
Théorie de la fonctionnelle de la densité classique et ses applications à la chimie

Daniel Borgis^{*†1}, G Jeanmairet^{‡1}, M Levesque^{§1}, V. Sergiievkyi^{¶1}, and L. Stojanovic^{||1}

¹Pôle de Physicochimie Théorique (PPT) – École normale supérieure [ENS] - Paris – Ecole Normale Supérieure, 24 rue Lhomond, 75231 Paris Cedex, France

Résumé

Après une brève introduction sur la théorie de la fonctionnelle de la densité classique, nous présentons l'application de cette théorie au problème de la solvatation moléculaire. Les propriétés de solvatation d'une molécule dans un solvant donné, chacun décrit par un champ de force moléculaire, peuvent être obtenues par minimisation d'une fonctionnelle d'énergie libre dépendant de la densité de position et d'orientation des molécules de solvant. Cette procédure fournit, au minimum, la densité d'équilibre tridimensionnelle du solvant ainsi que l'énergie libre de solvatation du soluté. Elle est bien plus efficace que des simulations de dynamique moléculaires couplées à des méthodes d'intégration thermodynamique. Nous montrons qu'elle est pertinente et précise pour des solvants polaires tels que l'acétonitrile et elle permet d'aborder des problèmes de réactivité en solution.

Pour l'eau, bien que correcte pour des solutés neutres ou modérément polaires, elle tend à sous-estimer la structure tétraédrique autour des sites donnant lieu à des liaisons hydrogène. Cela peut être corrigé en introduisant des corrections à trois corps de type "Stillinger-Weber" qui rétablissent la bonne structure tétraédrique et une énergétique correcte. Il faut aussi que le diagramme de phase, en particulier la transition liquide-gaz, soit correctement décrit.

Cette approche est illustrée dans le cas de l'hydratation de molécules hydrophobes, de molécules organiques, de surfaces d'argile, ou de molécules biologiques

R. Ramirez, R. Gebauer, M. Mareschal, and D. Borgis, *Phys. Rev. E*, 66, 031206 (2002).

R. Ramirez and D. Borgis, *J. Phys. Chem B* 109, 6754 (2005).

D. Borgis, L. Gendre, and Rosa Ramirez, *J. Phys. Chem. B* 116, 2504 (2012)

G. Jeanmairet, M. Levesque, R. Vuilleumier, and D. Borgis, *J. Phys. Chem. Lett.* 4, 619 (2013); *J. Chem. Phys.* 139, 154101 (2013).

*Intervenant

†Auteur correspondant:

‡Auteur correspondant:

§Auteur correspondant:

¶Auteur correspondant:

||Auteur correspondant:

V. Sergiievskiy, G. Jeanmairet, M. Levesque, and D. Borgis, *J. Phys. Chem. Lett.* 5, 1935 (2014).

Mots-Clés: Théorie de la fonctionnelle de la densité classique