å) | a = 8,5893 b = 8,1693 c = 10,0295 | a = 7,8850 b = 7,9202 c = 9,7953 |
| Longueur de liaison (Å) | N2-O1 1,2745 N2-O2 1,2459 N1-H1 1,0328 N1-H2 1,0304 | N2-O1 1,2639 N2-O2 1,2234 N1-H1 1,0629 N1-H2 1,0839 |
| longueur de liaison hydrogène (Å) | N1-H3---O1 1,797 N1-H4---O2 1,830 N1-H2---O3 1,969 N1-H1---O4 1,911 | N1-H3---O1 1,889 N1-H4---O2 1,950 N1-H2---O3 1,836 N1-H1---O4 1,876 |
| Angle de liaison (°) | O1-N2-O2 119 O2-N2-O3 122 | O1-N2-O2 119,5 O2-N2-O3 121,1 |
| Energie totale (eV) | -15163,4479 | |
| Temps de calcul(s) | 4290,78 | |

Tableau III.2 : Propriétés structurales du Nitrate d'Ammonium (NA) phase V

| | CASTEP | Expérimentales [34] | CRYSTAL06 |
|----------------------------------|--|--|--|
| Paramètres réseau (Å) | a = 5,7450 b = 5,4380 c = 4,9420 | a = 5,7507 b = 5,4356 c = 4,9265 | a = 5,7450 b = 5,4380 c = 4,9420 |
| Longueur de liaison (Å) N2-O1 | 1,2948 | 1,274 | 1,3091 |
| N2-O2 | 1,2597 | 1,254 | 1,2058 |
| N1-H1 | 1,0374 | 1,069 | 1,1406 |
| N1-H2 | 1,0335 | 1,072 | 1,1435 |
| Liaison hydrogène (Å) N1-H1---O1 | 2,0263 | 2,050 | 2,0226 |
| N1-H2---O1 | 2,0994 | 2,161 | 2,1891 |
| N1-H1---O2 | 2,3051 | 2,326 | 2,5490 |
| Angle de liaison (°) O1-N2-O2 | 118,9 | 120 | |
| O2-N2-O3 | 122,1 | 120 | |
| Energie totale (eV) | -28711,12 | | -18292,06 |
| Temps de calcul (s) | 2571,12 | | 686,19 |

Tableau III.3. Paramètres géométriques du nitrate d'ammonium (NA) phase IV

| | CASTEP | Expérimentales [34] |
|-------------------------|--|--|
| Paramètres réseau (Å) | a= 8,3624 b= 5,8101 c= 7,2134 | a= 7,7184 b= 5,8445 c= 7,1624 |
| Longueur de liaison (Å) | N2-O1 1,2948 N2-O2 1,2597 N1-H1 1,0374 N1-H2 1,0335 | N2-O1 1,231 N2-O2 1,275 N1-H1 1,022 N1-H2 1,041 |
| Angle de liaison (deg) | O1-N2-O2 119,5 O2-N2-O3 120,9 | O1-N2-O2 119,7 O2-N2-O3 120,7 |
| Energie totale (eV) | -7566,5502 | |
| Temps de calcul (s) | 3991,47 | |

Table III.4. Paramètres géométriques du nitrate d'ammonium (NA) phase III

| | Valeurs calculées (CASTEP) | Valeurs expérimentales [34] |
|-----------------------------------|--|---|
| Paramètres réseau (Å) | a = 5,7450 c = 4,9420 | a = 5,7193 c = 4,9326 |
| Longueur de liaison (Å) | N2-O1 1,2948 N2-O2 1,2597 N1-H1 1,0374 | N2-O1 1,239 N2-O2 1,212 N1-H1 0,988 |
| longueur de liaison hydrogène (Å) | N1-H1---O1 2,3051 N1-H1---O2 2,0263 | N1-H1---O1 2,658 N1-H1---O2 2,008 |
| Angle de liaison (°) | O1-N2-O2 120 O2-N2-O3 119,9 | O1-N2-O2 120,8 O2-N2-O3 118,4 |
| Energie totale (eV) | -7479,5 | |
| Temps de calcul (s) | 2325,09 | |

Tableau III.5. Paramètres géométriques du Nitrate d'Ammonium (NA) phase II

L'analyse de ces résultats montre un bon accord entre les paramètres réseau cristallographique expérimentales et calculés pour les phases V, IV et II avec une déviation

maximale par rapport aux valeurs expérimentales de 2,33% pour la phase V. Par contre pour la phase III, les paramètres réseau calculés, particulièrement, le paramètre (a) diffère significativement de ceux trouvés dans l'expérience; Ceci est peut-être due aux contributions dynamiques, tels que l'ordre cristallographique et l'effet de température qui n'est pas pris en considération dans les calculs ab initio. La phase II de NA possède un désordre dynamique de l'ion ammonium, cela affecte moins les paramètres réseau et les résultats calculés sont en bon accord avec les résultats expérimentaux [34].

Pour la phase V de NA des différences apparaissent pour les paramètres géométriques des atomes d'hydrogène, en particulier, la distance H---O, de même pour la longueur de bande de N-O qui diffère de 0,03Å environ.

Comme on peut le voir dans le tableau III.2 l'ensemble des calculs de la phase V indique une distorsion du groupe nitrate avec une élongation de la longueur de bande N₂-O₁ et un élargissement de l'angle O₂-N₂-O₃. Cette distorsion est aussi présente dans la structure expérimentale proposée par Choi et Prask [3].

La longueur de bande N-H---O indiquée, implique tous les atomes d'hydrogène des ions ammonium dans une liaison hydrogène forte, Nos calculs sur les paramètres géométriques des liaisons hydrogènes sont en très bon accord avec les données rapportées par Choi et Prask [34].

De même pour la phase IV de NA, nos calculs confirment que la longueur de liaison de N-O₁ est plus longue que celle de N-O₂. L'atome O₁ est impliqué dans une liaison hydrogène forte ; par conséquence, une liaison N-H₁---O₁ et N-H₂---O₁ plus courte, alors que O₂ ne l'est pas.

III.3.2. Propriétés électroniques des différentes phases de NA

Nous avons effectué des simulations pour établir les spectres de la structure de bande le long des différentes directions de symétrie et les densités d'état correspondantes pour les structures optimisées des différentes phases de NA (V, IV, III et II). Les résultats obtenus sont représentés sur les figures III.2 (phases V et IV), III.3 (phases III et II) III.4 (phases V et IV) et III.5 (phases III et II) respectivement.

Nous constatons, pour les quatre phases, que l'énergie de la plus haute orbitale cristalline occupée est située sur le zéro. Comme on peut le voir, dans ces différentes phases, NA est électriquement isolant, Les bandes sont presque plates le long de la zone de Brillouin ce qui est en cohérence avec le caractère ionique du cristal. De plus, différents groupes de bandes occupées sont bien séparées des bandes voisines par une énergie de quelques eV.

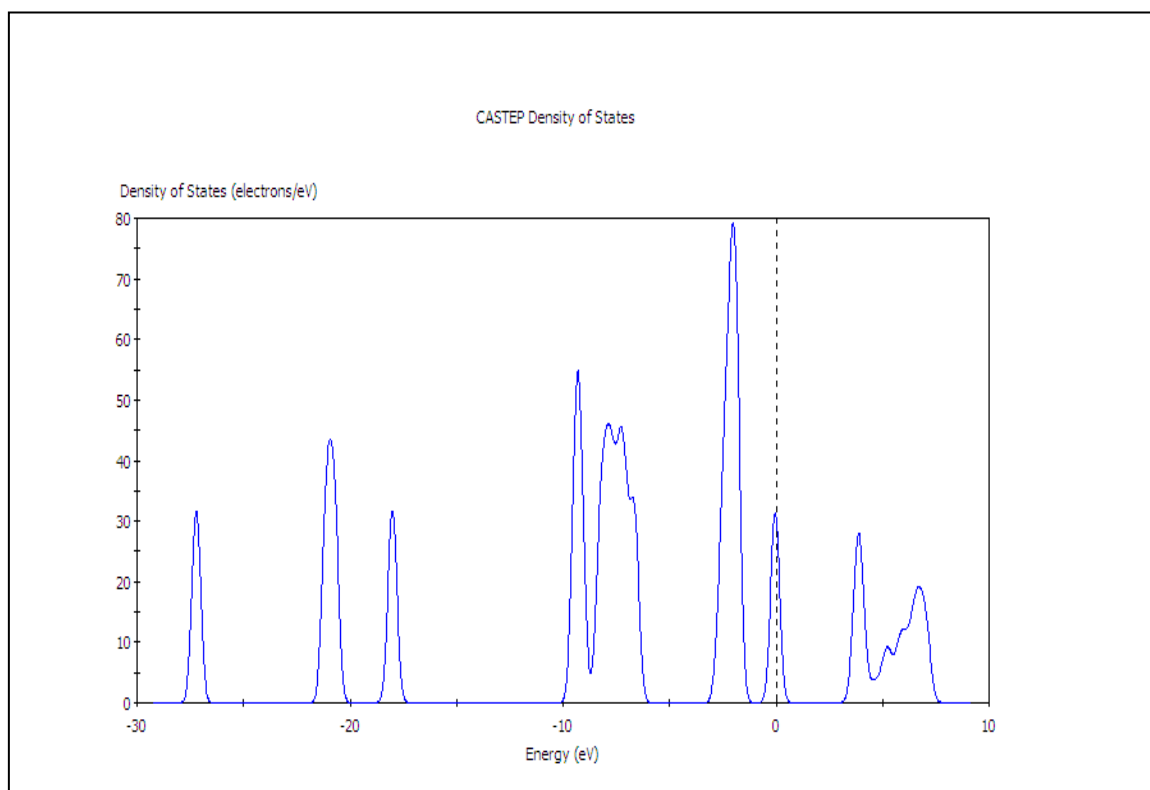
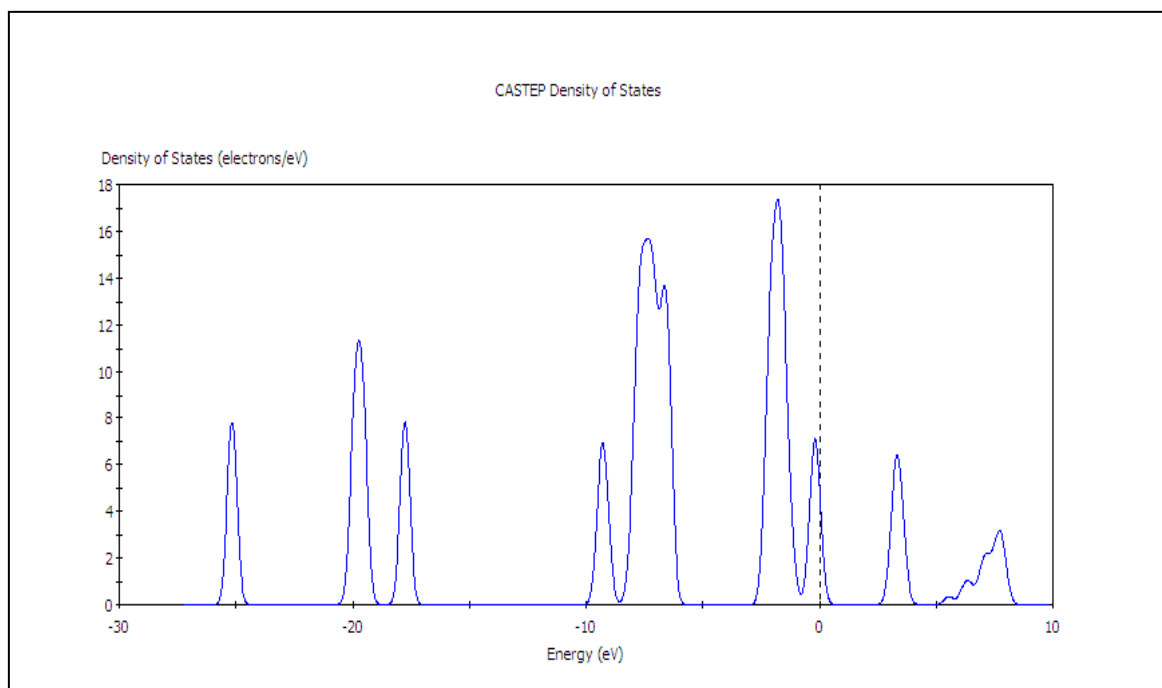
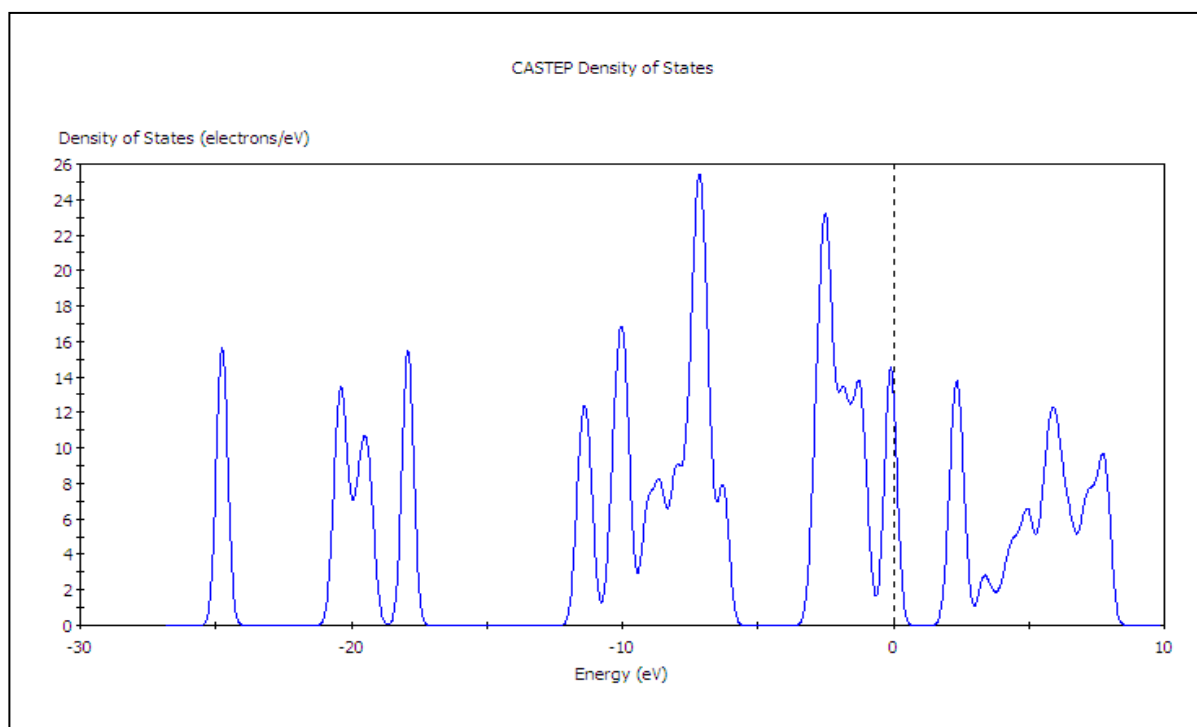
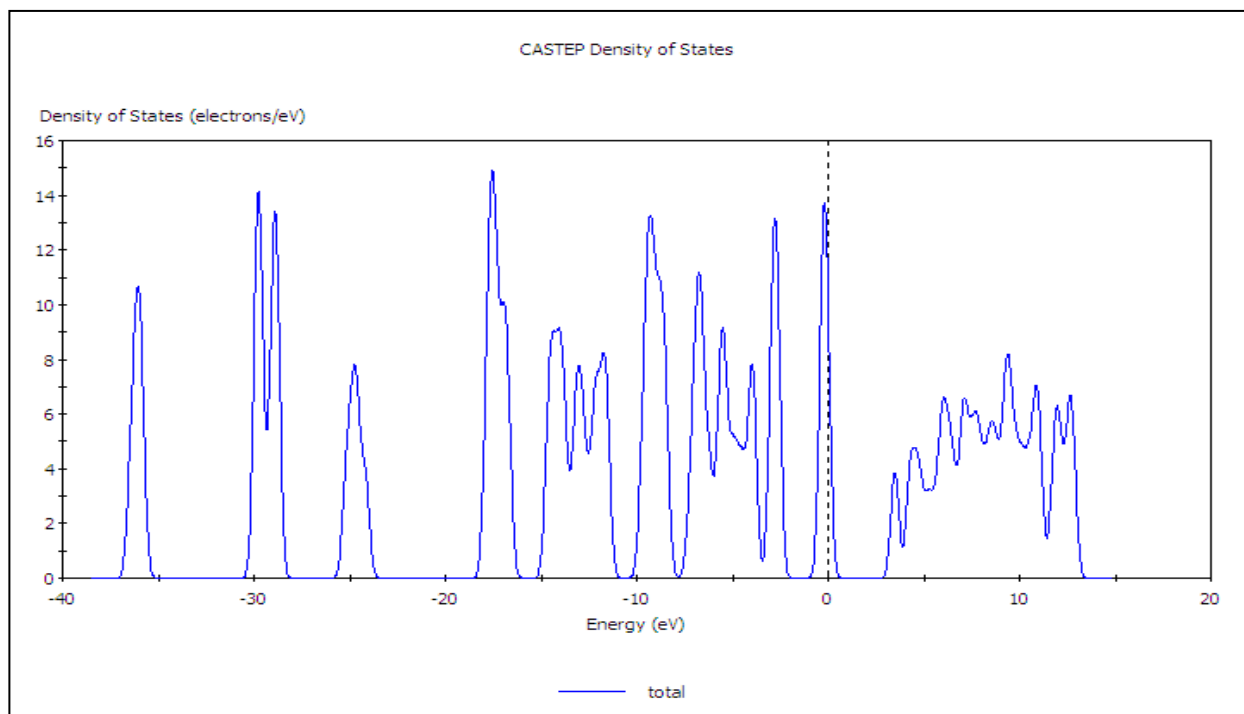
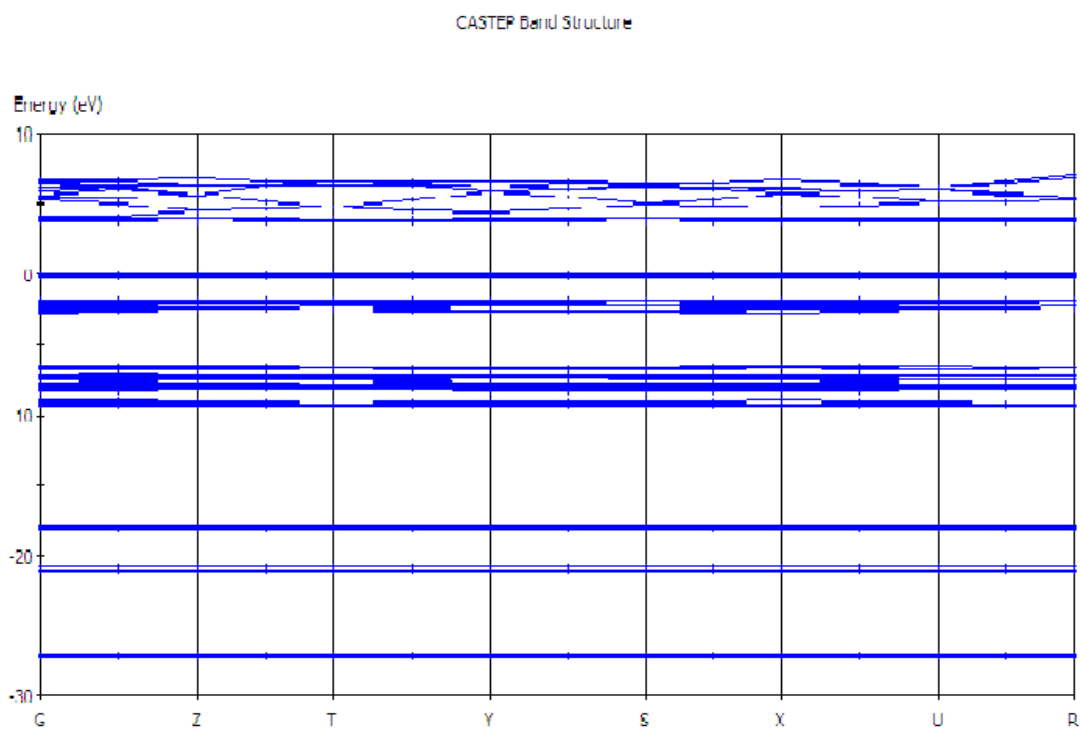
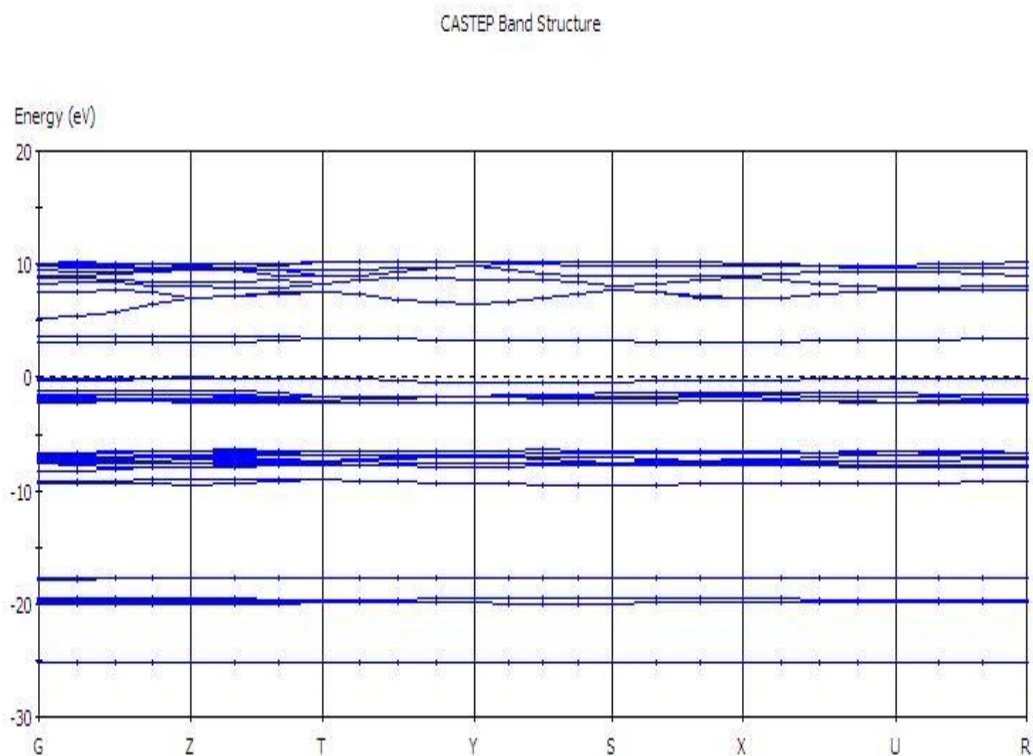
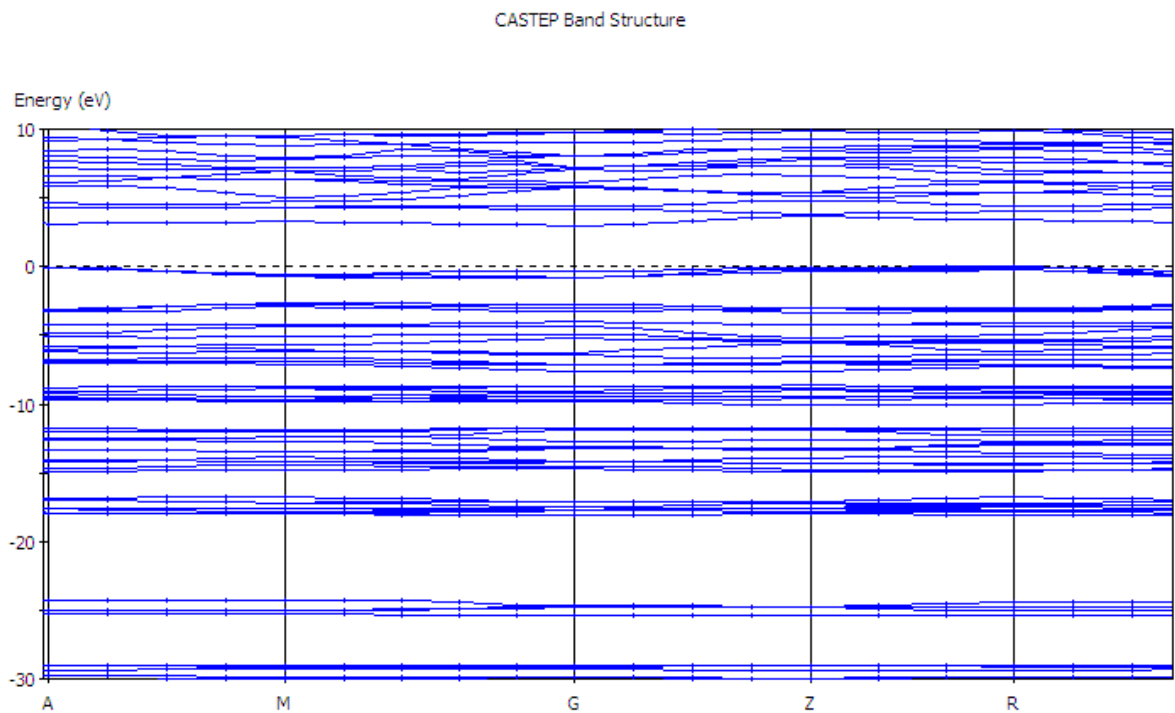
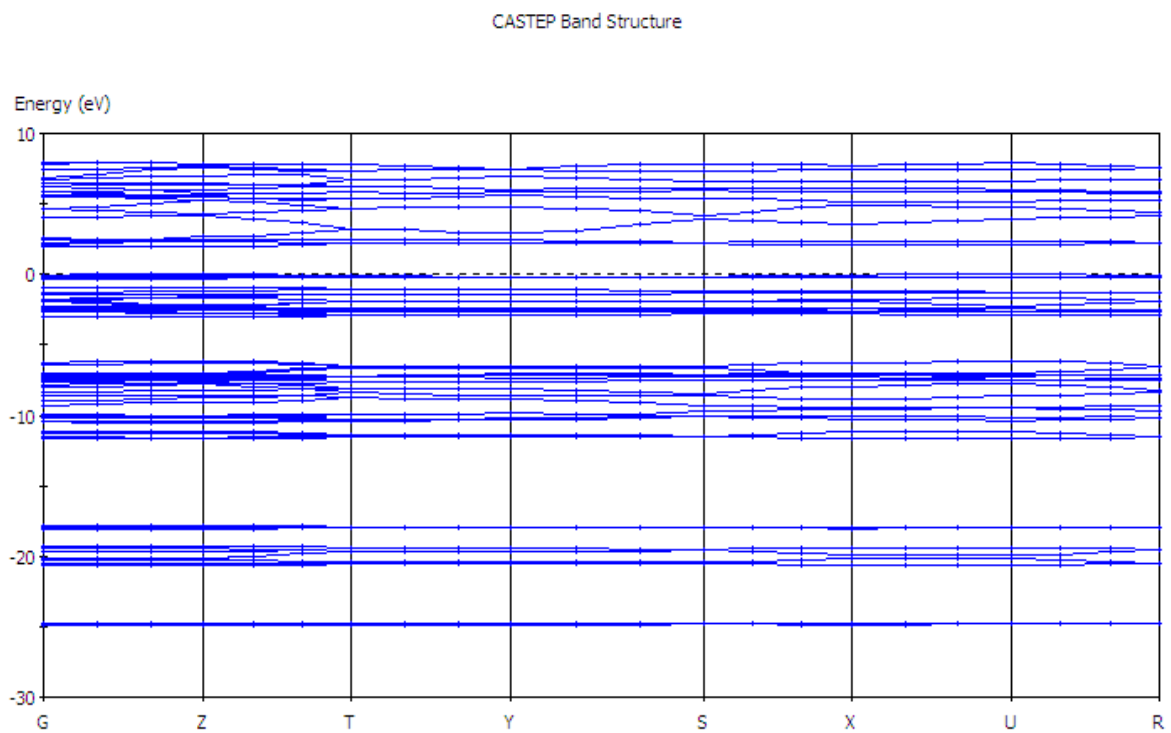
Phase V**Phase IV**

