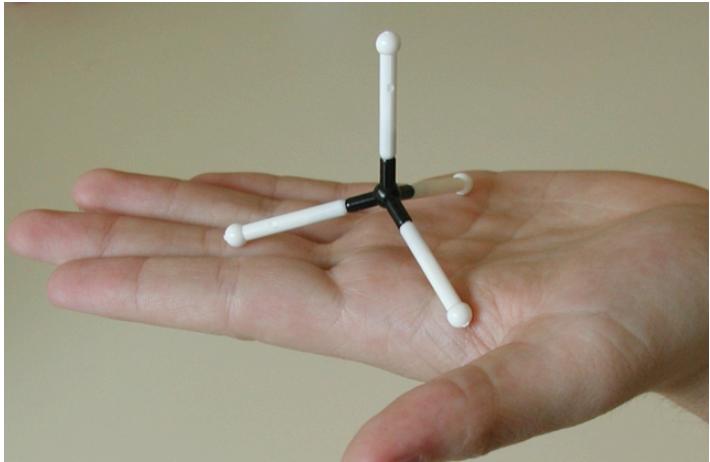

La modélisation atomique : un outil fiable et accessible pour interpréter et prédire les propriétés physico-chimiques

Plan

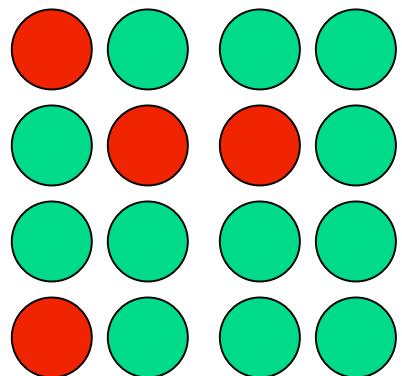
1. Introduction
2. Modèles « traditionnels »
3. Modèles d'ions polarisables
4. La dynamique moléculaire en pratique
5. Obtention de grandeurs thermo & structure
6. Obtention de grandeurs dynamiques, spectro
7. Vers l'électrochimie
8. Le futur

Introduction

Qu'est-ce qu'un modèle ?



Géométrie
Beaucoup de physique
(inconsciente)
Qualitatif

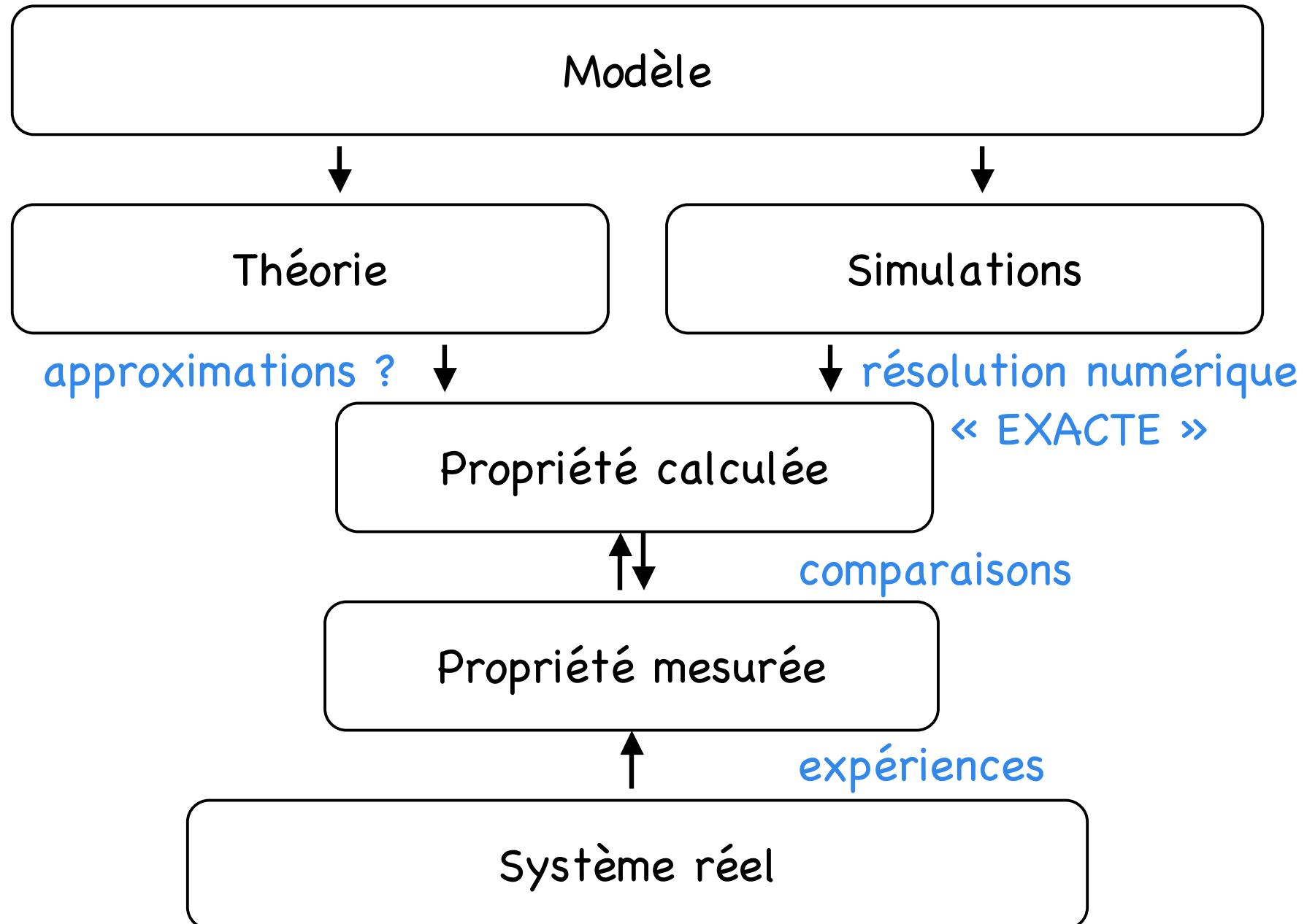


Peu de physique
Quantitatif

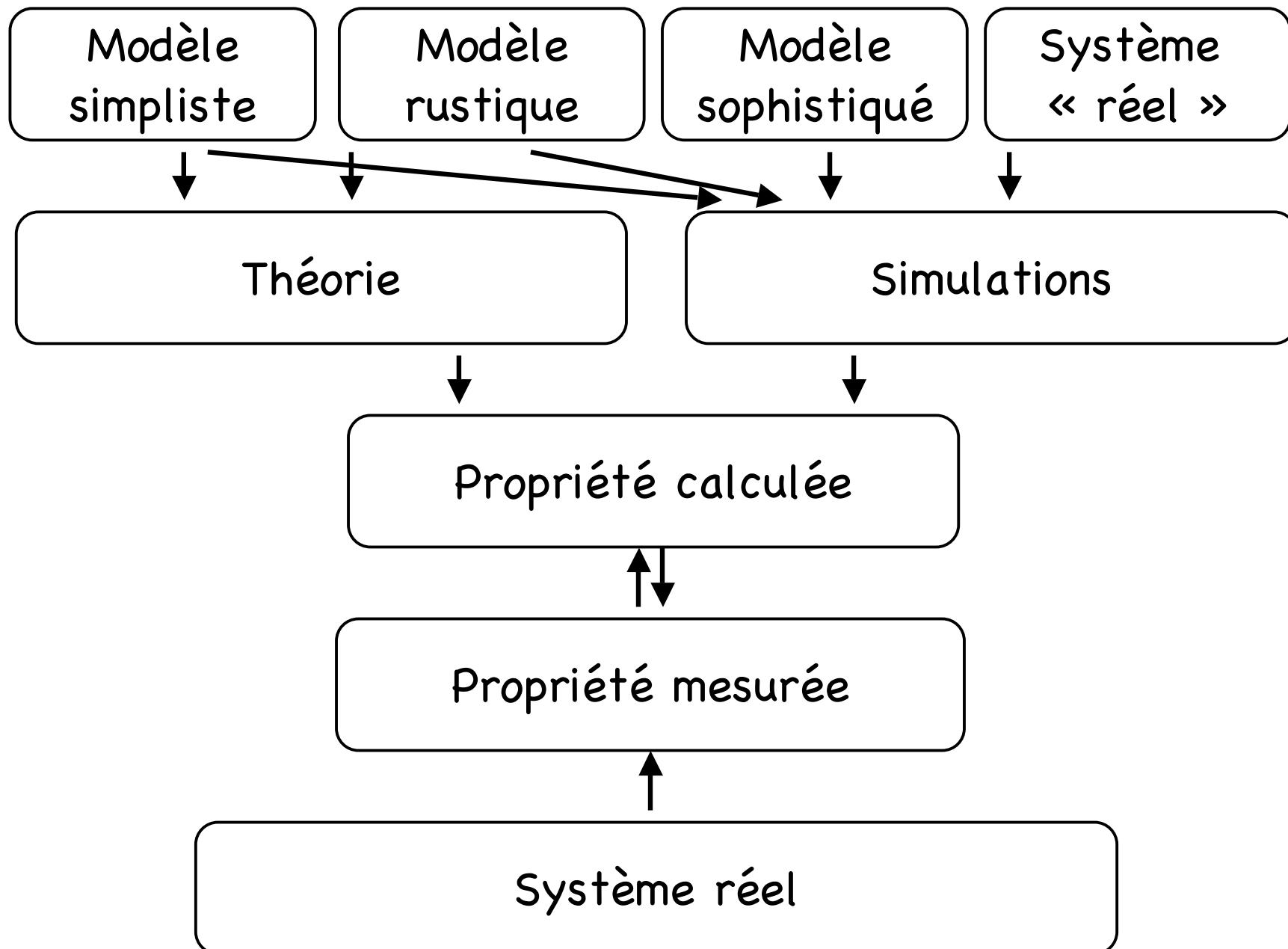
$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

