

NNT : AAAASACLYXXX (*numéro à préciser lors du second dépôt*)

THESE DE DOCTORAT  
DE  
L'UNIVERSITE PARIS-SACLAY  
PREPAREE A  
L'UNIVERSITE VERSAILLES SAINT-QUENTIN EN YVELINES

ECOLE DOCTORALE N°573

Interfaces : approches interdisciplinaires / fondements, applications et innovation

Spécialité de doctorat : chimie

Par

**Mlle Lu Ding**

Théorie de la Fonctionnelle de la Densité Moléculaire  
Sous l'Approximation du Fluide de Référence Homogène

**Thèse présentée et soutenue à la Maison de la Simulation, Saclay ; le 27 février 2017 :**

**Composition du Jury :**

M. LUC BELLONI	CEA Saclay	Directeur de these
M. Rodolphe VUILLEUMIER	Université Pierre et Marie Curie	Rapporteur
M. Olivier BERNARD	CNRS	Rapporteur
M. Bernard ROUSSEAU	CNRS	Examineur
Mme Rosa RAMIREZ	Université d'Evry-Val-d'Essonne	Examinatrice
M. Daniel BORGIS	CNRS	Directeur de thèse
M. Maximilien LEVESQUE	CNRS	Co-directeur de thèse

**Titre :** Théorie de la fonctionnelle de la densité moléculaire sous l'approximation du fluide de référence homogène

**Mots clés :** Théorie de la fonctionnelle de la densité classique, solvation, hypernetted-chain, équations intégrales

**Résumé :** Les propriétés de solvation jouent un rôle important dans les problèmes chimiques et biochimiques. La théorie fonctionnelle de la densité moléculaire (MDFT) est l'une des méthodes frontières pour évaluer ces propriétés, dans laquelle une fonction d'énergie libre de solvation est minimisée pour un soluté arbitraire dans une boîte de solvant cubique périodique. Dans cette thèse, nous travaillons sur l'évaluation du terme d'excès de la fonctionnelle d'énergie libre sous l'approximation du fluide de référence homogène (HRF), équivalent à l'approximation de la chaîne hypernettée (HNC) dans la théorie des équations intégrales. Deux algorithmes sont proposés: le premier est une extension d'un

algorithme précédent, qui permet de traiter le cas d'un solvant moléculaire à trois dimensions (en fonction de trois angles d'Euler) au lieu d'un solvant linéaire (selon deux angles); L'autre est un nouvel algorithme qui intègre le traitement de la convolution angulaire de l'équation Ornstein-Zernike (OZ) moléculaire dans MDFT, et en fait développe la densité du solvant et le gradient fonctionnel en harmoniques sphériques généralisées (GSHs). On montre que le nouvel algorithme est beaucoup plus rapide que le précédent. Les deux algorithmes sont appropriés pour des solutés arbitraires tridimensionnel dans l'eau liquide, et pour prédire l'énergie libre et la structure de solvation d'ions et de molécules.

**Title :** Molecular Density Functional Theory under homogeneous reference fluid approximation

**Keywords :** Classical density functional theory, solvation, hypernetted-chain, integral equations

**Abstract :** Solvation properties play an important role in chemical and bio-chemical issues. The molecular density functional theory (MDFT) is one of the frontier numerical methods to evaluate these properties, in which the solvation free energy functional is minimized for an arbitrary solute in a periodic cubic solvent box. In this thesis, we work on the evaluation of the excess term of the free energy functional under the homogeneous reference fluid (HRF) approximation, which is equivalent to hypernetted-chain (HNC) approximation in integral equation theory. Two algorithms are proposed: the first one is an extension of a previously implemented

algorithm, which makes it possible to handle full 3D molecular solvent (depending on three Euler angles) instead of linear solvent (depending on two angles); the other one is a new algorithm that integrates the molecular Ornstein-Zernike (OZ) equation treatment of angular convolution into MDFT, which in fact expands the solvent density and the functional gradient on generalized spherical harmonics (GSHs). It is shown that the new algorithm is much more rapid than the previous one. Both algorithms are suitable for arbitrary three-dimensional solute in liquid water, and are able to predict the solvation free energy and structure of ions and molecules.