Figure III.2. Spectres des densités d'états totales de AN, phases V et IV.

Phase III**Phase II****Figure III.3. Spectres des densités d'états totales de AN, phases III et II.**

Phase V**Phase IV****Figure III.4. Structures de bandes de NA, phases : V et IV.**

Phase III**Phase II****Figure III.5. : Structures de bandes de NA, phases III et II.**

A partir des spectres de la structure de bande, nous avons déterminé les largeurs de bandes interdites (gap) au point Γ des différentes phases de AN, que nous rapportons dans le tableau III.6.

Cependant, pour les phases IV et III le minimum de la bande gap prend place à un point différent du point Γ appelé le point Z pour la phase IV (gap = 3,28eV) et le long de la direction G-Z pour la phase III (Gap = 3,47eV).

| Phase de NA | V | IV | III | II |
|-------------|------|------|------|------|
| Gap (eV) | 3,44 | 3,37 | 3,58 | 3,15 |

Tableau III.6. Largeur de bande interdite du Nitrate d'Ammonium.

III.4. Calcul dynamique moléculaire

Les simulations de dynamique moléculaire de la phase IV de NA, ont été réalisées par le logiciel CASTEP intégré dans MS MODELING (Material Studio Modeling). Ce choix nous a permis d'acquérir davantage d'informations par rapport aux autres modules.

Pour tenir compte des variations de la pression et de la température, les équations de mouvements des ions et de la cellule sont intégrées par la procédure VERLET LEAPFROG.

La cellule de simulation désignée est une boîte $3 \times 3 \times 3$, avec une distance de troncature Rcutoff du potentiel intermoléculaire d'environ 9,5Å. La configuration initiale correspond à la température minimale, choisie pour être identique à celle de la structure expérimentale. Le système est alors équilibré à la température et à la pression atmosphérique.

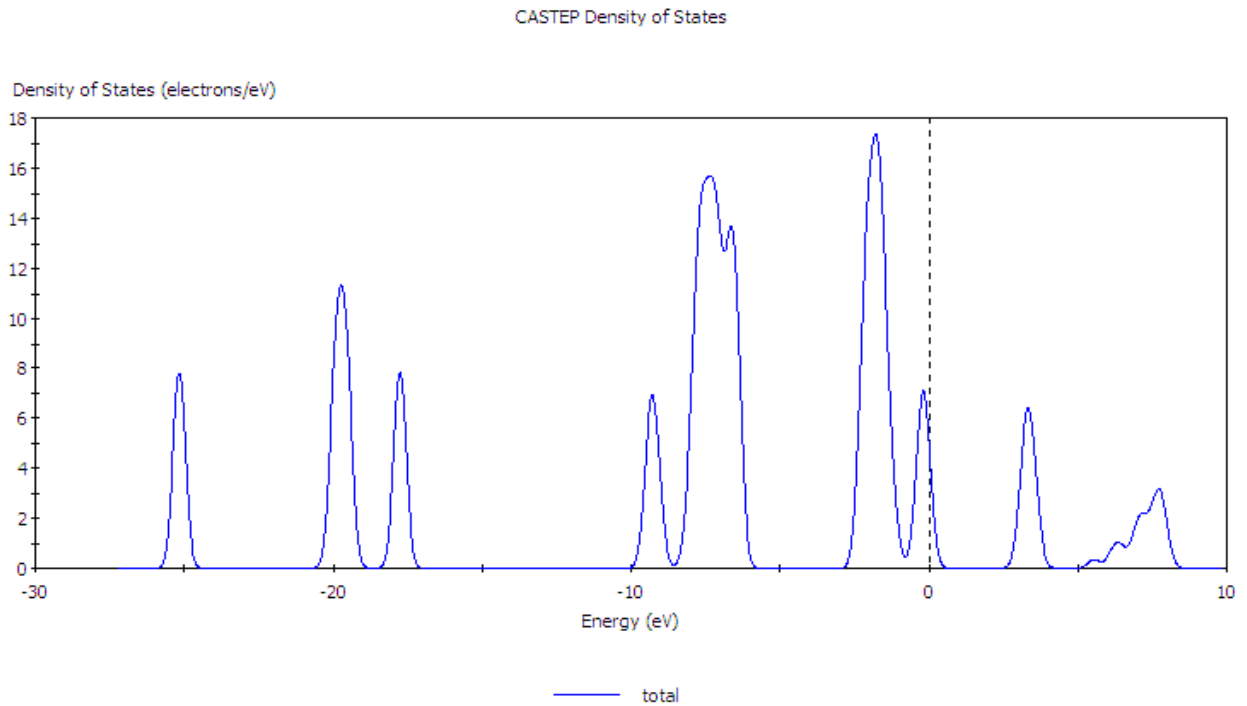
Pour toutes les simulations et les résultats que nous allons présenter, nous avons adopté l'algorithme NOSE-ANDERSON BAROSTAT de l'ensemble NPT en effectuant des tests sur les potentiels intra et intermoléculaire. Le système est intégré 28000 pas de temps (1 pas de temps = $0,75 \times 10^{-15}$ s). Plusieurs propriétés sont calculées au-delà des 24000 pas d'intégration ($\Delta t = 18$ ps), les intégrations sont déterminées entre les atomes dans la boîte de simulation de même que pour le plus proche atome image tout en respectant la distance de troncature (Rcut-off).

III.4.1. Influence de la pression sur les propriétés électroniques de NA, phase IV

Nous avons examiné la compressibilité de la phase IV de NA dans la gamme de pression allant de 0 à 600 GPa, en effectuant l'optimisation dans le groupe d'espace P1 afin de permettre une meilleure relaxation structurale de tous les paramètres cristallographiques.

Les spectres de la densité d'état et les structures de bande ont été établis pour la phase aérosol (IV) du NA pour une variation de la pression allons de 0 à 600 GPa. Les résultats sont représentés dans les figures III.6, III.7, III.8, III.9 et III.10 respectivement.