Presque toute la physique
Quantitatif
Equations plus ou moins lourdes

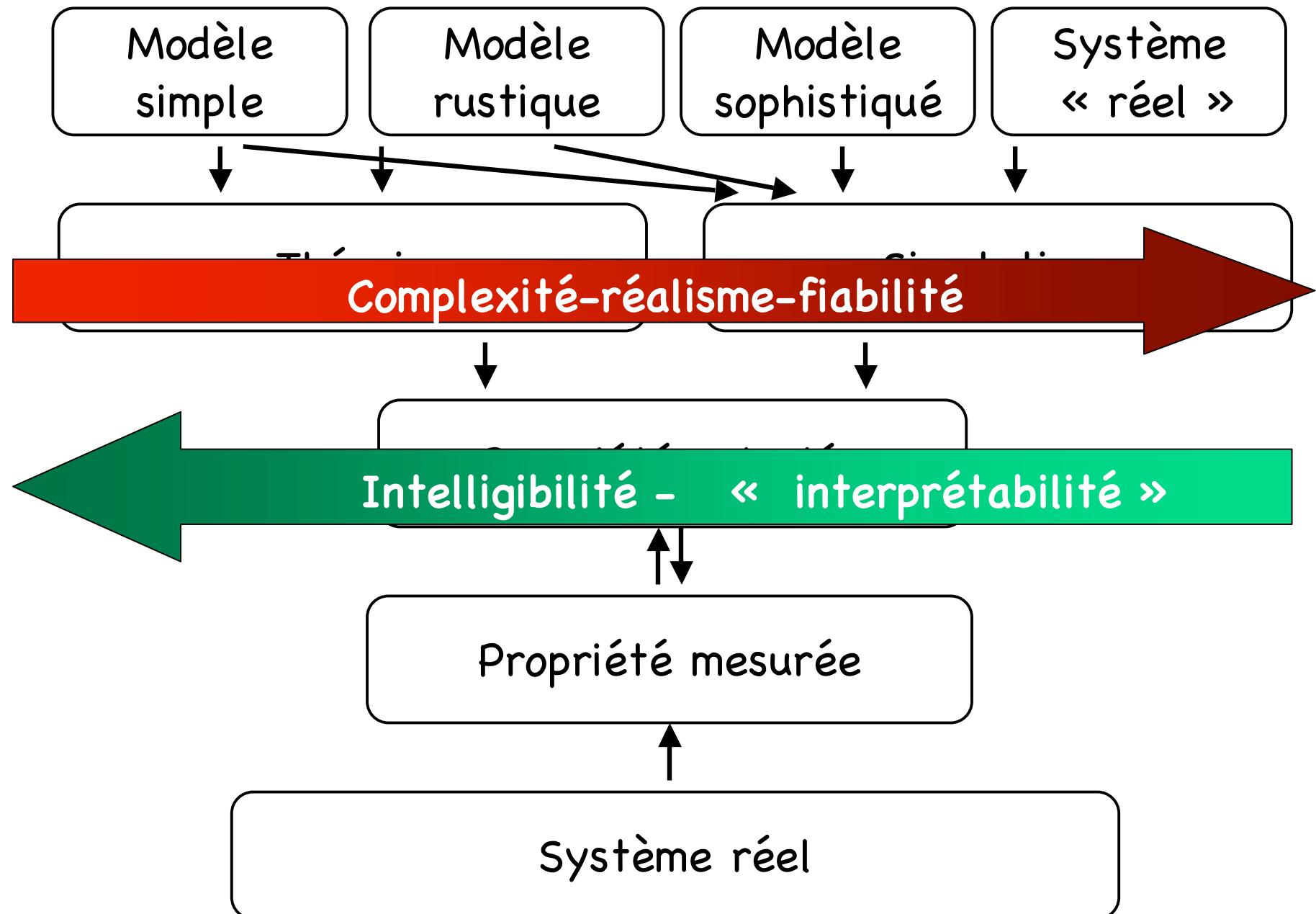
Modèle-théorie-simulations-expérience



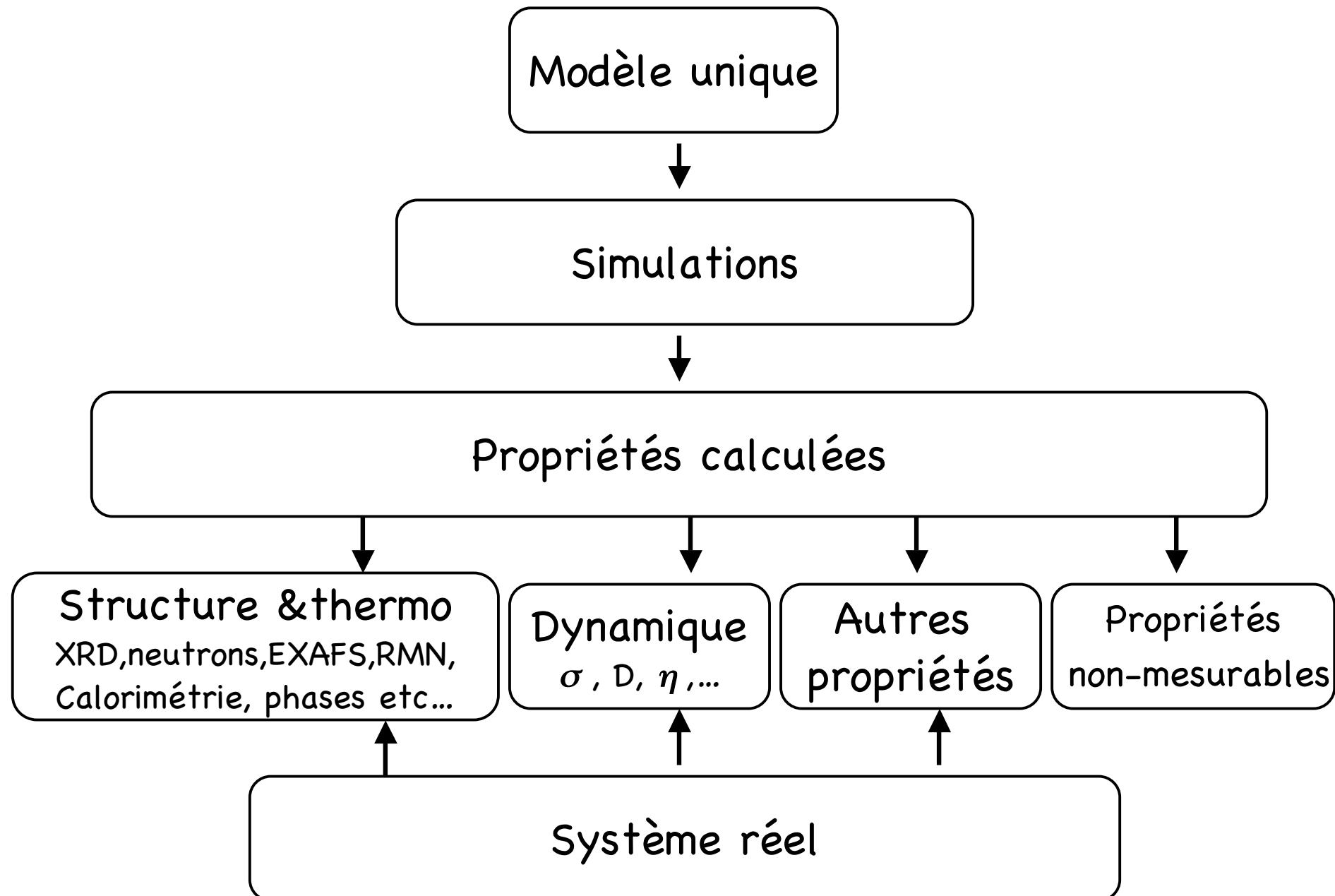
Modèles-théorie-simulations-expérience



Modèles-théorie-simulations-expérience



Modèle-théorie-simulations-expériences



■ Modèles-théorie-simulations-expériences

- La simulation et l'étude théorique d'un même modèle permet de valider la théorie
- La comparaison expériences-modèle permet de valider le modèle. Une unique expérience n'invalide pas un modèle
Une expérience exigeante peut suffire à valider.
- La reproduction des expériences désirées impose la complexité du modèle
- Un modèle validé permet de suppléer les expériences

Qu'est-ce qu'une simulation moléculaire ?

