



Soutenance de thèse

Vendredi 20 octobre à 10h00



Salle des thèse, Bâtiment Science 3, Campus 2

Simulation de fluorure et d'hydroxyde dans des agrégats d'eau :
Vers la dynamique sur état excité en solution.

Clément DUBOSQ

Nous étudions la dynamique d'anions hydroxyde et fluorure micro-solvatés dans un agrégat d'eau après photo-excitation. Du fait du coût numérique important des calculs *ab-initio* et de la faible transférabilité des potentiels modèles de la littérature, nous avons développé un nouveau modèle transférable permettant de décrire l'interaction d'un soluté quelconque avec une molécule d'eau. Nous avons également effectué une étude des propriétés statiques de $F^-(H_2O)_{n=1-7}$ et $OH^-(H_2O)_{n=1-7}$ qui sert de référence pour la paramétrisation du modèle et fournit une base à l'interprétation des calculs de dynamique. De cette étude, nous avons déduit le nombre de molécules d'eau nécessaires pour stabiliser le premier état excité de F^- et OH^- . Nous avons aussi déterminé l'impact de la base sur la description des états excités. Enfin, nous avons mis en évidence un motif géométrique favorable à la recombinaison géminée. L'étude de trajectoires sur le premier état singulet excité pour $F^-(H_2O)_{3,5}$ et $OH^-(H_2O)_{3,5}$ montre des différences de comportement entre le fluorure et l'hydroxyde. Pour F^- , l'électron est très diffus et se transfère en une centaine de femtosecondes à l'eau. Dans le cas de OH^- , à cause du dipôle du radical OH qui maintient l'électron, le transfert de charge ne s'effectue que lorsque le radical OH tourne vers l'agrégat d'eau. Cette différence de comportement entre OH^- et F^- offre une piste pour la compréhension du phénomène de recombinaison géminée rapide observé pour OH^- . Nous avons également étudié le spectre d'énergie de détachement vertical de l'électron pour des agrégats d'eau négativement chargés qui constituent l'un des produits finaux de la dynamique des anions photo-excités. Ces résultats ont été discutés et comparés à l'expérience. Nous avons ainsi pu faire correspondre des structures géométriques aux pics des spectres mesurés expérimentalement. Nous discutons aussi du rôle de l'énergie interne des agrégats sur l'allure des spectres via son impact sur l'évaporation de molécules d'eau.