10^{-7} GPa



100GPa

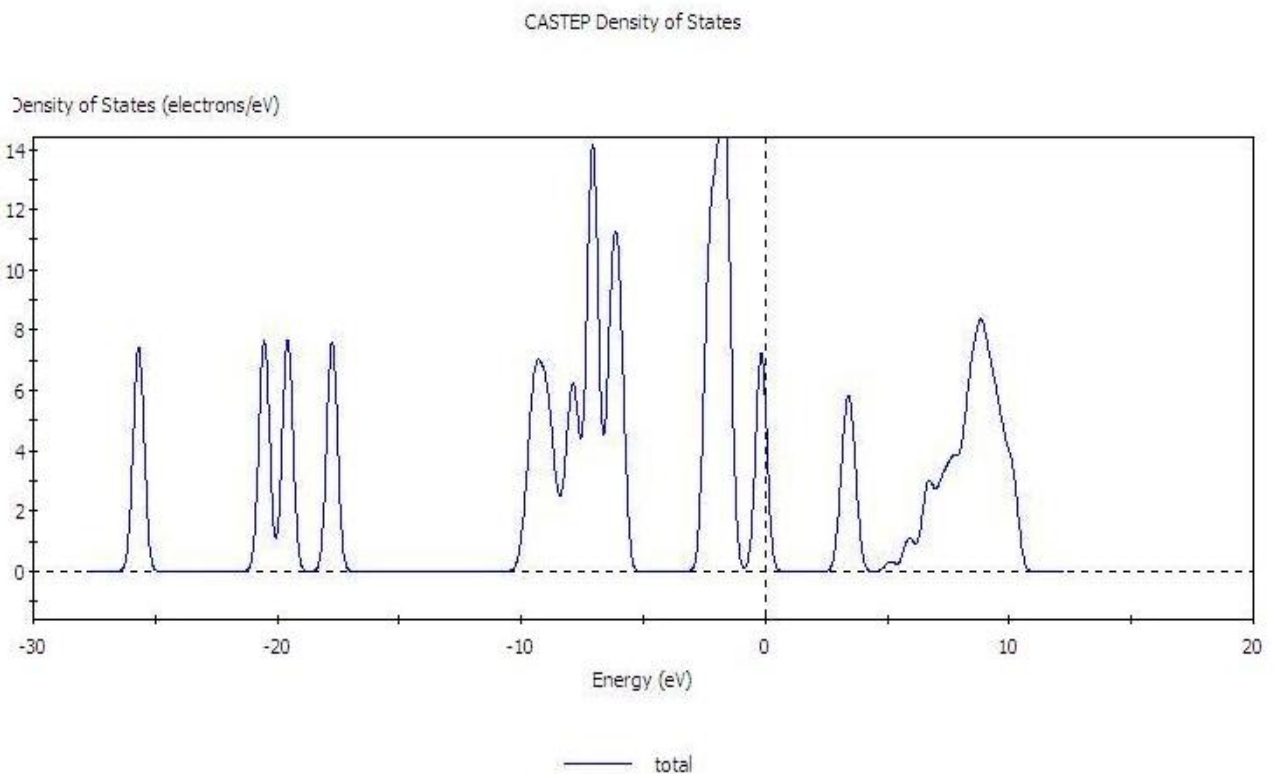


Figure III.6. Densités d'états déterminées pour NA, phase IV à plusieurs pressions.

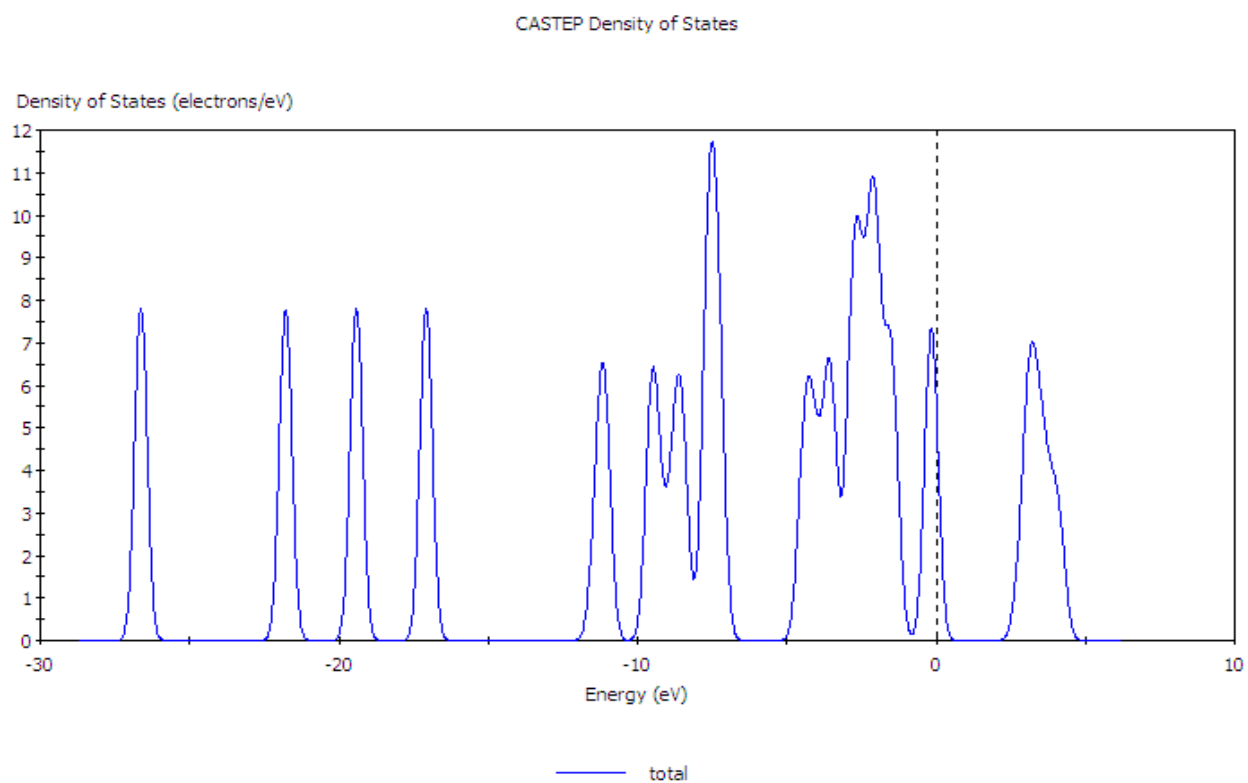
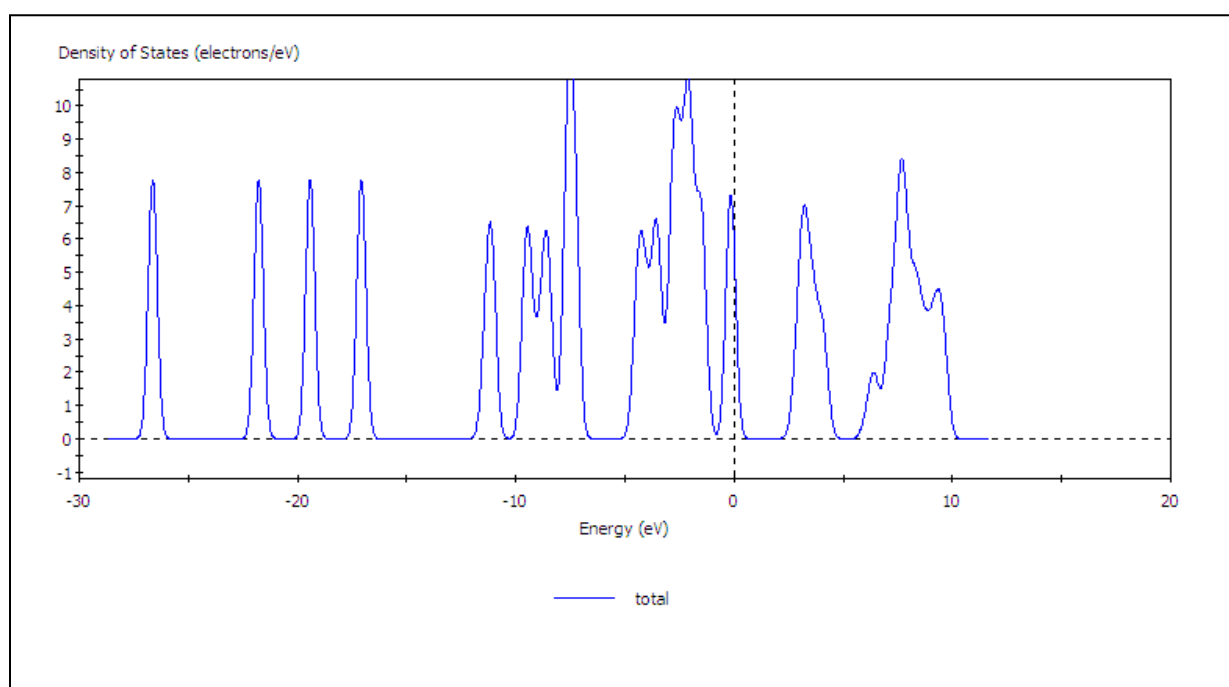
200 GPa**400 GPa**

Figure III.7. Densités d'états déterminées pour NA, phase IV à plusieurs pressions.

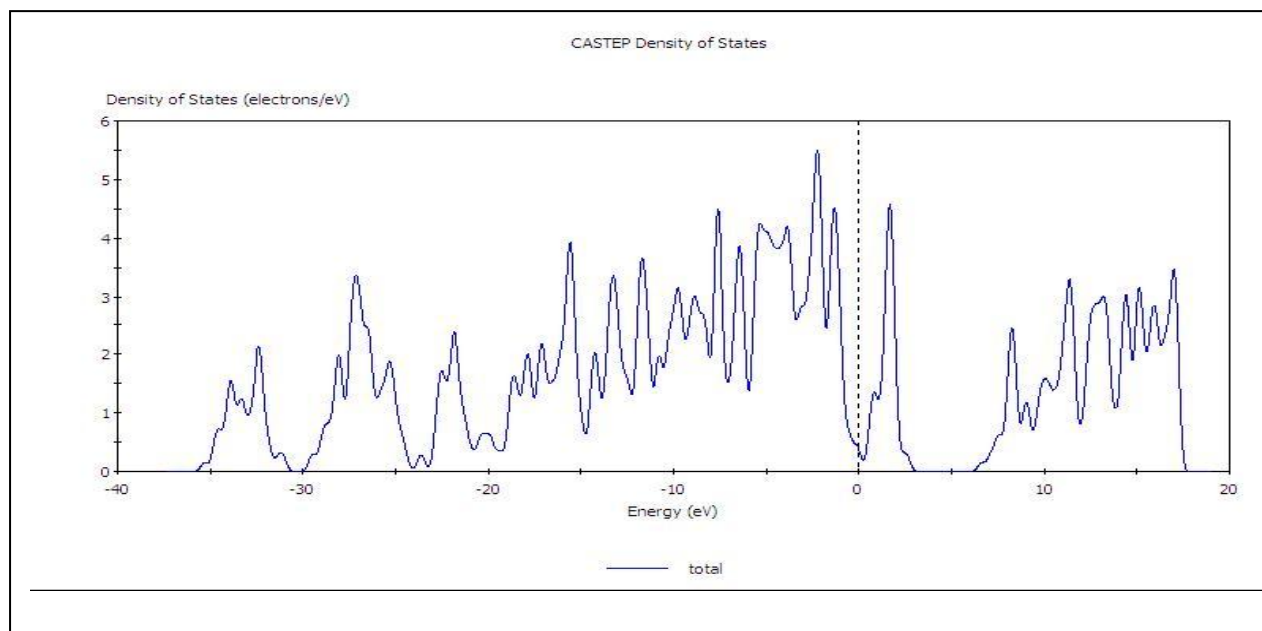
600GPa

Figure III.8. Densités d'états déterminées pour NA, phase IV à plusieurs pressions.

A travers l'examen des résultats des spectres de densité d'état et des structures de bande de NA phase IV, nous avons conclu qu'il apparaît plusieurs effets majeurs sur la structure électronique du cristal.

Premièrement, on constate une augmentation significative de la largeur des différents groupes de bandes (pics) ; cet effet est initialement observé au maximum de la bande de valence figure III.6, correspondant à 100 GPa. Ce phénomène s'étend en hautes pressions vers les bandes profondes, figure III. 7 pour 200 et 400 GPa. Les limites de ces bandes conduisent à une interférence des états d'énergies, presque à la continuité des spectres (étalement du spectre pour les plus hautes pressions), figure III, 8, notamment 600 GPa.

Nous avons aussi remarqué que les bandes sont plus larges et plates à travers la zone de Brillouin et se déplacent progressivement vers les valeurs négatives en montant en pression, avec une diminution des intensités des pics les plus dominants de 18 eV pour 0GPa à 6 eV pour 600 GPa.

A partir des spectres des structures de bande des figures III. 9 et III.10 et d'autres, nous avons déterminé les valeurs de Gap pour toutes les pressions testées. Le résultat est présenté sur la figure III.11.

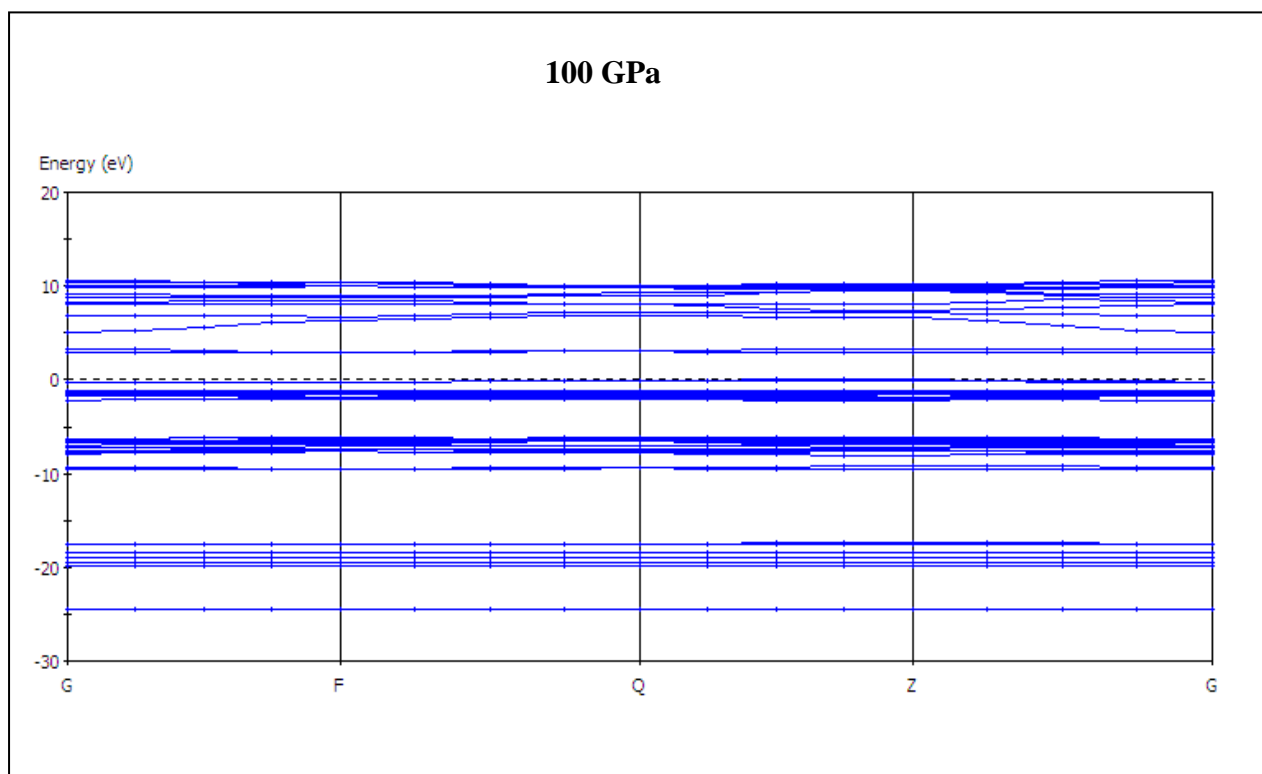
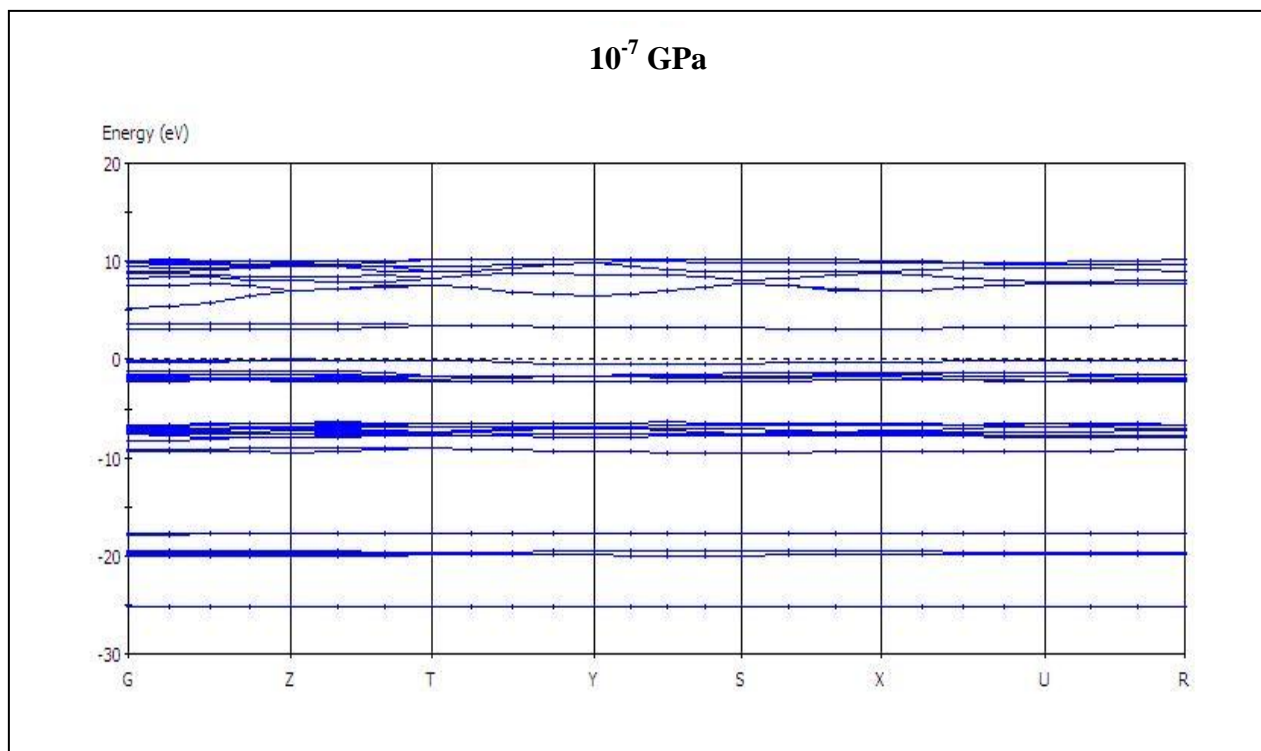
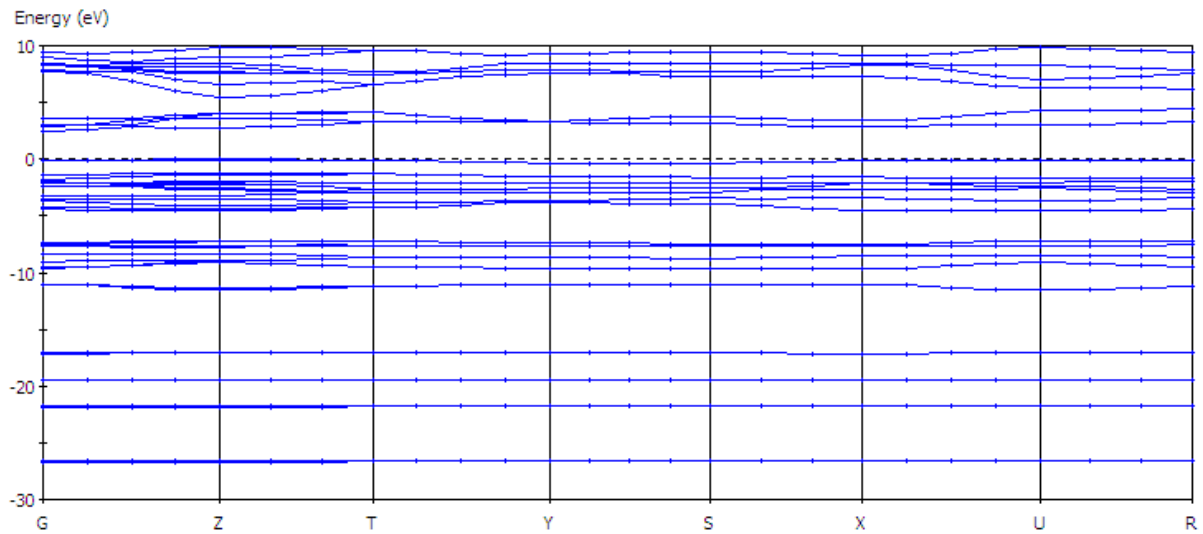