Définition selon la physique statistique :

La simulation est l'exploration de l'espace des phases pour calculer la fonction de partition du système.

$$H(q_i, p_i) \quad Z = \frac{e^{-\beta H}}{\int e^{-\beta H} dq dp} \quad U = \int H e^{-\beta H} dq dp$$
$$F = -kT \ln Z$$

Deux méthodes d'exploration :

Monte-Carlo (exploration stochastique)	Dynamique moléculaire (exploration chronologique)
---	--

Définition selon le « bon sens » :

Obtenir le *film* de l'évolution du système et en tirer les grandeurs qui nous intéressent. -> Dynamique moléculaire

Qu'est-ce qu'une simulation moléculaire ?

Exemple :
dynamique
moléculaire de
LiF à 1123 K

Films disponible sur le site :
<http://www.li2c.upmc.fr/-Videos->

Mais d'où sort l'hamiltonien $H(q_i, p_i)$?

$H(q_i, p_i)$ = énergie cinétique + énergie potentielle

$$H(q_i, p_i) = E_c(p_i) + V(q_i)$$

Mais d'où sort le potentiel $V(q_i)$?

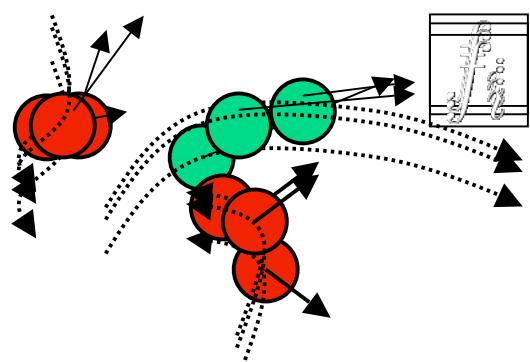
C'est le modèle !

Comment exploiter le modèle ?

Formulation newtonnienne :

$$f_i = -\frac{\partial V(q_i)}{\partial q_i} = \dot{p}_i = m_i \frac{d^2 q_i}{dt^2}$$

Idée : développement limité et intégration itérative



Ordre 7 : Runge-Kutta

Ordre 4-5 : Gear

Ordre 2 : Verlet

$$q_i(t + \delta t) = 2q_i(t) - q_i(t - \delta t) + \frac{f_i(t)}{m_i} \delta t^2$$

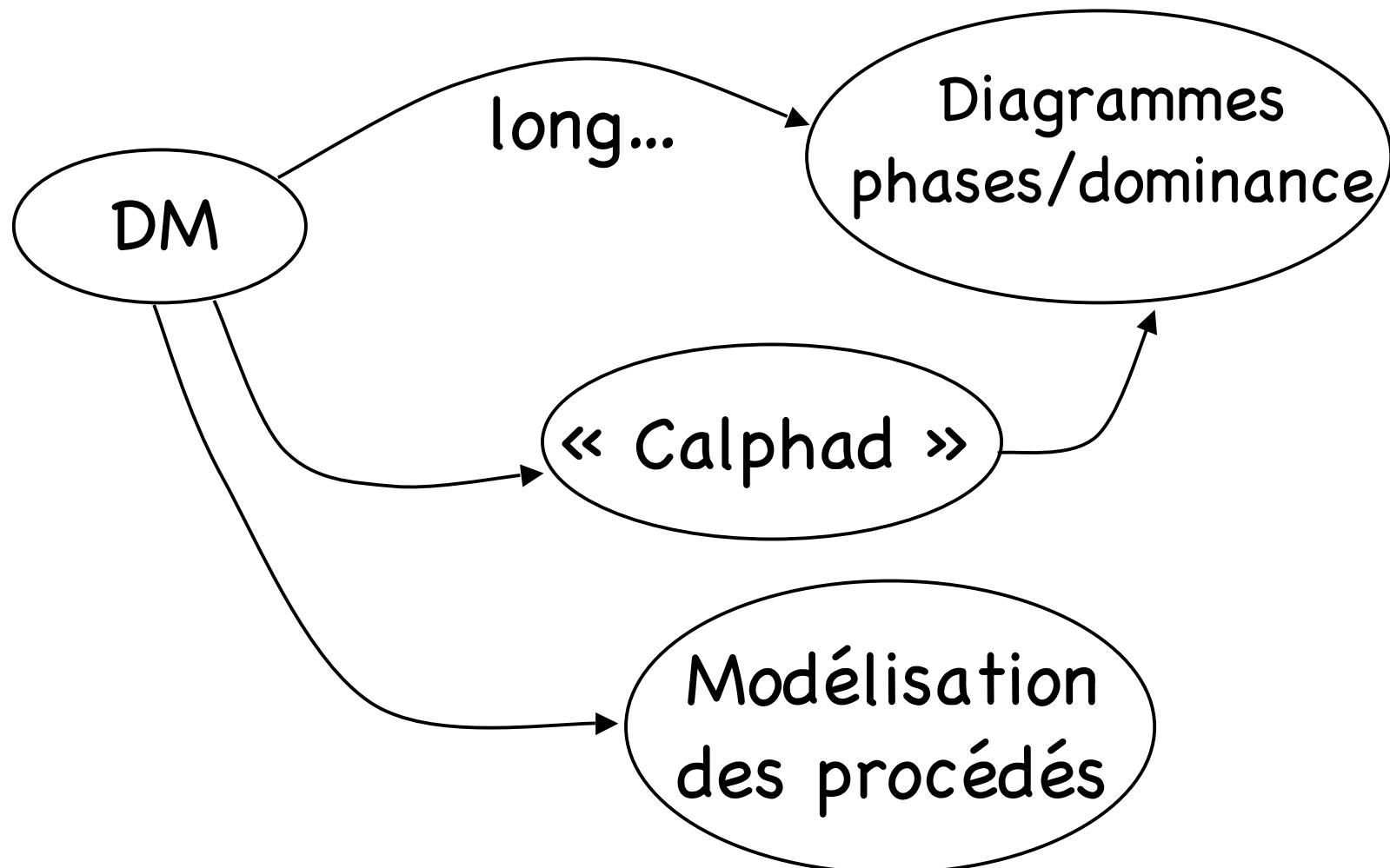
Utilisé dès 60's, justifié rigoureusement > 1990 (Tuckerman)

■ Le principe de la simulation

- Tout le modèle est contenu dans le potentiel $V(q_i)$
- La résolution itérative des équations de Newton par l'algorithme de Verlet permet d'obtenir les trajectoires
- A partir des positions et vitesses, la physique statistique permet de calculer les propriétés du modèle
- Pour que les propriétés soient exactement celles du modèle, il faut de bonnes statistiques (trajectoires « assez longues »)

L'apport de la dynamique moléculaire (DM)

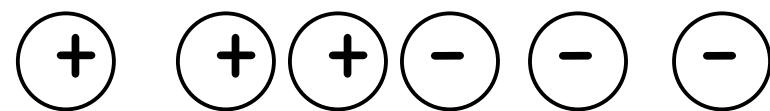
... aux autres simulations



Les modèles « traditionnels »

Les ions atomiques simples

Interaction coulombienne :



$$V = \frac{z_i z_j e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}$$

Répulsion de Pauli : $V = B_{ij} e^{-a_{ij} r_{ij}}$

Dispersion : $V = - \left[\frac{C_6^{ij}}{r_{ij}^6} + \frac{C_{12}^{ij}}{r_{ij}^{12}} \right]$

1^{er} modèles d'halogénures alcalins : Tosi & Fumi 1964

1^{ère} simulations de chlorures fondus :

Turq & Lantelme 1982

Les ions polyatomiques

Très rares tentatives à hautes températures !

Nitrates :

Lynden-Bell, Ferrario et al. 1982

Hanna & Turq 1995

Depuis 2000: ruée sur les RTIL !

Padua, Voth, Balasubramanian

Problème : il n'y a pas deux modèles comparables.

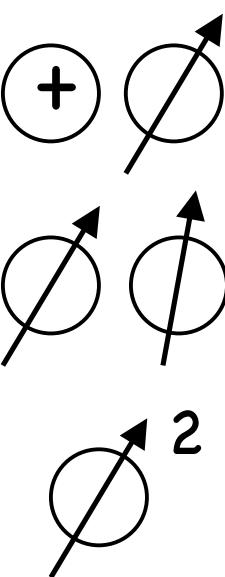
■ Limites des modèles à charges rigides

- Potentiels de paires : pas d'effets collectifs.
- Paramètres non-transférables
- Plages de validité (en T, en composition, en P) restreintes
- Mélanges impossibles
- Précis pour certaines propriétés mais désastreux pour d'autres...