Figure III.9. Structures de bande déterminées pour NA, phase IV à plusieurs pressions.

400 GPa



600 GPa

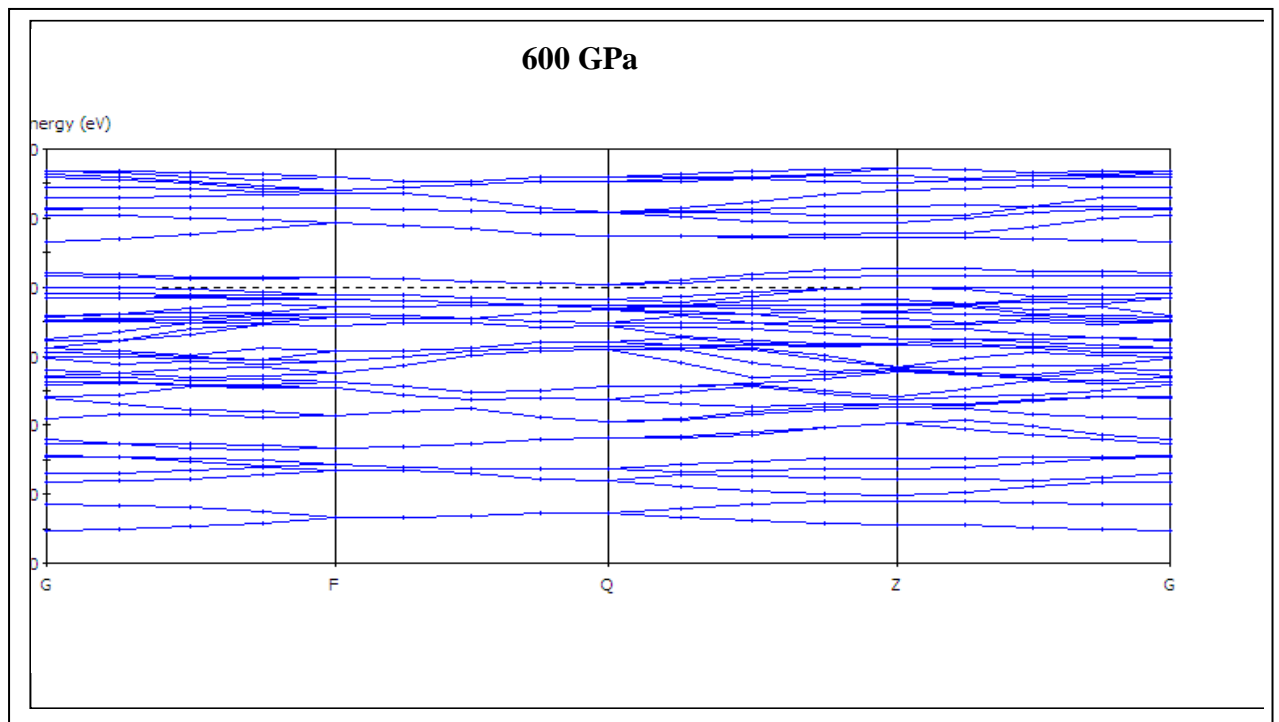


Figure III.10. Structures de bande pour NA, phase IV à différentes pressions.

La variation de la pression cause un changement non linéaire du gap figure III.11, Dans le régime de pression à environ 100 GPa, le minimum du gap augmente légèrement de 3,25 à 3,37 ; au-delà de cette pression, le volume de la cellule unitaire diminue de 50%, l'augmentation de la pression cause une diminution du gap à 2eV pour la pression 600 GPa. Ce changement rapide du Gap indique aussi un changement du caractère de conduction du cristal, de l'isolant vers un système métallique,

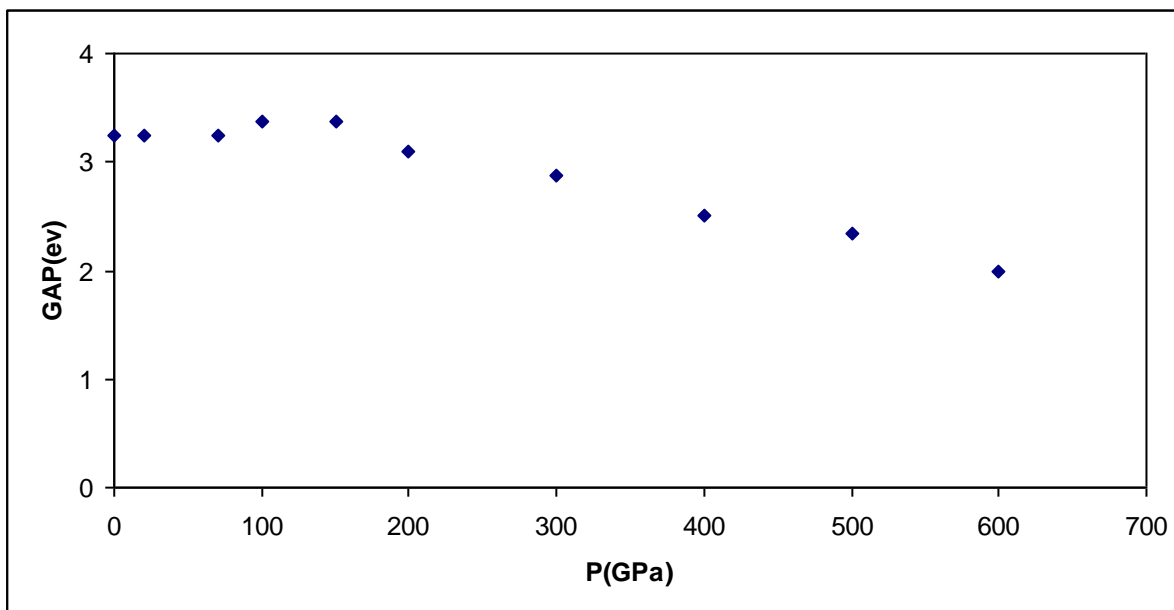


Figure III.11. Gap du Nitrate d'ammonium, phase IV, en fonction de la pression.

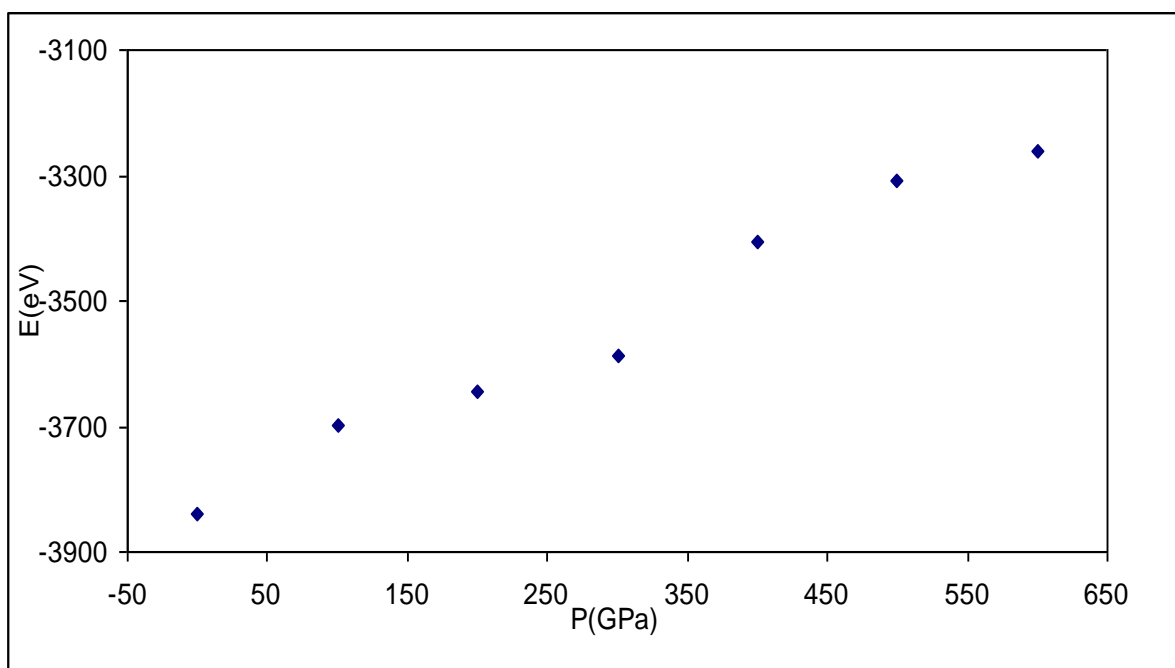


Figure. III.12 : Variation de l'énergie optimisée en fonction de la pression

L'évolution de l'énergie optimisée, calculée en fonction de la pression est représentée par la figure III.12. On remarque que l'énergie augmente avec l'accroissement de la pression, la molécule est de plus en plus moins stable, ce la réaffirme les changements de son caractère électronique.

pIII.4.2. Influence de la pression sur les paramètres géométriques de NA, phase IV

Lors de l'analyse de la compressibilité de la phase IV de NA dans la gamme de pression allant de 0 à 600 GPa, par l'optimisation dans le groupe d'espace P1, nous avons remarqué qu'au-delà de 70 GPa une légère distorsion monoclinique de la symétrie du cristal est possible, figure III.13. Dans ce cas, nous avons identifié la symétrie du cristal à celui du groupe d'espace P21/m, dans CASTEP, avec l'angle $\beta = 88,4^\circ$; les variations des dimensions réseau et du volume de la maille primitive de cette structure monoclinique sont aussi représentée dans les figure III, 14 et III 15.

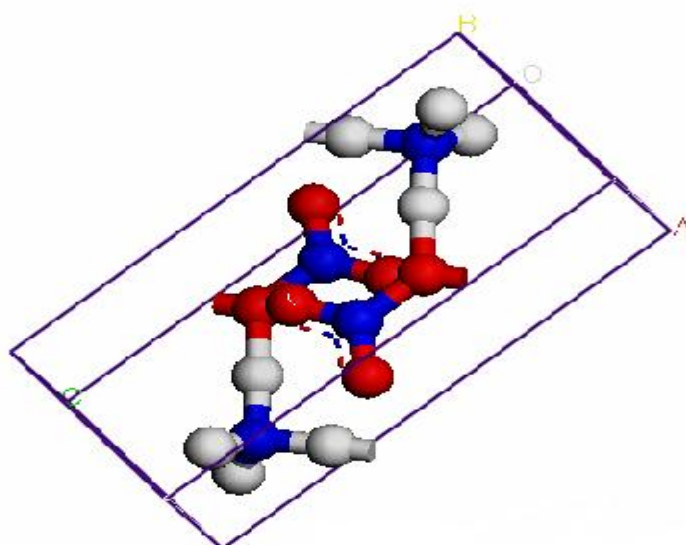


Figure III.13. Structure cristalline du NA, phase IV à 70 GPa

D'une manière générale, comme on peut voir dans la figure III.14, les courbes décrivant les variations des paramètres réseau en fonction de la pression montrent une tendance similaire, avec des écarts plus significatifs pour le paramètre a . Ceci corrobore avec la structure géométrique présentée dans la figure III.13. Cependant, les valeurs des trois paramètres réseau chute de $\sim 5,8 \text{ \AA}$ à $3,5 \text{ \AA}$ dans la gamme de pression comprise entre 0 et 100 GPa. Au-delà de cette pression, régime haute pression, les paramètres a , b et c tendent vers des valeurs presque constantes.

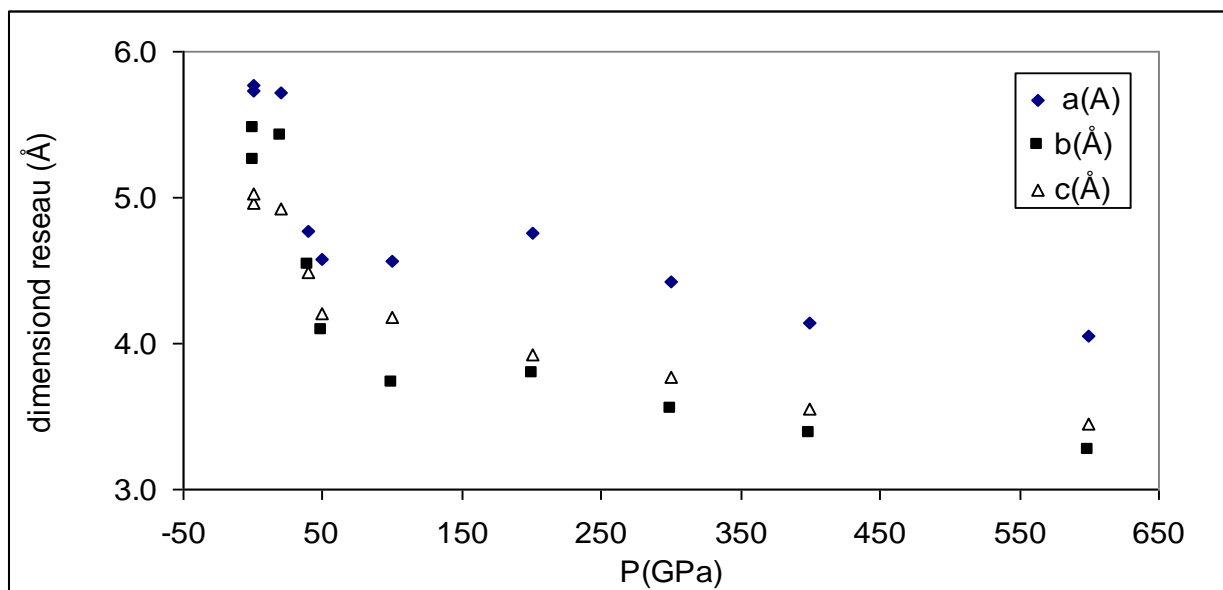


Figure III.14 Variation des paramètres réseau en fonction de la pression

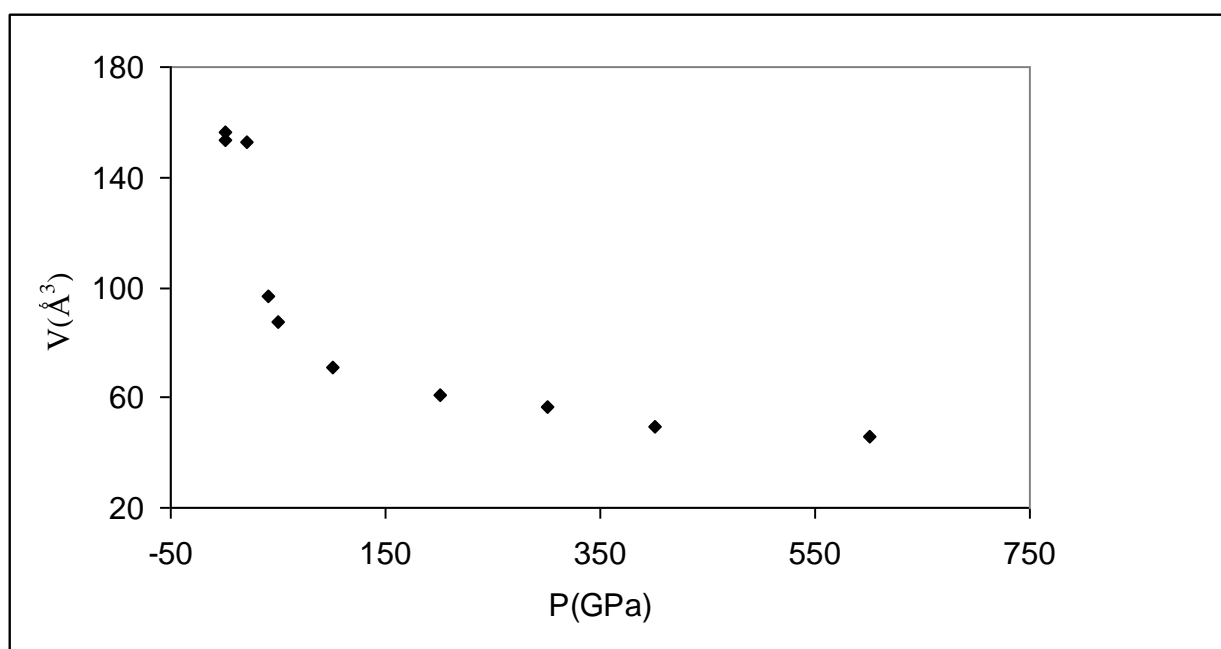


Figure III.15 Variation du volume en fonction de la pression

Dans la région de pression au dessus de 200 GPa la compressibilité le long des trois axes devient presque égale. Ce comportement peut être compris comme étant du à l'augmentation de charges et le changement du caractère de liaison vers un covalent.