Les modèles polarisables
(P.A. Madden, depuis ~1989)

Modèles polarisables (Cl^- , F^- , O^{2-})

charge q^i +  charge q^i et dipôle μ^i

$$V_{\text{polarisation}} =$$


$$T_{ij}^\alpha = \nabla_\alpha \frac{1}{r^{ij}} \quad T_{ij}^{\alpha\beta} = \nabla_\alpha \nabla_\beta \frac{1}{r^{ij}} \quad \alpha, \beta \equiv x, y, z$$

α^i : polarisabilité dipôle $\mu^i = \alpha^i E$ champ

Modèles polarisables (Cl^- , F^- , O^{2-})

charge q^i +  charge q^i et dipôle μ^i

$$V_{\text{polarisation}} = \sum_{ij} \left(q^i \mu_\alpha^j g_D^{ij}(r^{ij}) - q^j \mu_\alpha^i g_D^{ij}(r^{ij}) \right) T_{ij}^\alpha$$

$$- \mu_\alpha^i \mu_\beta^j T_{ij}^{\alpha\beta}$$

$$+ \sum_i \frac{1}{2\alpha^i} |\mu^i|^2$$

$$T_{ij}^\alpha = \nabla_\alpha \frac{1}{r^{ij}} \quad T_{ij}^{\alpha\beta} = \nabla_\alpha \nabla_\beta \frac{1}{r^{ij}} \quad \alpha, \beta \equiv x, y, z$$

α^i : polarisabilité dipôle $\mu^i = \alpha^i E$ champ

Déroulement de la simulation

- Début de la $n^{\text{ième}}$ itération de la simulation
 - on minimise $V_{\text{polarisation}}$
 - on obtient ainsi les μ^i
- Calcul des forces
- Déplacement des atomes (Verlet)
- fin de l'itération

Attention !!!

Le temps étant limité, certains points sont ignorés ici (mais seront dans le manuscrit !) :

- que sont les g_D^{ij} ??
- modification du potentiel de dispersion...
- ...

Origine des paramètres

En les ajustant pour reproduire des expériences

-> modèles empiriques ou semi-empiriques

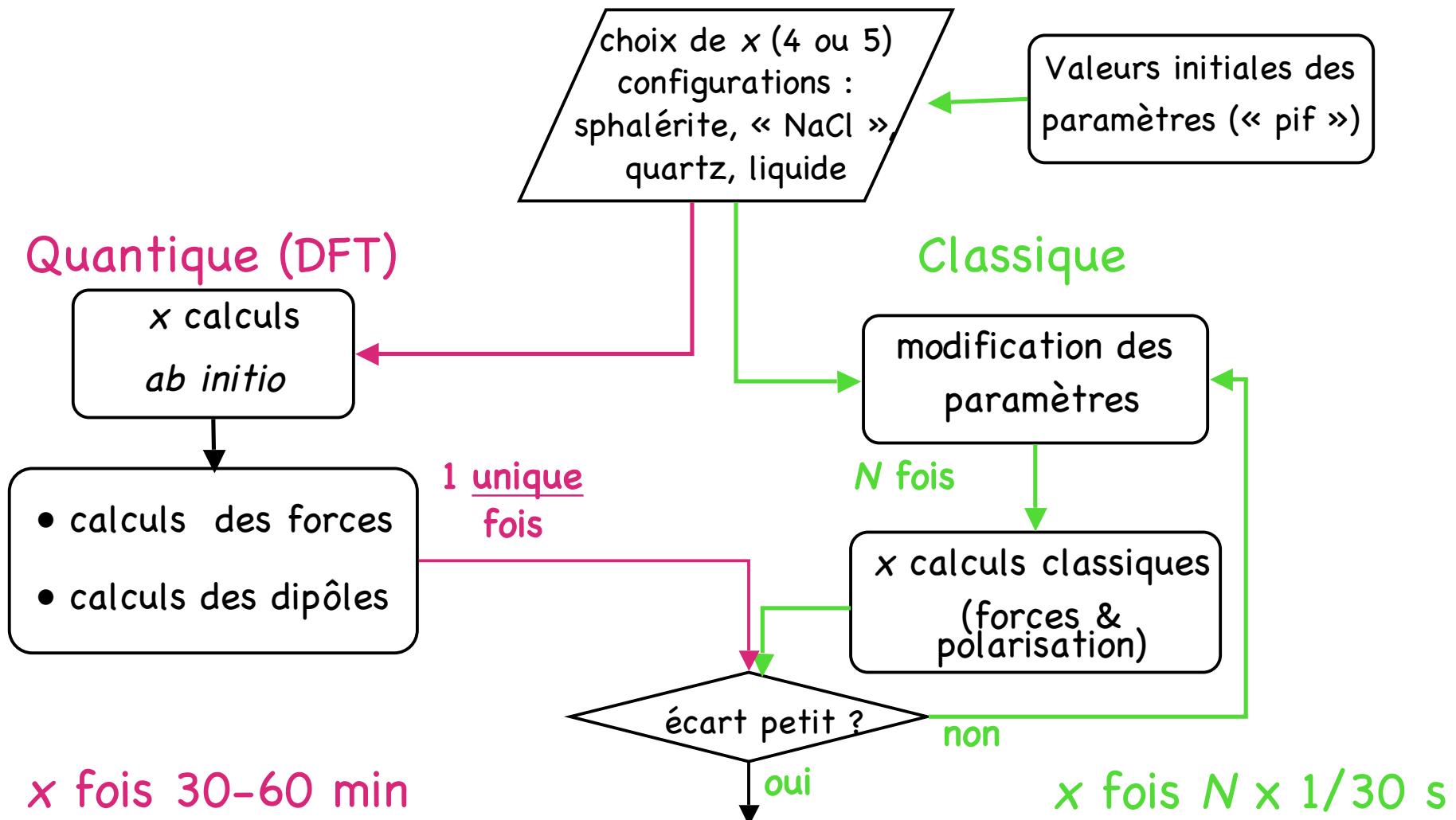
Impossible avec les fluorures...

En les ajustant sur des calculs plus fondamentaux
(quantiques = *ab initio*) -> modèles non-empiriques

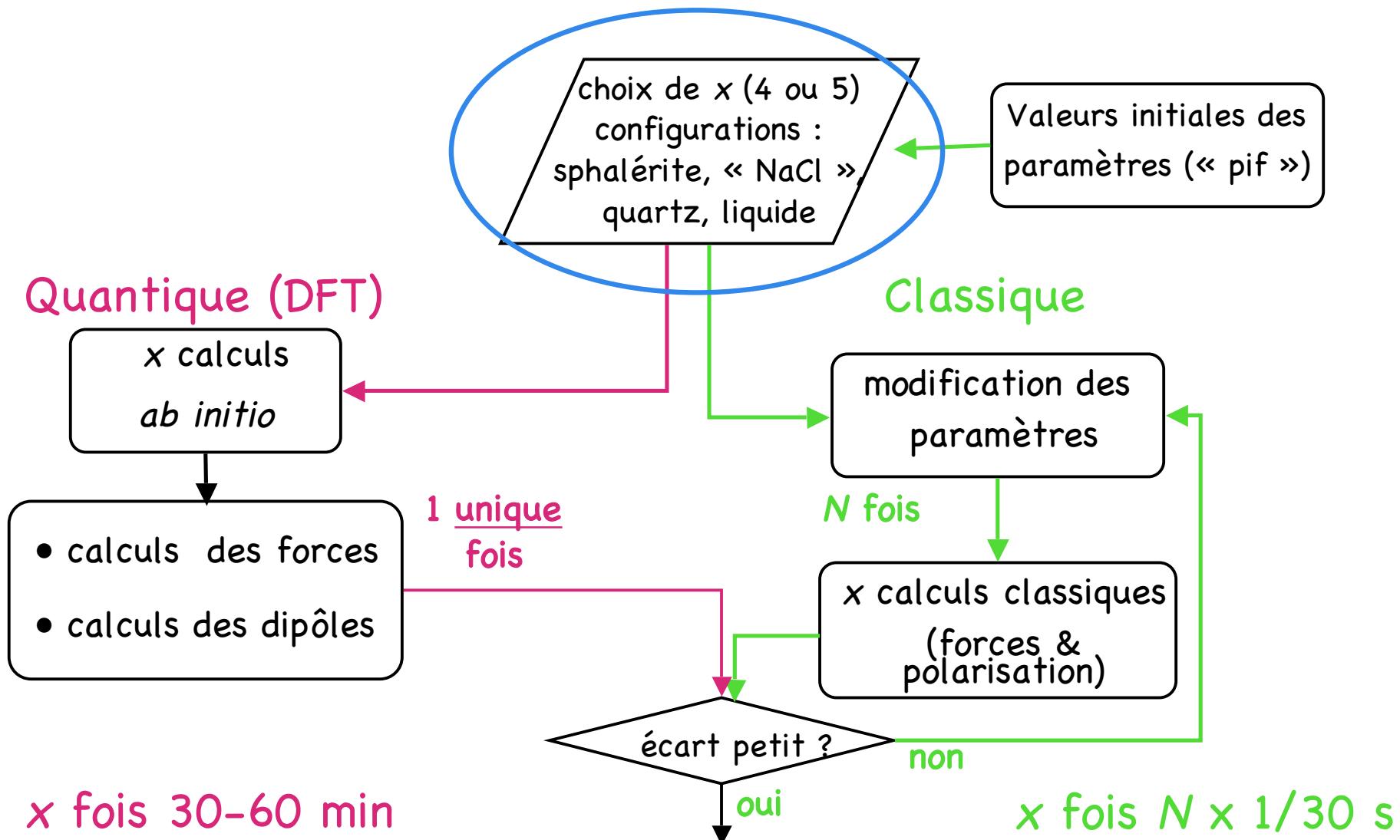
Avantages :

Procédure « universelle », pas besoin d'arbitrer
entre les sources de données.

Détermination des paramètres *ab initio* (1)

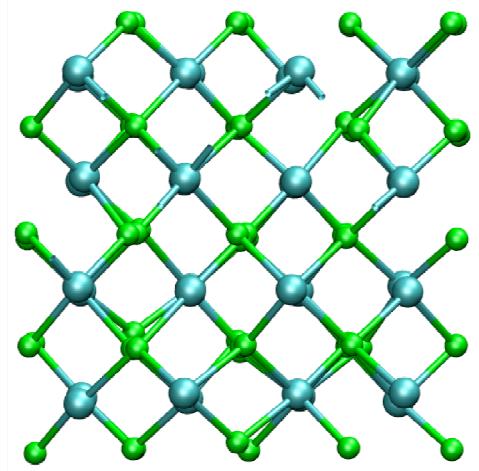


Détermination des paramètres *ab initio* (1)

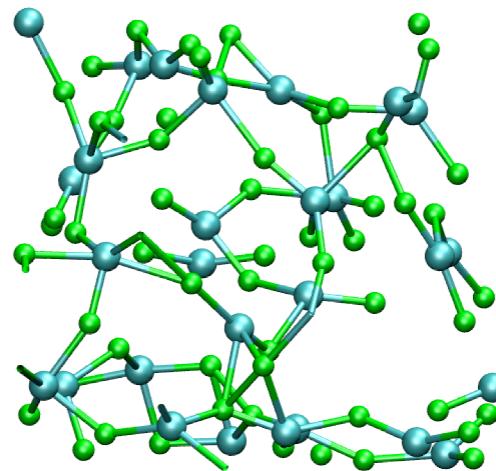


Détermination des paramètres *ab initio* (2)

Exemple : CaF₂



solide

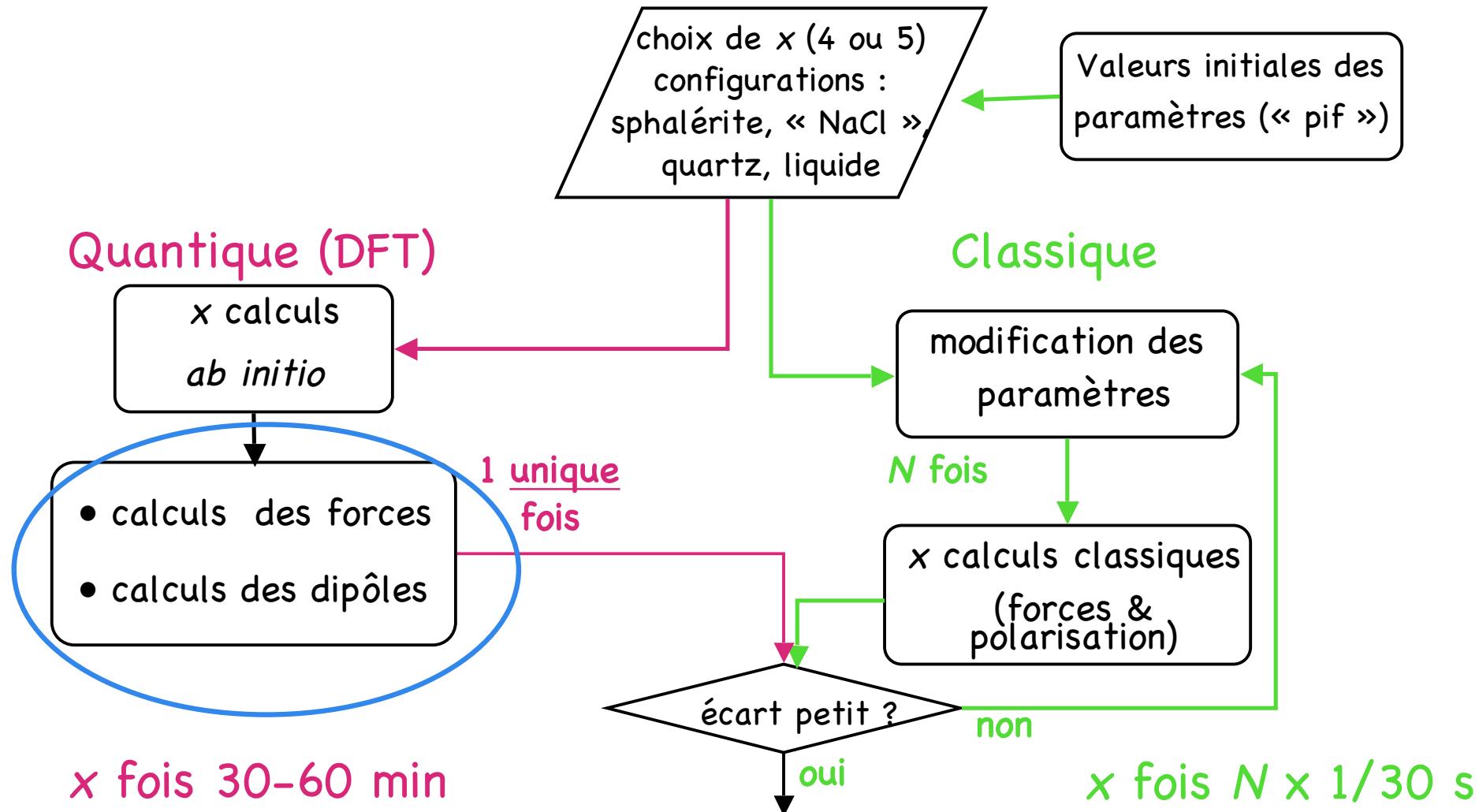


liquide

Coordinations différentes :

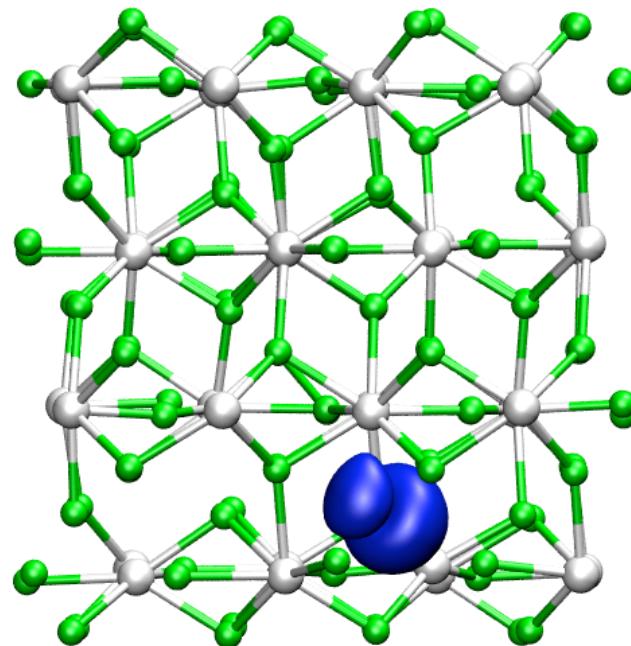
- Distances entre voisins différentes
- Nombre de voisins différents

Détermination des paramètres *ab initio* (3)

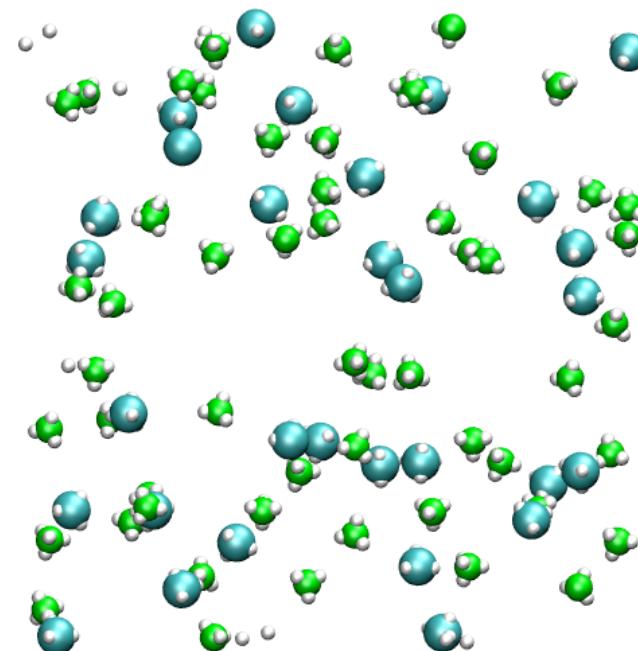


Détermination des paramètres *ab initio* (3)