Le paramètre V_0 calculé est en accord avec l'expérimental, $V_{0 \text{ calculé}} = 156,35 \text{Å}^3$ et $V_{0 \text{ exp}} = 153,99 \text{Å}^3$.

Une méthode alternative pour décrire l'effet du réarrangement de charges causé par la compression du réseau peut être obtenue par l'évaluation des charges Mulliken des différents

atomes du système. Cependant, le calcul des charges Mulliken peut donner une description qualitative des caractères de liaisons.

La variation des charges de Mulliken des atomes individuels en fonction de la pression est donnée dans la figure III.16, III. 17, III. 18 et III.19. On constate que la variation de charges des atomes d'azote N de l'ion ammonium et de nitrate évolue inversement avec la croissance de la pression. Ça augmente pour l'azote de l'ion ammonium et diminue pour celui du nitrate, figure III.16 et III. 17.

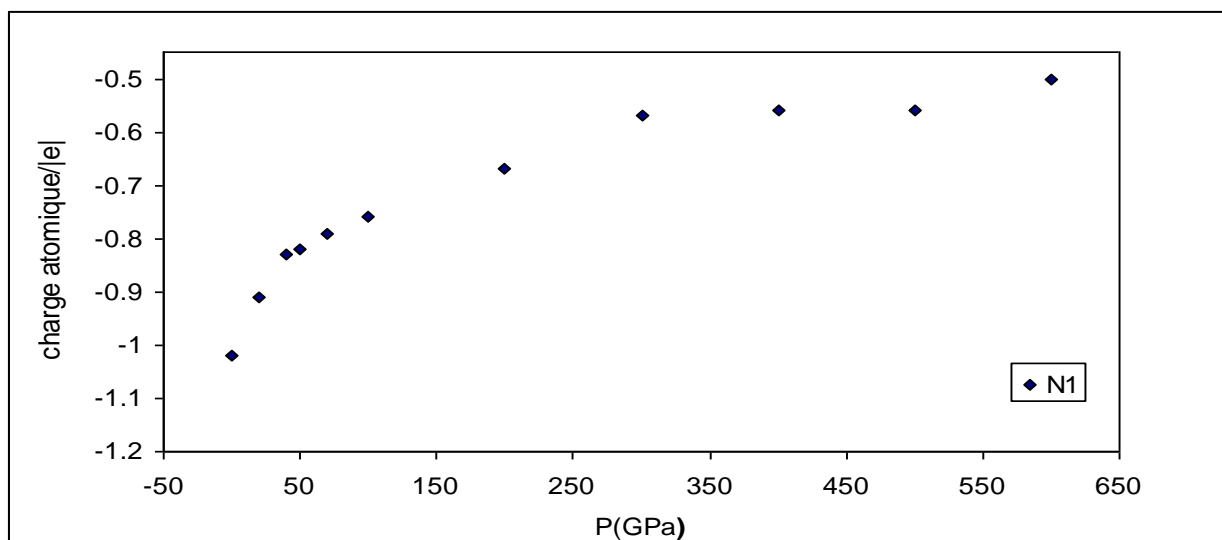


Figure III.16 Variation des charges Mulliken de l'ion NH_4^+ en fonction de la pression

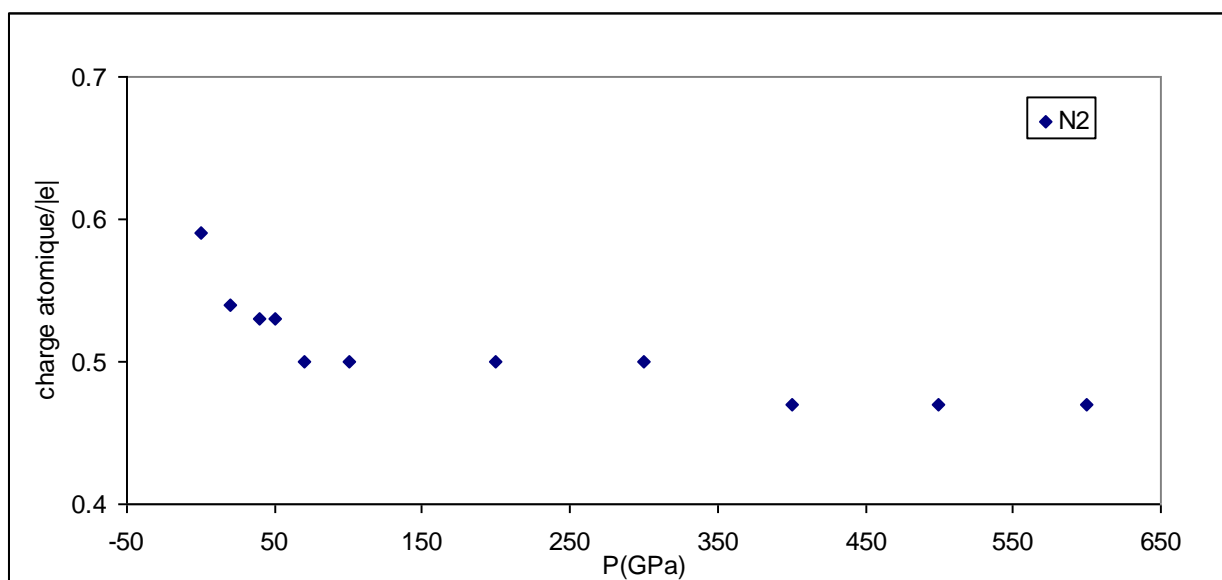


Figure III.17 Variation des charges Mulliken de l'atome d'azote de l'ion NO_3^- en fonction de la pression

Pour les atomes d'oxygène, une augmentation significative apparaît pour les oxygènes du groupe nitrate impliqués dans la liaison hydrogène, figure III.18.

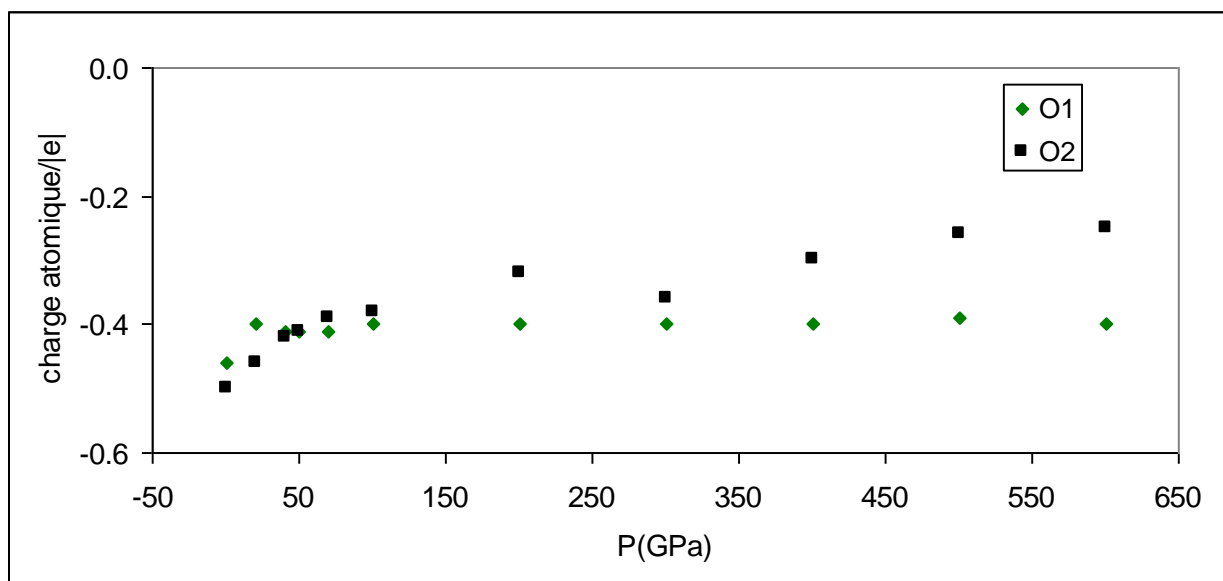


Figure III.18 Variation des charges Mulliken des atomes d'oxygène de l'ion NO_3^- en fonction de la pression

Ces changements touchent aussi les atomes d'hydrogène, avec une décroissance de charges, Figure III.19.

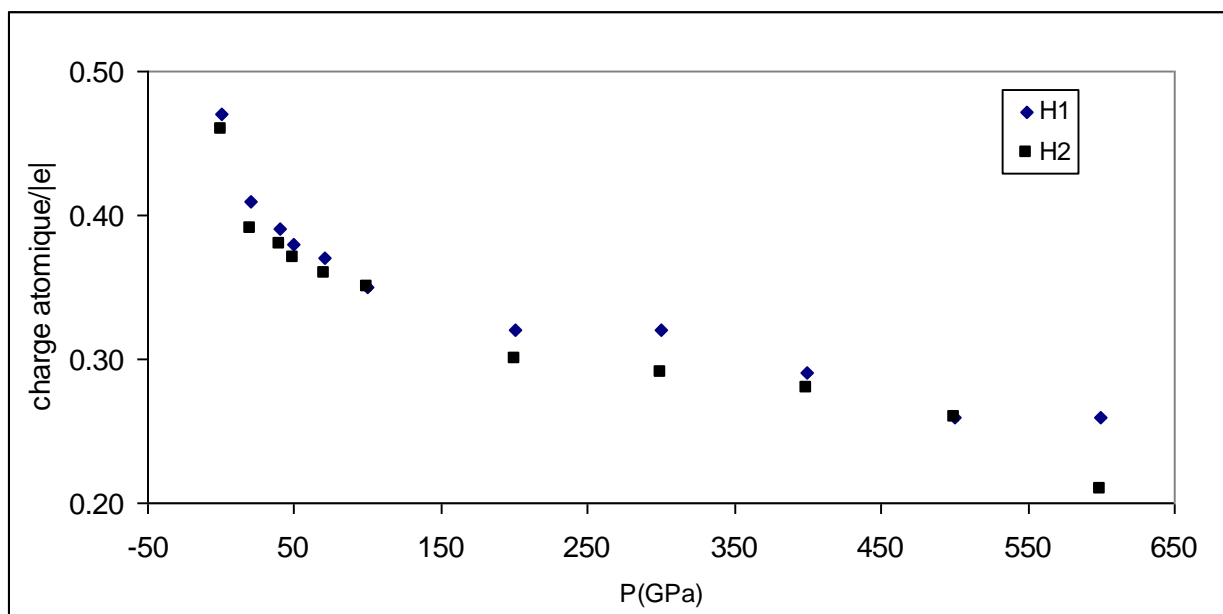


Figure III.19 Variation des charges Mulliken des atomes d'hydrogène de l'ion NH_4^+ en fonction de la pression

Cette redistribution de charges observée comme résultat de la compression du réseau indique une décroissance du caractère ionique et la croissance du caractère covalent.

Finalement, nous présentons dans la figure III.20, III. 21 et III. 22 les modifications des longueurs de liaison intra et intermoléculaires avec l'augmentation de la pression.