Exemple : dipôles dans YF_3



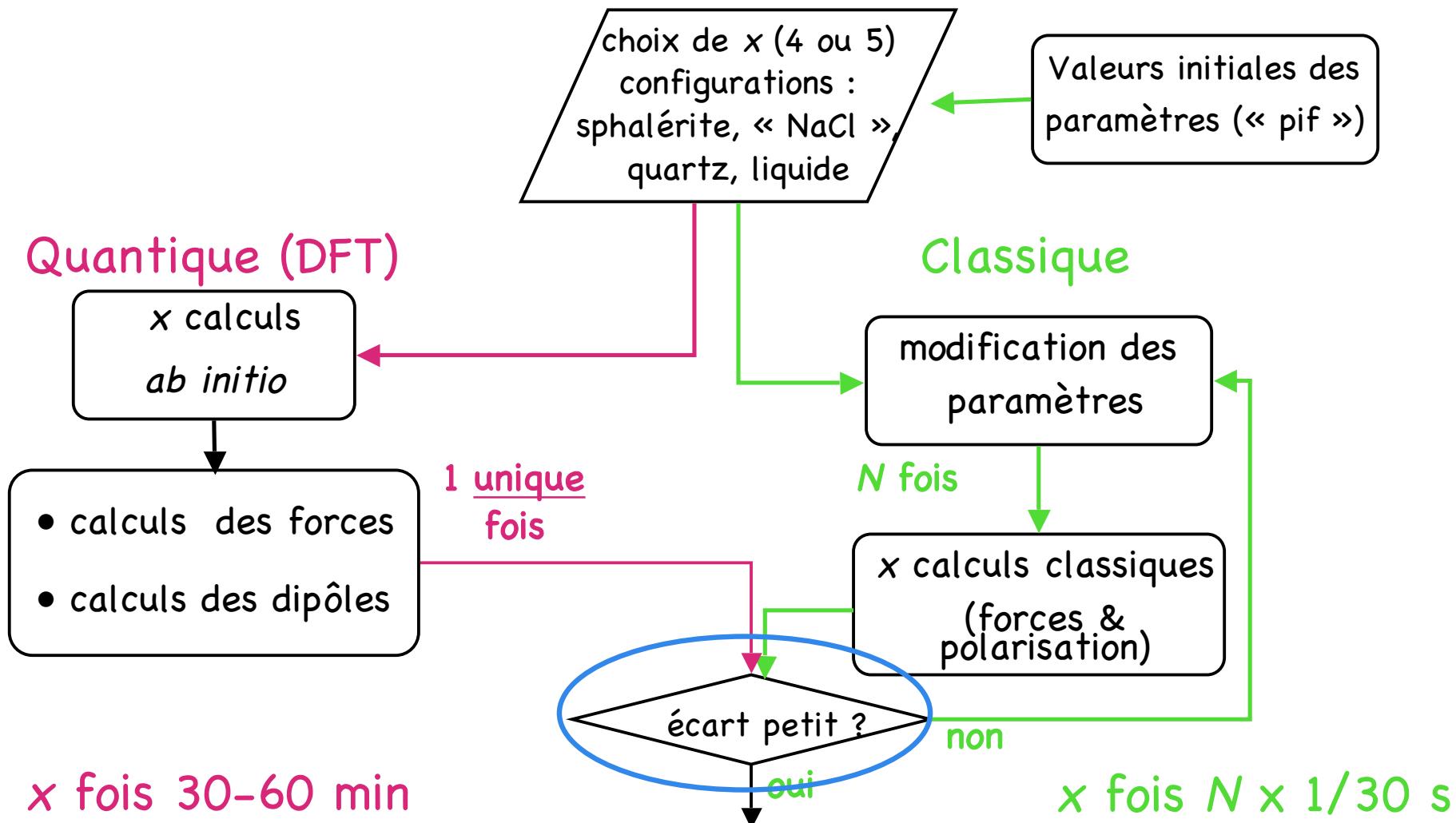
Orbitales localisées
de Wannier



Centres de Wannier =
doublets

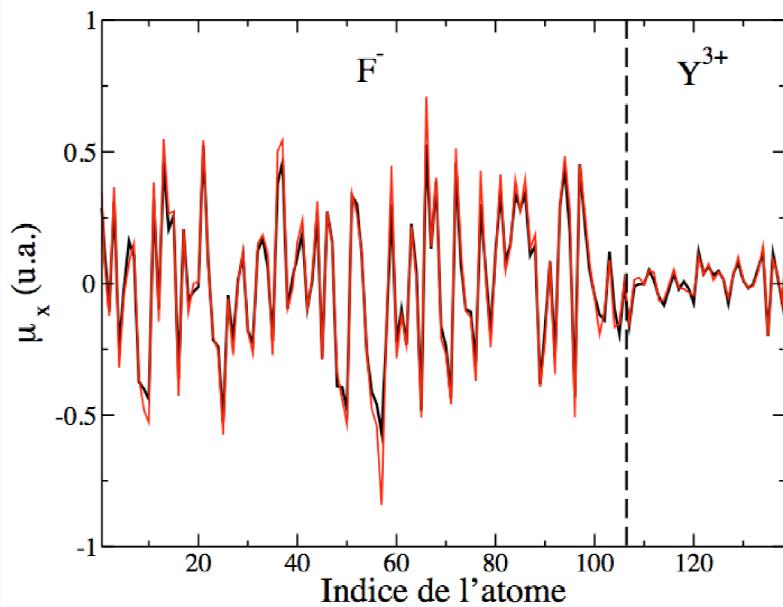
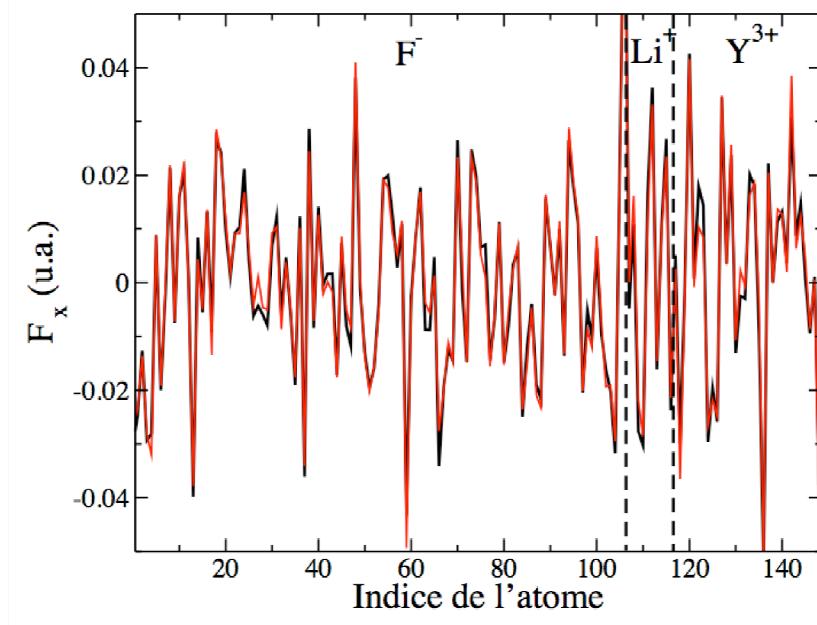
(Forces : théorème de Hellman-Feynmann)

Détermination des paramètres *ab initio* (3)



Détermination des paramètres *ab initio* (4)