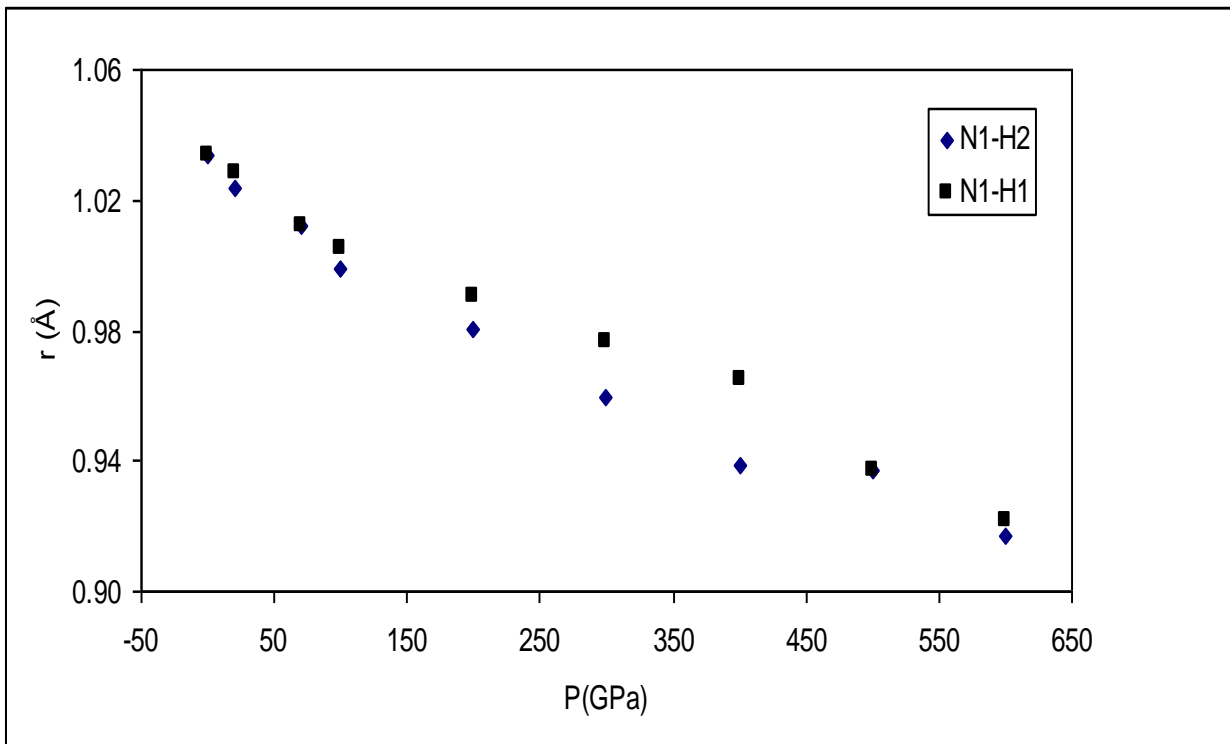


Figure III.20 longueur de liaison N-H en fonction de la pression

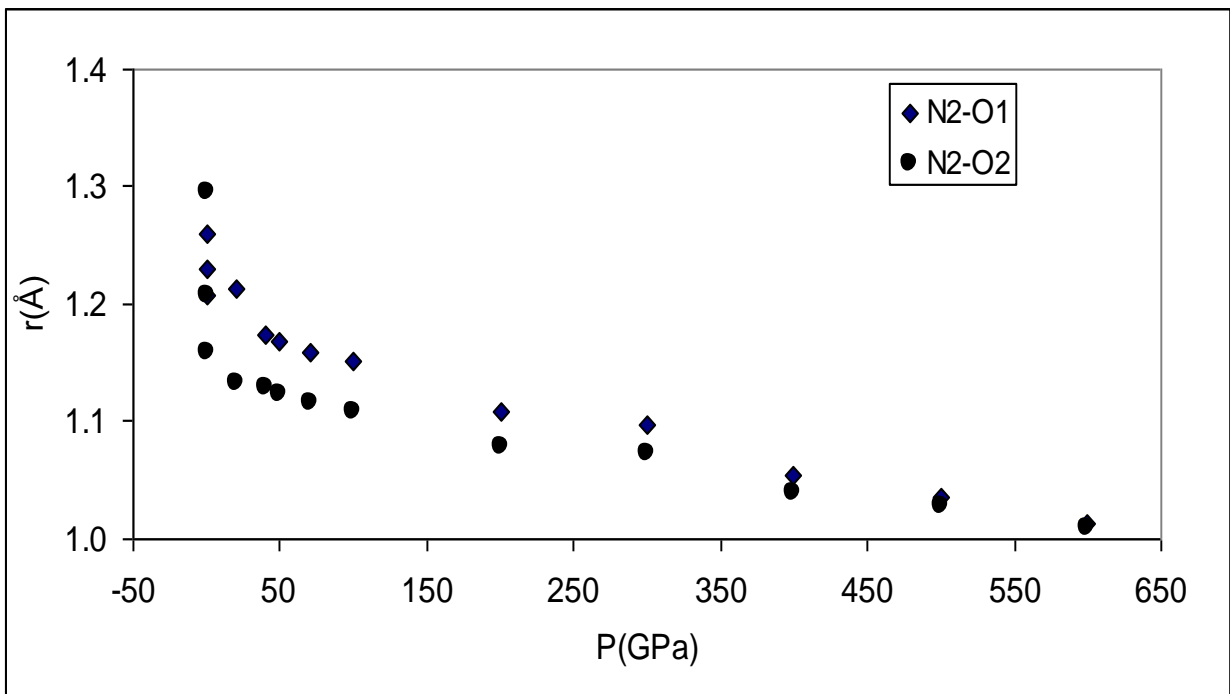


Figure III.21 Longueur de liaison N-O en fonction de la pression

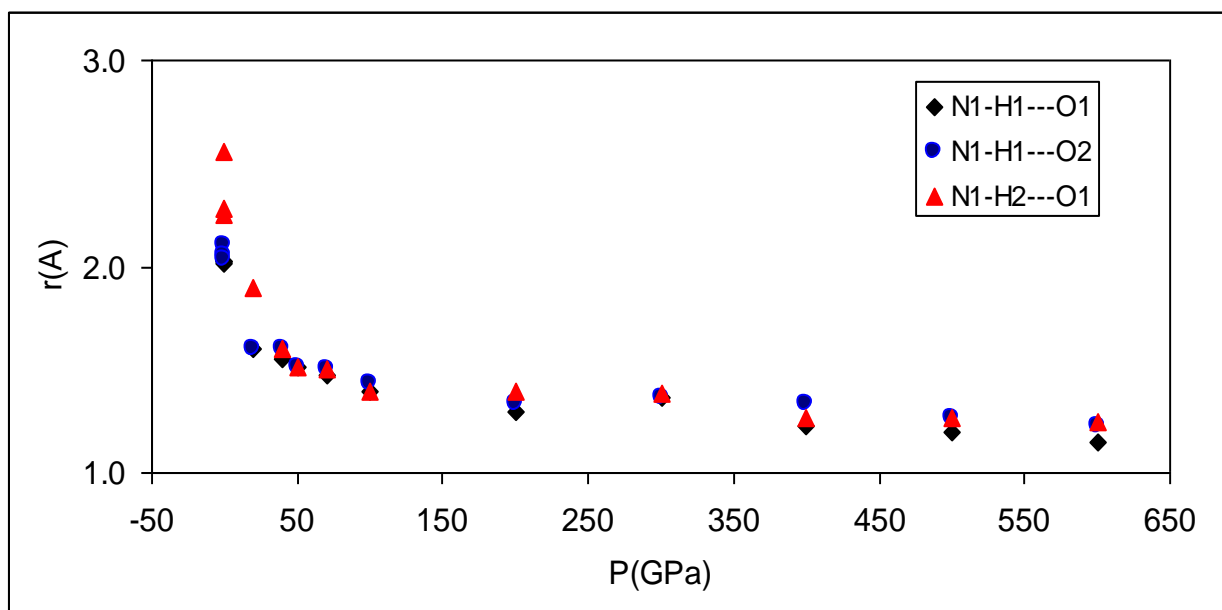


Figure III.22. Distance intermoléculaire en fonction de la pression

Dans le régime haute pression, la liaison O---H change pratiquement en une nouvelle liaison covalente O-H, cette modification est soutenue par les changements de distribution de charges et donc, la décroissance du caractère ionique du cristal.

III. 4. 3. Influence de la température sur la géométrie de NA, phase IV

Les prédictions des paramètres réseau peuvent être obtenues en considérant le mouvement moléculaire en fonction de la température. Pour cela, nous avons calculé dans l'ensemble NPT les différentes valeurs des paramètres réseau a, b et c et le volume en variant la température dans la gamme 255-300K et à pression atmosphérique. Les températures testées sont : 260, 270, 280, 290 et 300 K. Les résultats obtenus sont illustrés dans les figures III.23 et III.24.

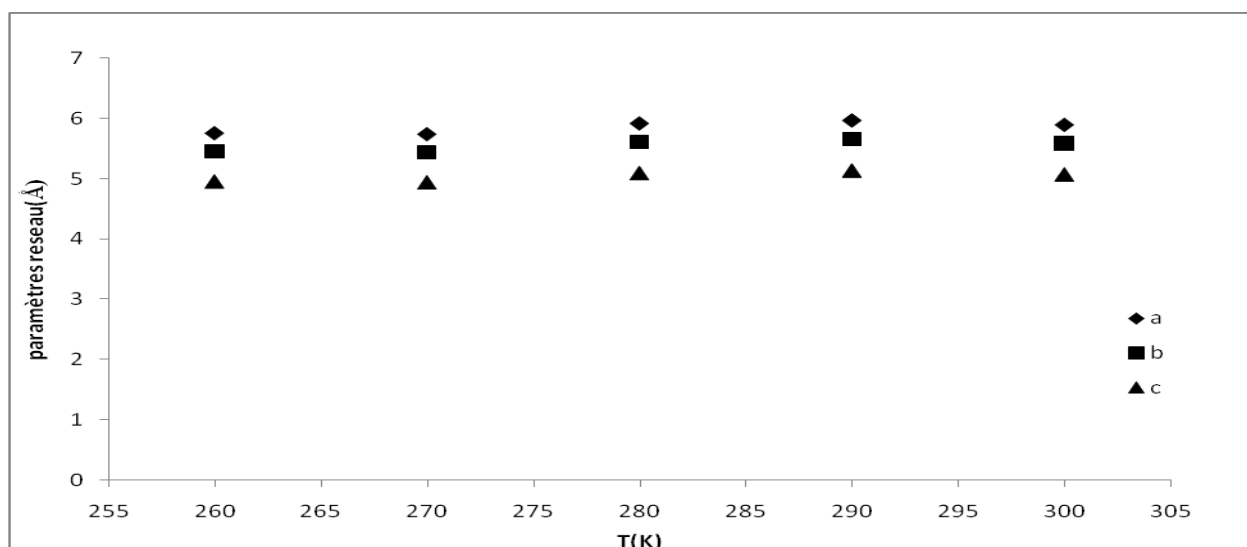


Figure III.23. Variation des paramètres réseau en fonction de la température

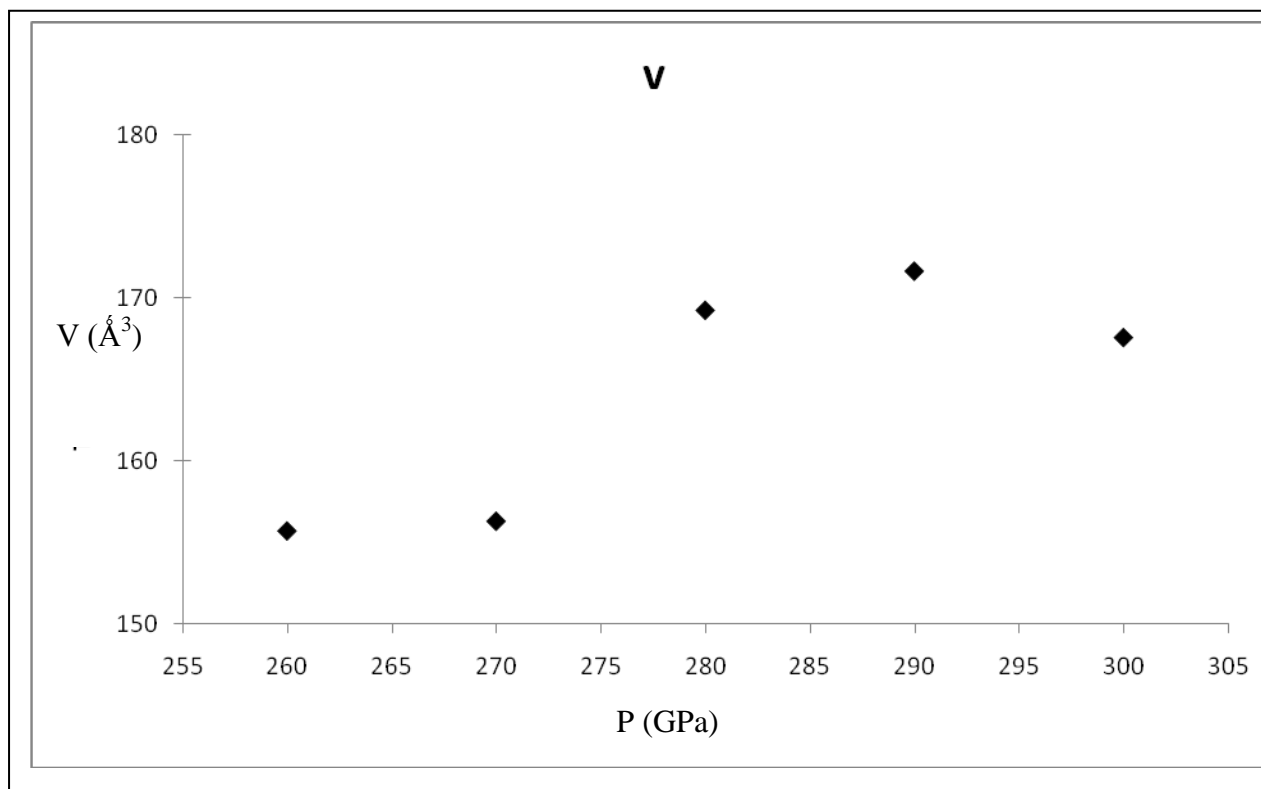


Figure III.24. Variation du volume de la maille en fonction de la température

Selon la figure III.23, les paramètres réseau : a , b et c restent constants en fonction de la température, cette variation n'affecte pas le désordre dans les mouvements de translation et de rotation de la maille. De même, la variation du volume dans la gamme de température [255-300K], figure III.24 est similaire à la variation du volume de la phase V dans la gamme de température correspondante [0 – 250] K [28]. On constate qu'au-delà de 270 K, le volume augmente et atteint un maximum à 290 K ($V = 171 \text{ \AA}^3$). Il semble que la maille subit une légère dilatation.

III.5. Propriétés optiques

Expérimentalement, les paramètres optiques accessibles sont : l'absorption $n(\omega)$, la réflexion $R(\omega)$ et leurs coefficients.

En théorie, la connaissance des deux paramètres optiques avec leurs parties réelle et imaginaire peut être déterminée par les équations III.1, III.2 et III.3, impliquant l'expression de la constante

diélectrique. En général, la propagation des ondes électromagnétiques à travers un matériau peut être décrite par l'indice de réfraction complexe, N .

$$N = n + ik \quad (\text{III.1})$$

Le coefficient d'absorption est donné par la relation :

$$n = 2K\omega/c \quad (\text{III.2})$$

Le coefficient d'absorption indique la fraction d'énergie perdue par l'onde, traversant un matériau. Pour les matériaux transparents N est purement réel [10].

Le coefficient de réflexion peut être obtenu par la relation suivante :

$$R = \left| \frac{1 - N}{1 + N} \right|^2 = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad (\text{III.3})$$

Cependant, pour mieux évaluer les propriétés optiques d'un matériau, il est commode d'évaluer la constante diélectrique complexe $\varepsilon(\omega)$ et la conductivité optique $\sigma(\omega)$, selon les formules suivante :

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + i \varepsilon_2 = N^2 \quad (\text{III.4})$$

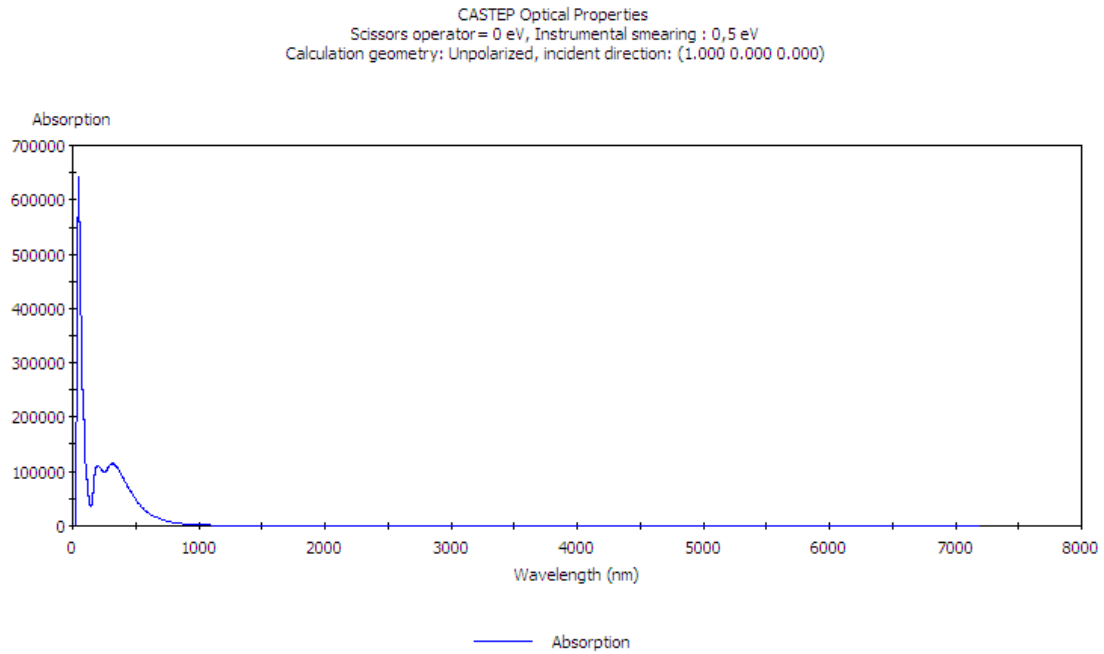
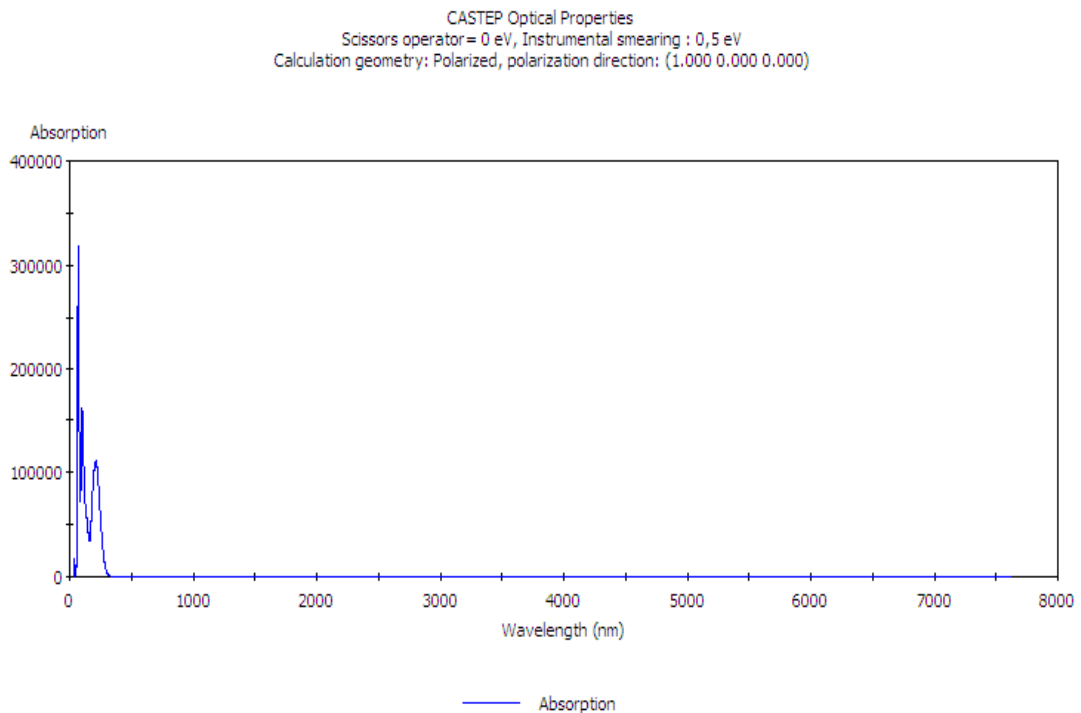
$$\text{Avec, } \varepsilon_1 = n^2 - k^2, \quad \varepsilon_2 = 2nk$$

$$\sigma(\omega) = \sigma_1 + \sigma_2 = -i \omega/2\pi (\varepsilon - 1) \quad (\text{III.5})$$

Mais en pratique, le processus est très compliqué, car il y a d'autres paramètres qui entrent en jeu tels que l'angle d'incidence des rayonnements, l'effet de la polarisation qui est pris en compte et la géométrie structurale de la molécule.

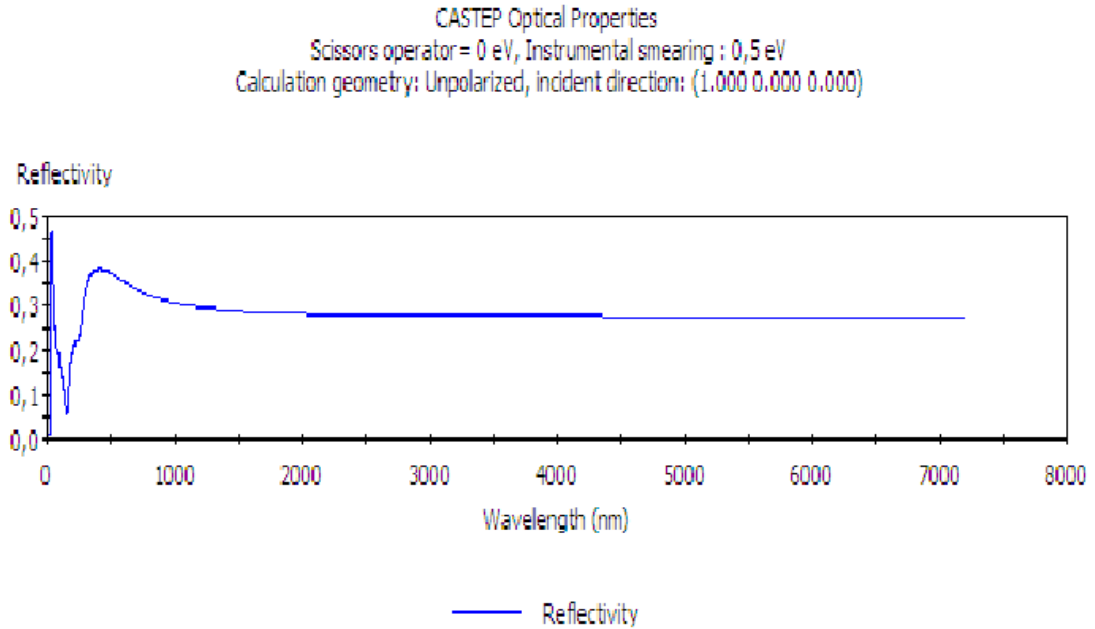
Nous avons calculé Les coefficients de réfraction, d'absorption et la constante diélectrique ainsi que la conductivité optique de la molécule NH_4NO_3 dans la gamme de pression troposphérique et stratosphérique (10^{-7} GPa – 10^{-4} GPa) pour une température $T = 270$ K. Afin d'obtenir une convergence rapide de ces paramètres nous avons utilisé la même valeur de troncature (énergie cut-off) et les mêmes points-k, choisis antérieurement dans nos calculs SCF (champ auto-cohérent). $E_{\text{cut-off}} = 550\text{eV}$ et pour les Points $-k$ (Monkhorst Pact): $2 \times 3 \times 2$

Les résultats obtenus sont représentés par les figures III.25, III.26, III.27, III.28.

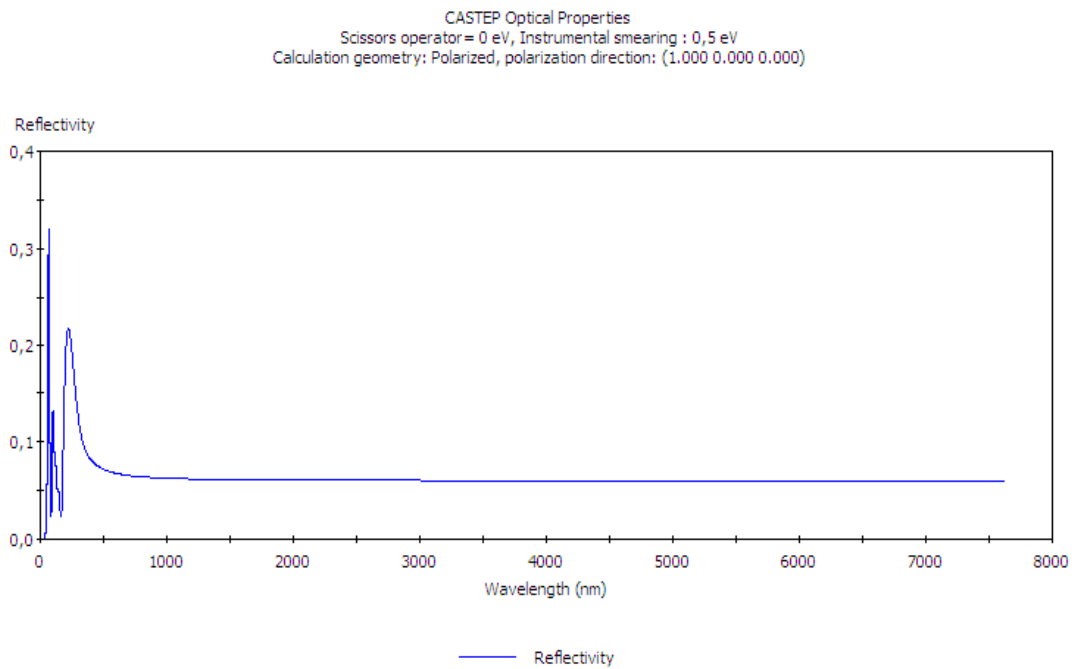
Absorption du spectre de la lumière par le Nitrate d'Ammonium **10^{-7} GPa** **10^{-4} GPa****Figure III.25. Paramètres optique de NA, phase IV (Absorption)**

Réflexion du spectre de la lumière par le Nitrate d'Ammonium

10^{-7} Gpa

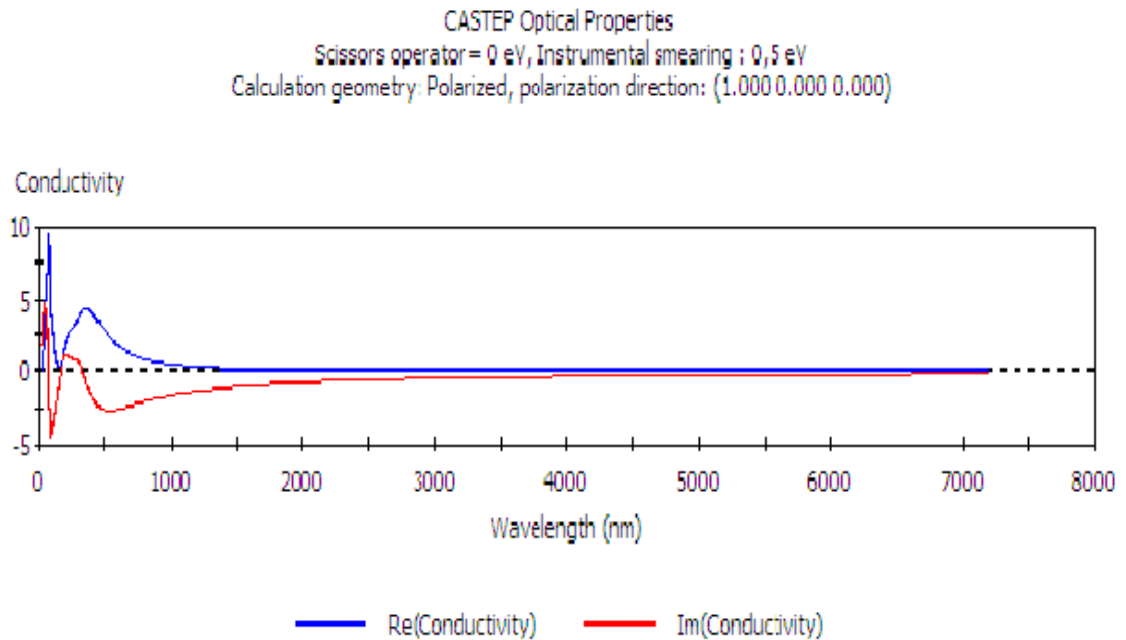
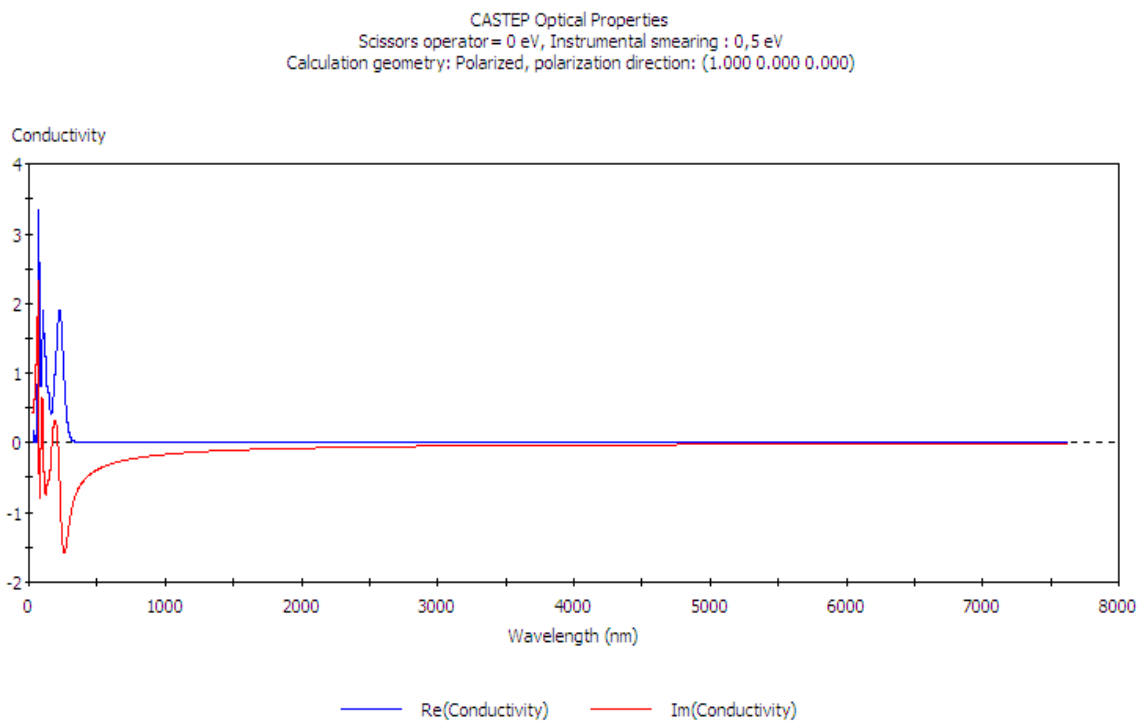


10^{-4} GPa

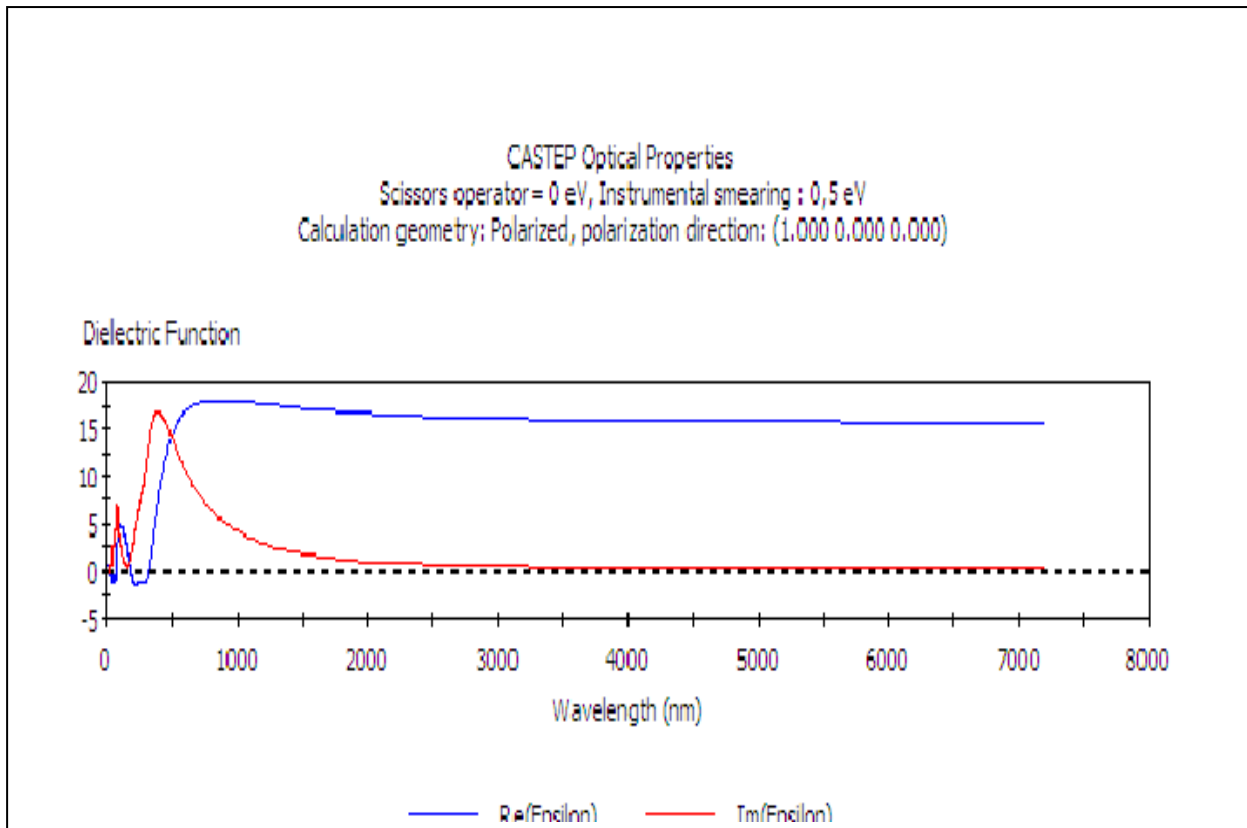
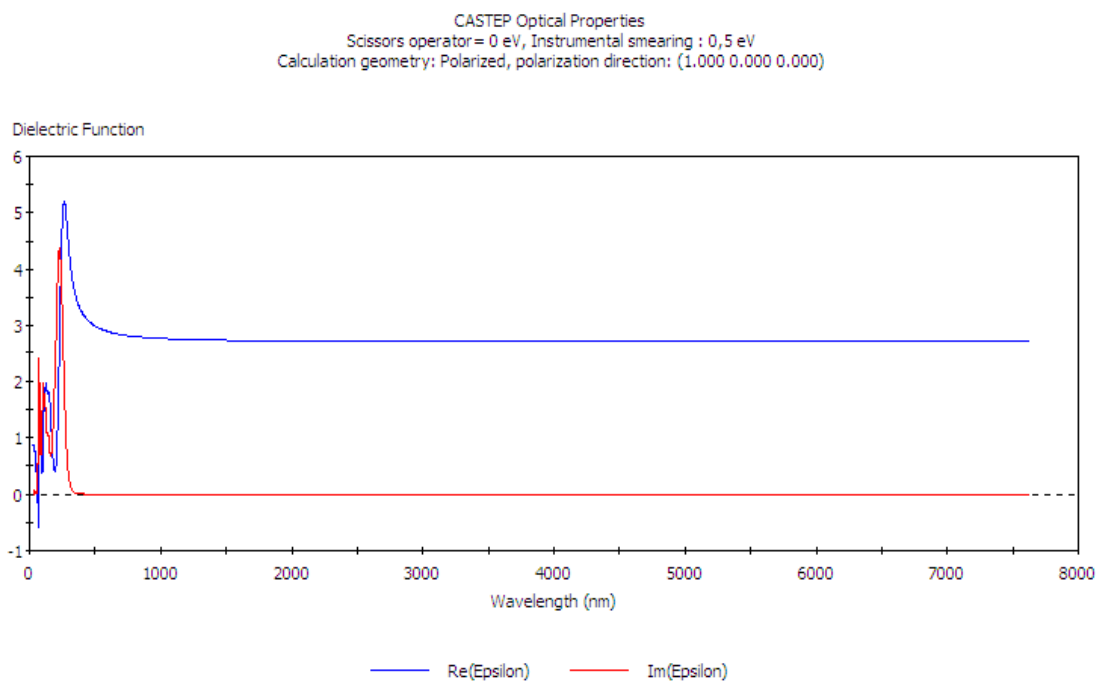


□

Figure III.26. Paramètres optique de NA, phase IV (Réflexion)

Conductivité optique du Nitrate d'Ammonium **10^{-7} GPa** **10^{-4} GPa****Figure III.27. Paramètres optique du Nitrate d'Ammonium, phase IV (conductivité)**

Fonction diélectrique

 10^{-7} GPa 10^{-4} GPa

**Figure III.28. Paramètres optique du Nitrate d'Ammonium, phase IV
 (Fonction diélectrique)**

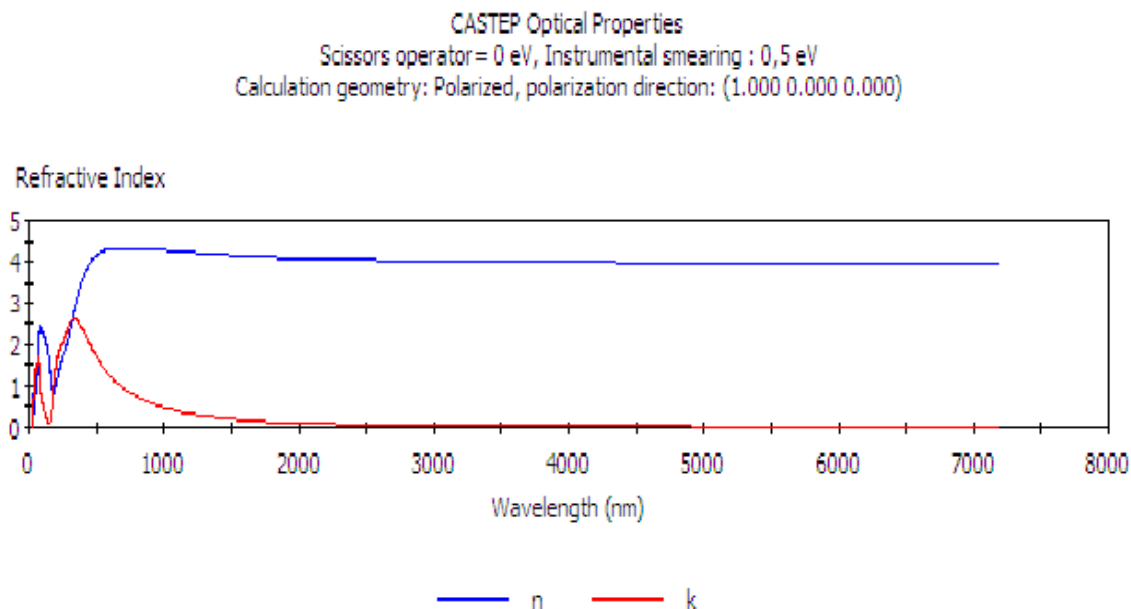
Index réfractif **10^{-7} GPa**

Figure III.29. Paramètres optique du Nitrate d'Ammonium, phase IV(index réfractif)

Le calcul des propriétés optique d'un aérosol nous renseigne sur l'interaction rayonnement-aérosol atmosphérique,

Pour le rayonnement, on distingue deux régions spectrales : la première, que nous appelons région de courtes longueurs d'ondes SW avec des longueurs d'ondes inférieures à $4\mu\text{m}$, la seconde, comprend les grandes longueurs d'ondes supérieures à $4\mu\text{m}$, notées LW (long wave).

Nous avons calculé les paramètres optiques, pour deux valeurs de pression, 10^{-7} GPa et 10^{-4} GPa qui correspondent respectivement à la pression considérée la limite de la couche troposphérique et stratosphérique.

On remarque dans la figure III 25, qu'il y a absorption, dans le spectre du visible et de l'ultra violet selon le spectre de la lumière [voir annexe A] ; La figure III.26 montre qu'il y a une réflexion minimum dans le spectre de SW, La conductivité optique de la molécule est représentée par la figure III.27, on voit qu'elle est maximale à $0,5\ \mu\text{m}$ et s'annule pour la suite de la gamme. Les graphes de la fonction diélectrique et de l'index réfractif sont représentés par la figure III.28 et III.29, respectivement, On remarque que ces deux paramètres sont purement réels car leurs parties imaginaires sont nulles, ceci implique à conclure que ce Crystal (NA) est traversé par les SW et LW, autrement dit qu'il a un caractère plutôt transparent [28].

III. 6. Conclusion

Les résultats présentés dans ce travail montrent que des données fiables concernant les propriétés électroniques, géométriques et dynamiques de NA peuvent être obtenues en combinant les calculs **ab initio** basés sur **la théorie de la densité fonctionnelle (DFT)** et **la dynamique moléculaire**.

On peut résumer les résultats majeurs de ce travail comme suit :

- Les éléments géométriques de NA phase V, IV et II sont bien reproduit par nos calculs et sont en bon accord avec la configuration structurale déterminé expérimentalement par les techniques de diffraction de neutron et de rayons-X;
- Des résultats acceptables sont aussi obtenus pour la phase III, à l'exception du paramètre réseau a , avec une déviation de 2,33% par rapport à l'expérience. Cette phase, est fortement affectée par la température, sachant que les fluctuations de celle-ci ne sont pas prises en considération dans les calculs ab initio. Un faible pourcentage d'humidité conduit à une transition directe de la phase IV à la phase II [34].
- Les résultats des calculs de la structure de bandes et l'analyse de la densité d'états, indiquent que NA dans ces différentes phases est un isolant électrique.
- Sous des pressions allant de 0 à 70 GPa, la phase IV de NA maintient sa symétrie orthorhombique mais en haute pression une phase de symétrie monoclinique est possible, L'augmentation de la pression affecte les propriétés électroniques du cristal, en changeant le caractère électrique isolant vers un caractère métallique
- La variation de température n'affecte pas le désordre de translation et de rotation du cristal de la phase IV.
- Le nitrate d'ammonium dans sa phase IV est un aérosol, nos résultats sur ses propriétés optiques montrent qu'il absorbe dans le visible et l'ultra violet, la réflexion est au minimum, ce qui vient appuyer les résultats expérimentaux, qui indiquent une faible contribution de cet aérosol au forçage radiatif négatif [16, 19, 26].

Conclusion générale

Nous avons étudié les propriétés physiques du cristal NH_4NO_3 qui est connu sous ses cinq phases, en particulier la phase IV qui représente l'aérosol atmosphérique, afin de mettre en évidence ses propriétés électroniques, géométriques et optiques par un calcul ab initio et dynamique moléculaire. L'étude ab initio est réalisée par **CRYSTAL06** pour la phase IV et **CASTEP** pour les phases V, III et II. Ces logiciels traitent les systèmes périodiques tridimensionnels, bidimensionnels et unidimensionnels ainsi que les molécules. En utilisant la théorie de la densité fonctionnelle avec les différentes approximations introduites. La méthode dynamique moléculaire, traitée par le logiciel **CASTEP**, nous a permis de simuler les comportements du matériau dans des conditions physiques déterminées telles que : la température et la pression. Nous avons mis en évidence les propriétés électroniques par calcul des densités d'état, de la structure de bande, du gap et des distances inter et intramoléculaires sous différentes pressions qui révèlent un changement du caractère isolant vers conducteur avec l'augmentation de la pression. Enfin, nous avons traité les propriétés optiques du cristal qui soutiennent la contribution de l'aérosol NH_4NO_3 au refroidissement de l'atmosphère.

Signalons que très peu d'études théoriques sont réalisées sur les aérosols atmosphériques et en particulier le Nitrate d'Ammonium. Nous pensons qu'il serait intéressant de généraliser cette étude sur l'ensemble des espèces présentes dans l'atmosphère, prise chacune individuellement et dans des mélanges. Toutefois, les différentes interactions physico-chimiques entre ces espèces très réactives et les facteurs géo-climatiques, doivent être pris en considération par les approches de modélisation et de simulation moléculaires à différentes échelles spatio-temporelles pour une meilleure quantification du forçage radiatif induit par les aérosols.

Bibliographies

Bibliographies

Bibliographies

- [1]- Andreae, M.O., Climatic effects of changing atmospheric aerosol levels. In: World Survey of Climatology, 16: Future Climates of the World, A. Henderson-Sellers (ed). Elsevier, Amsterdam, 341-392, 1995.
- [2]- Alexandre Tham, Isabelle Busset. Le nitrate d'ammonium. Section special / Master/ Chimie des procedes , Fevrier 2002.
- [3]- Ackerman, A.S., O.B. Toon, D.E. Stevens, A.J. Heymsfield, V. Ramanathan, et E.J. Welton, Reduction of tropical cloudiness by soot, *Science*, 288, 1042-1047, 2000.
- [4]- Alcantara-Ruiz F.J. and L. Alados-Arboledas, Langely calibration of sunphotometer at Sierra Nevada, Granada. Spain. *Optica pura y aplicada*. 37, N°3, 2004.
- [5]- Acker, J.G. & Bricker, O.P., The influence of pH on biotite dissolution and alteration kinetics at low temperature, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **56**, 3073-3092, 1992.
- [6]- Adrien Lauranceau-Moineau avec le support de l'ICARE _AEROSOLS_ 07/04/2007
- [7]- Allak, H. M.; Clark, S. J. "Valence-band offset of the lattice-matched β -FeSi₂(100)/Si(001) heterostructure", *Phys. Rev. B*, **63**, 033311 (2001).
- [8]- Alfe, D. "Ab initio molecular dynamics, a simple algorithm for charge extrapolation", (1999).
- [9] - Ackland, G.J.; Warren, M.C.; Clark, S. J. "Practical methods in ab initio lattice dynamics", *J. Phys.: Condens. Matter*, **9**, 7861-7872 (1997).
- [10]- Ambros-Drachl, C.; Majewski, J. A.; Vogl, P.; Leising, G. "First-principles studies of the structural and optical properties of crystalline poly(para-phenylene)", *Phys. Rev. B*, **51**, (1995).
- [11]- Andersen, H. C. "Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature", *J. Chem. Phys.*, **72**, 2384-2393 (1980).
- [12]- Arias, T.; Payne, M. C.; Joannopoulos, J. D. "Ab initio molecular dynamics: Analytically continued energy functionals and insights into iterative solutions", *Phys. Rev. Lett.*, **69**, (1992).
- [13]- Abuhassan, I. Slutsker, T. F. Eck, et C. Pietras: Analysis of the performance characteristics of the five-channel Microtops II Sun photometer for measuring aerosol optical thickness and precipitable water vapour. *J. Geophys. Res.*, 107, No. D13, 10.1029, 2002.
- [14]- Balkaudi. Y, Claquin.T, Guelle.w. La modélisation des aérosols dans l'atmosphère. Laboratoire des sciences et environnement. CEA.2007.
- [15]- Bellouin M. N., Estimation de l'effet direct des aérosols à partir de la modélisation et de la télédétection passive. Thèse de doctorat. Université des Sciences et Technologies de Lille, 2003.

Bibliographies

- [16]- Bellouin N., O. Boucher, M. Vesperini et D. Tanré, Estimating the direct aerosol radiative perturbation : Impact of ocean surface representation and aerosol non-sphericity. *Q. J. R. Meteorol. Soc.*, 130, 2217-2232, 2004
- [17]- Bergin M.H., S.E. Schwartz, R.N. Halthore, J.A. Ogren et D.L. Hlavka, Comparison of aerosol optical depth inferred from surface measurements with that determined by Sun photometry for cloud-free conditions at a continental U.S. site, *J. Geophys. Res.*, 105, 6807-6816, 2000.
- [18]- Bevis M., S. Businger, T.A. Herring, C. Rocken, R.A. Anthes, et R.H. Ware: GPS meteorology, Remote sensing of atmospheric water vapour using the Global Positioning System. *J. Geophys. Res.*, 97, 15787-15801, 1992.
- [19]- Bergstrom, R. W. et P. B. Russell, Estimation of aerosol direct radiative effects over the midlatitude North Atlantic from satellite and in situ measurements. *Geophys. Res. Lett.*, 26, 1999.
- [20]- Baroni, S.; de Gironcoli, S.; dal Corso, A.; Giannozzi, P. "Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory", *Rev. Mod. Phys.*, **73**, 515-562 (2001).
- [21]- Bellaïche, L.; Vanderbilt, D. "Virtual crystal approximation revisited: Application to dielectric and piezoelectric properties of perovskites", *Phys. Rev. B*, **61**, 7877-7782 (2000).
- [22]- Boucher, O. et D. Tanré: Estimation of the aerosol perturbation to the Earth's radiative budget over oceans using POLDER satellite aerosol retrievals. *Geophys. Res. Lett.*, 27, 1103- 1106, 2000.
- [23]- BERENDSEN, H. J. C., 1985, dans *Molecular Dynamics and Protein Structure*, édité par J. Hermans (Polycrystal Book Service, Western Springs), pp. 18-22.
- [24]- Chahine M. T.: The hydrological cycle and its influence on climate. *Nature*, 359, 373-380, Ichoku, C., R. Levy, Y. J. Kaufman, L. A. Remer, R-R. Li, V. J. Martins, B. N. Holben, N. 1992.
- [25]- Charlson, R.J., et J. Heintzenberg: *Aerosol forcing of climate*, John Wiley, New York, 1995.
- [26]- Cheng M.D., T.M. Nash and S.E. Kopetz: Retrieval of aerosol optical thickness by means of the least-mediansquares robust algorithm. *J. Aerosol Sci.*, 30, 805-817, 1999.
- [27]- C.Pisani (Ed), *Quantum-Mechanical Ab initio Calculation of the Properties of Crystalline Materials*, Lecture Notes in Chem; Vol.67, Springer- Verlag, Berlin 1996.
- [28]- CASTEP. User's manual (2005).
- [29] - Chiapello, I., Goloub, P., Tanré, D., Marchand, A., Herman, J. et O. Torres, Aerosol detection by TOMS and POLDER over oceanic regions. *J. Geophys. Res.*, 105, 7133-7142, 2000.
- [30]- Christopher, S. A., J. Chou, J. Zhang, X. Li, T. A. Berendes, et R. M Welch, Shortwave direct radiative forcing of biomass burning aerosols estimated using VIRS and CERES data. *Geophys. Res. Lett.*, 27, 2197-2200, 2000.

Bibliographies

- [31]- C. Kittel, physique de l'état solide, 5^{ème} édition, (Dunod Université, 1983)
- [32]- Christopher, S.A., et J. Zhang, Short wave aerosol radiative forcing from MODIS and CERES observations over the oceans, *Geophys. Res. Lett.*, 29, 1850, 10.1029, 2002.
- [33]- Cooke, W.F., C. Liousse, H. Cachier, and J. Feichter, Construction of a 1°x1° degree fossil fuel emission data set for carbonaceous aerosol and implementation and radiative impact in the ECHAM4 model, *J. Geophys. Res.*, 104, 22137-22162, 1999
- [34]- Dan C. Sorescu and Donald L. Thompson . Department of Chemistry, Oklahoma State University, Stillwater, Oklahoma 74078. Classical and Quantum Mechanical Studies of Crystalline Ammonium Nitrate. August 31, 2000; In Final Form: November 6, 2000.
- [35]- M.P. Allen, D.J. Tildesley, « Computer simulation of liquids », Oxford Science Publications, New York (1987)
- [36]- DL_POLY is a package of molecular simulation routines written by W. Smith and T. R. Forester, copyright The Council for the Central Laboratory of the Research Councils, Daresbury Laboratory at Daresbury, Nr. Warrington, 1996.
- [37]- Donald A. Mc QUARRIE et John D. SIMON, Chimie Physique: Approche Moléculaire, Ghania BOUCEKKING, Gilberte DOSSEH, et Allain MERMET, traducteurs (Dunod: Paris, 2000).
- [38]- E.vincent. These de doctorat_simulation numérique a l'échelle atomique de l'évolution microstructurale sous irradiation d'alliages ferritique. U. des sciences et technologies de Lille. 2006
- [39]- Foresman, J. B.; Frisch, A. In Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods; Gaussian Inc.: Pittsburgh, PA, 1996.
- [40]- Fabien Waquet. Laser, molécules et rayonnement atmosphérique. U. des sciences et technologies de Lille. 2005.
- [41]- Haralson R. J., S.E. Schwartz, J.M. Hales, R.D. Cess, J.A. Coakley, J.E. Hansen and D.J. Hofmann: Climate forcing by anthropogenic aerosol. *Sciences*, 255, 423-430, 1992.
- [42]- Hardwick, O. A., Derry, L. A., Vitousek, P. M., Huebert, B. J. et L. O. Hedin: Changing sources of nutrients during four million years of ecosystem development. *Nature*, 397, 491- 497, 1999.
- [43]- Hamilton, W. C.; Ibers, J. A. Hydrogen Bonding in Solids; Benjamin: New York, 1968.
- [44]- Ibrahim EL AOUADI. Estimation de la Quantité de Vapeur d'Eau Précipitable et uForçage Radiatif de l'Aérosol atmosphérique à partir de la Télédétection passive à Oujda (Maroc). 2005
- [45]- J. LINDERBERG et Y. ÖHRN, Propagators in Quantum Chemistry (Academic Press: New York, 1973).
- [46]- K.E. HYDE, *J. Chem. Ed.* 52, 87 (1975). "Methods for Obtaining Russell-Saunders Term Symbols from Electronic Configurations"

Bibliographies

- [47]- L.S. Cederbaum, in *Conical Intersections: Electronic Structure, Dynamics and* [37]- I.N. LEVINE, *Quantum Chemistry*, 5^eme édition (Prentice Hall: Upper Saddle River, New Jersey 07458, 2000).
- [48]- Marc BAA DEN (institut de biologie physico-chimique, Paris) CNRS UPR9080. *Dynamique Moléculaire in silico MAI 2003*
- [49]- Marc BAA DEN_ complément de cours_ outils pour étudier la structure et la dynamique des peptides et des protéines. 2003.
- [50]- Marilyne TOMBETTE, Thèse de doctorat de l'École nationale des ponts et chaussées. sciences et techniques de l'environnement. Décembre 2006
- [51]- MAYA MELLIEZ, Thèse de doctorat de l'École nationale des ponts et chaussées. Modélisation micro météorologique en milieu urbain, dispersion des polluants et prise en compte des effets radiatifs. Décembre 2006
- [52]- Poirier, J. P. *Introduction to the Physics of the Earth's Interior*; Cambridge University Press: Cambridge, U.K., 1991. *Spectroscopy, Advanced Series in Physical Chemistry 15* (World Scientific: London, 2004) pp. 3-40. "Born-Oppenheimer approximation and beyond"
- [53] a) PARR, R. G. et YANG, W., 1989, *Density Functional Theory of Atoms and Molecules* (Oxford University Press, New York); b) BECK, A. D., 1993, *J. Chem. Phys.*, 98, 5648.
- [54] PETER R. BUSECK* AND MIHA'LY PO' SFAI† *Airborne minerals and related aerosol particles: Effects on climate and the environment*, Departments of Geology and Chemistry Biochemistry, Arizona State University, March 1999.
- [55] R.Dovesi, V.R. Saunderson, Orlando, C.M. Zicovich-Wilson, F.Pascal, B. Civalleri, K.Doll. *CRISTAL06 0.0 User's manual*.
- [56] -S. HAMEL, P. DUFFY, M.E. CASIDA, et D.R. SALAHUB, *J. Electr. Spectr. and Related Phenomena* 123, 345 (2002). "Kohn-Sham Orbitals and Orbital Energies: Fictitious Constructs but Good Approximations All the Same"
- [57]- S. BOURAHLA, mémoire de Magister. Étude théorique de l'adsorption de l'acétylène C₂H₂ sur la surface de MgO(001).
- [58]- Shindell, Greg Faluregi. *Climate reponse to regional radiative forcing during the twentieth century*. *Nature Geosciences*, 2009. *Science daily* (April, 2009)(NASA).
- [59]- Y. Wang, T.F. George, D.M. Lindsay, and A.C. Beri, *J. Chem. Phys.* 86, 3493 (1987). "The Hückel model for small metal clusters. I. Geometry, stability, and relationship to graph theory"

Bibliographies

[60]- Rapport d'expertise collective, Avis de l'Afsset. Pollution par les particules dans l'air ambiant. Synthèse des éléments sanitaires en vue d'un appui à l'élaboration de seuils d'information et d'alerte du public pour les particules dans l'air ambiant. Mars 2009.