Exemple d'un mélange LiF-YF₃ rouge : *ab initio*,



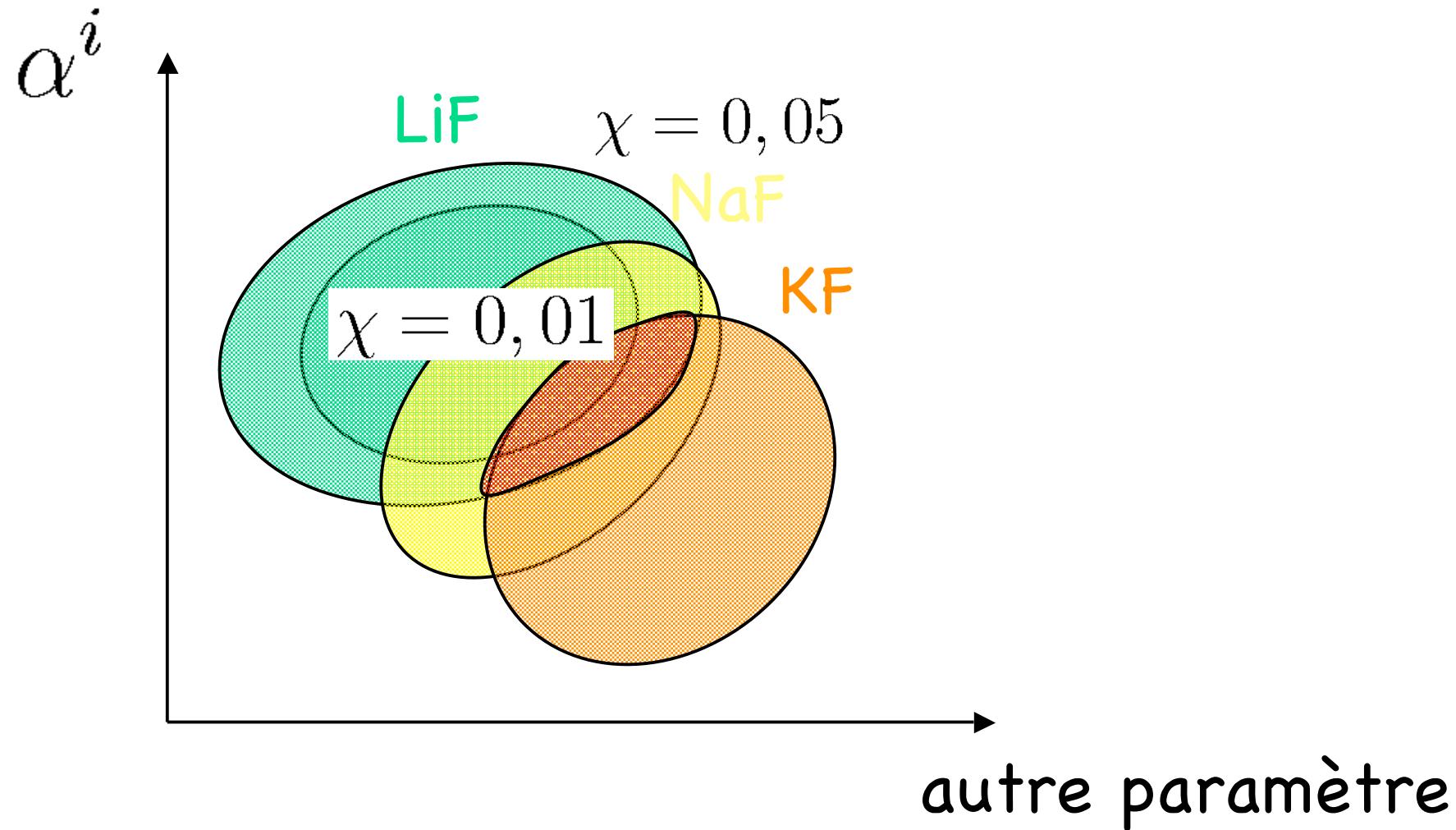
« On ne voit rien ! »

$$\chi_P = 0,056$$

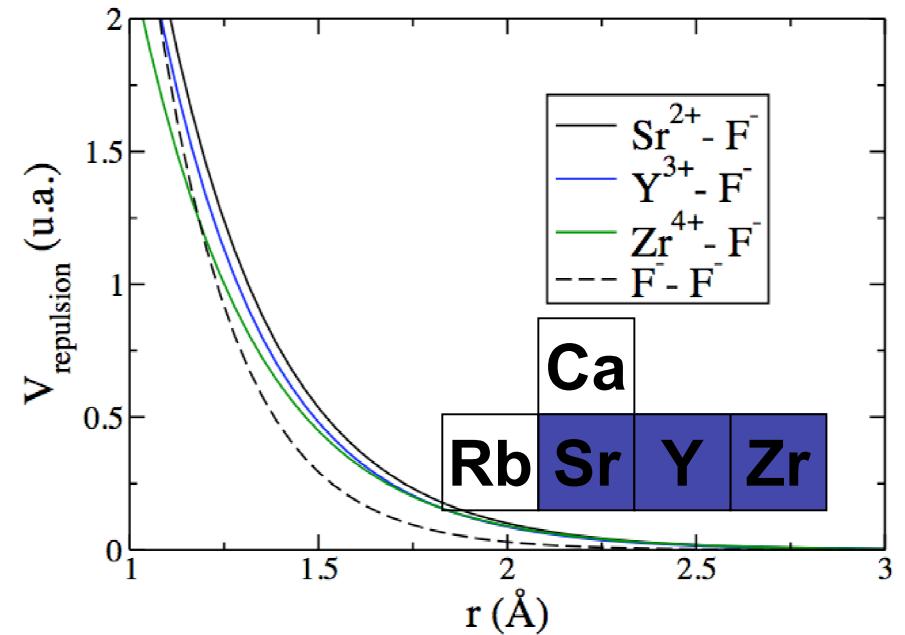
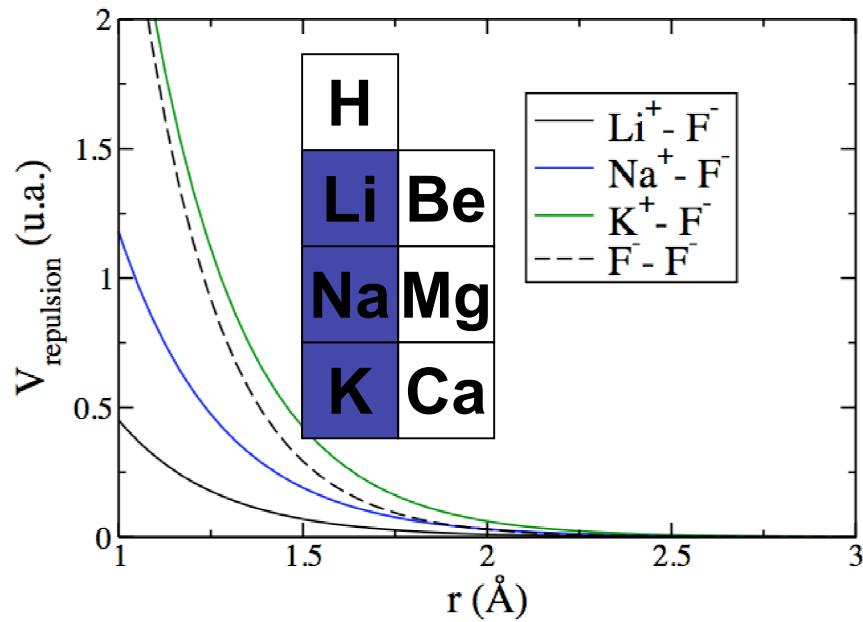
et

$$\chi_F = 0,068$$

Existe-t-il un modèle « global » ?



Examen des paramètres obtenus (1)



A l'intérieur d'une colonne, le rayon du cation augmente avec Z

A l'intérieur d'une période, le rayon du cation est \sim constant

Examen des paramètres obtenus (2)

Polarisabilités (u.a.) :

F ⁻	7,9
Li ⁺	0
Na ⁺	1,0
K ⁺	5,0
Be ²⁺	0
Ca ²⁺	3,1
Sr ²⁺	5,1
Y ³⁺	3,8
La ³⁺	7,5
Zr ⁴⁺	2,9

■ Pour une charge donnée, la polarisabilité augmente avec la taille du cation

Modèles disponibles (et validés)

Fluorures (non-empiriques)

Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+ ,

Be^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , (Sn^{2+} , Pb^{2+})

Y^{3+} , Al^{3+} , La^{3+}

Zr^{4+} , Th^{4+} , (U^{4+})

-> M. Salanne, LI2C, Paris

Chlorures (semi-empiriques, non-empiriques en cours)

Li^+ , Na^+ , K^+ , ...

Sc^{3+} , Y^{3+} , La^{3+} , Tb^{3+} , U^{3+}

-> P.A. Madden, Oxford

Oxydes (semi-empiriques, non-empiriques)

Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}

Al^{3+}

Si^{4+}

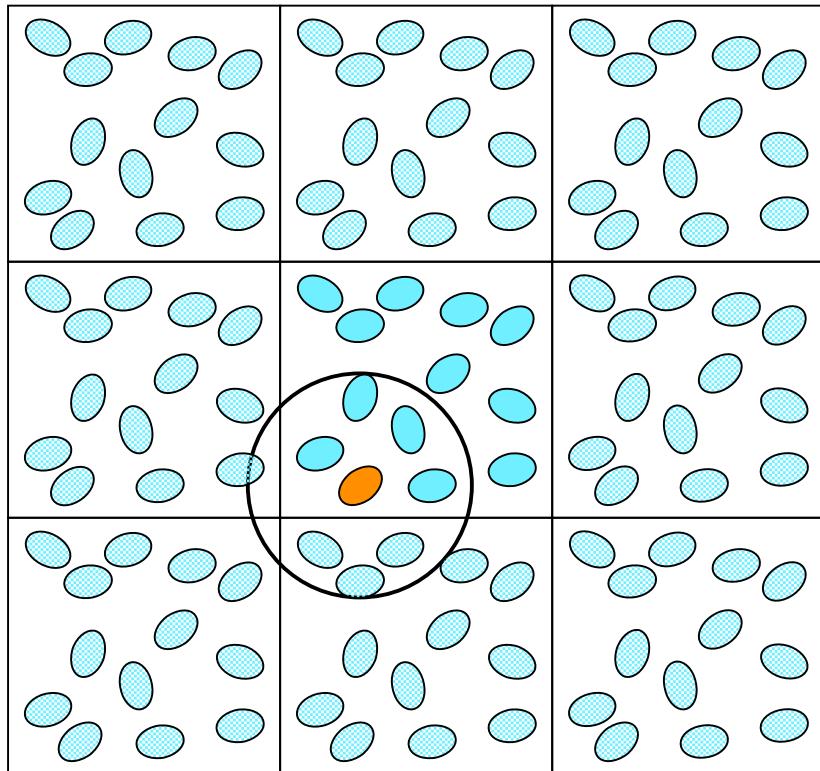
-> S. Jahn, Potsdam

Bilan

- Modèles polarisables paramétrés pour :
 - des fluorures (paramétrage *ab initio*)
 - des chlorures (paramétrage *ab initio* et/ou empirique)
 - des oxydes (paramétrage empirique)
- Transférables, robustes.
- La procédure pour paramétriser « *ab initio* » les modèles est bien établie.
- Les paramètres ont *tous* un sens physique. Ils sont indépendants (leur nombre est réduit).
- fluorures et chlorure : les dipôles suffisent ;
Oxydes : nécessité d'introduire les quadrupôles
- Pour les ions moléculaires, il reste beaucoup de travail...

La dynamique moléculaire en pratique

Conditions périodiques



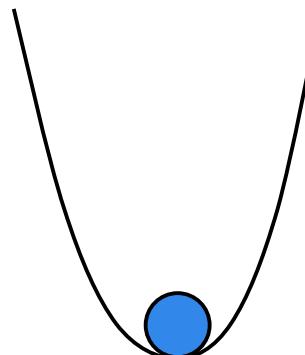
Rayon de coupure
Uniquement pour les forces
à « courte portée »

$$V \propto r^{-n} \quad n \geq 2$$

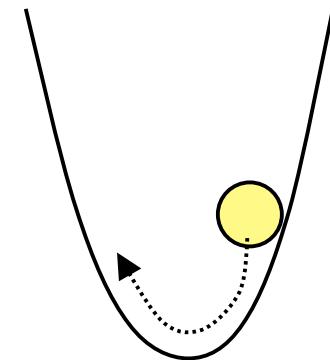
Interactions « longue portée » : somme d'Ewald **NECESSAIRE**
(charge-charge, charge-dipôle etc...)

Thermalisation

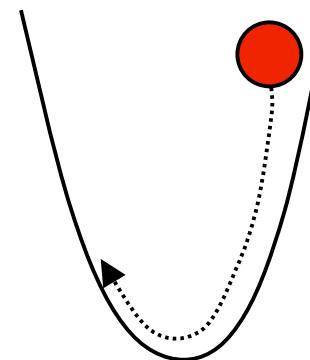
Température et mécanique :



$$T = 0K$$



$$T = T_{\text{voulue}}$$



$$T > T_{\text{voulue}}$$

→ ajuster par à coups...

→ thermostats :

Gauss, Berendsen, Nosé-Hoover (~ P, D, I)

Une fois l'équilibre atteint, STOPPER le thermostat !
(Nosé-Hoover peut être laissé : influence nulle en moy.)

Matériel/Temps requis

PC Linux ou Mac biprocesseur au moins > 2 GHz
500 Mo de RAM/processeur (<2,5 k€)

1 itération=0,5 fs (simulé)=1/34 s (réel)

10^6 itérations en 8h (une nuit) suffisent pour obtenir :

- 10 spectres EXAFS, IR/Raman...
- 10 valeurs d'énergie interne (= C_v)
- 10 valeurs de coefficients d'auto-diffusion
- 1 conductivité électrique

En 1 jour : 1 valeur de viscosité, ou de conductivité thermique. Coefficient d'activité d'une espèce.

Programmes disponibles (y compris le code source!)

DL_POLY

AMOEBA

PIMAIM

etc...

■ Bilan

- Outils disponibles.
- Investissement léger.
- Construire un modèle est un métier, mais l'utiliser est facile.
- Formation : CCP5, CECAM, équipe LI2C, etc...

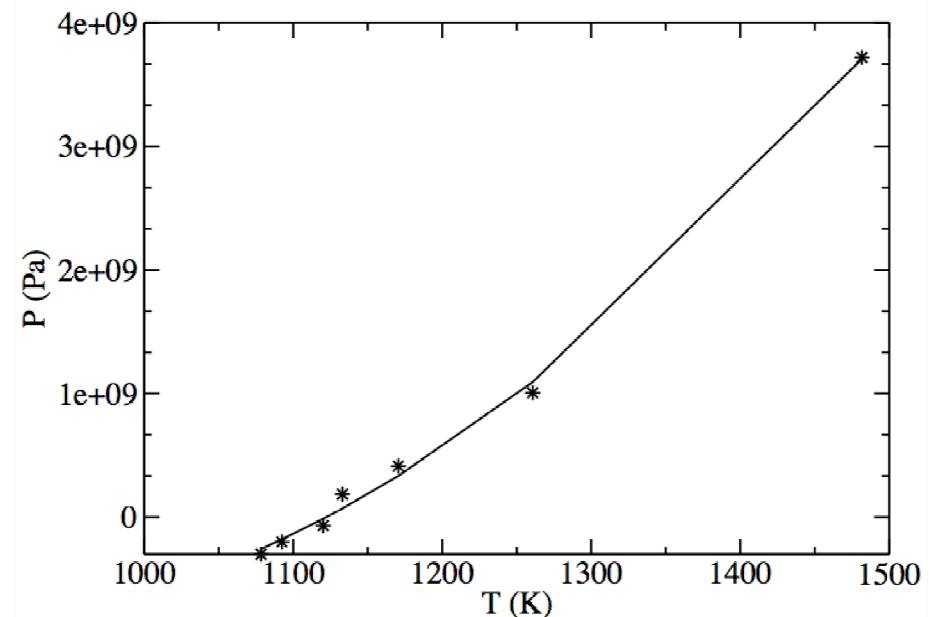
Obtention de grandeurs de structure et thermodynamiques (simples)

En bref (...déjà vu)

Grandeurs thermodynamiques U , C_v , H , C_p
(on a même accès aux contributions des différentes interactions)

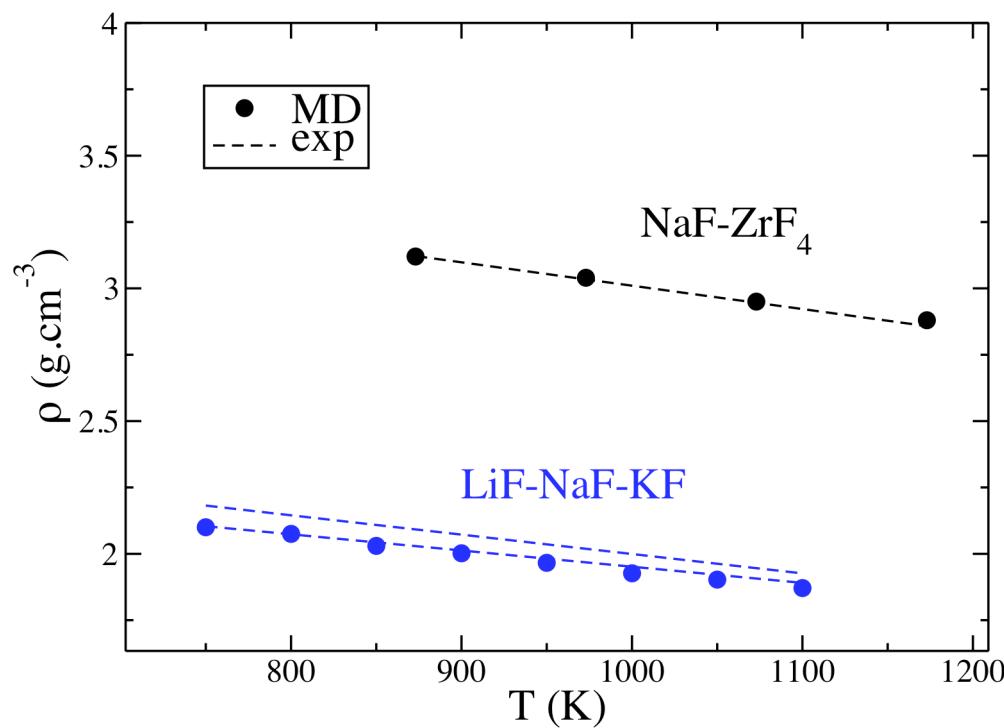
Changements de phase :

LiF : $T_{\text{exp}} = 1121 \pm 2 \text{ K}$
 $T_{\text{calc}} = 1122 \pm 1 \text{ K}$



Densité, compressibilité

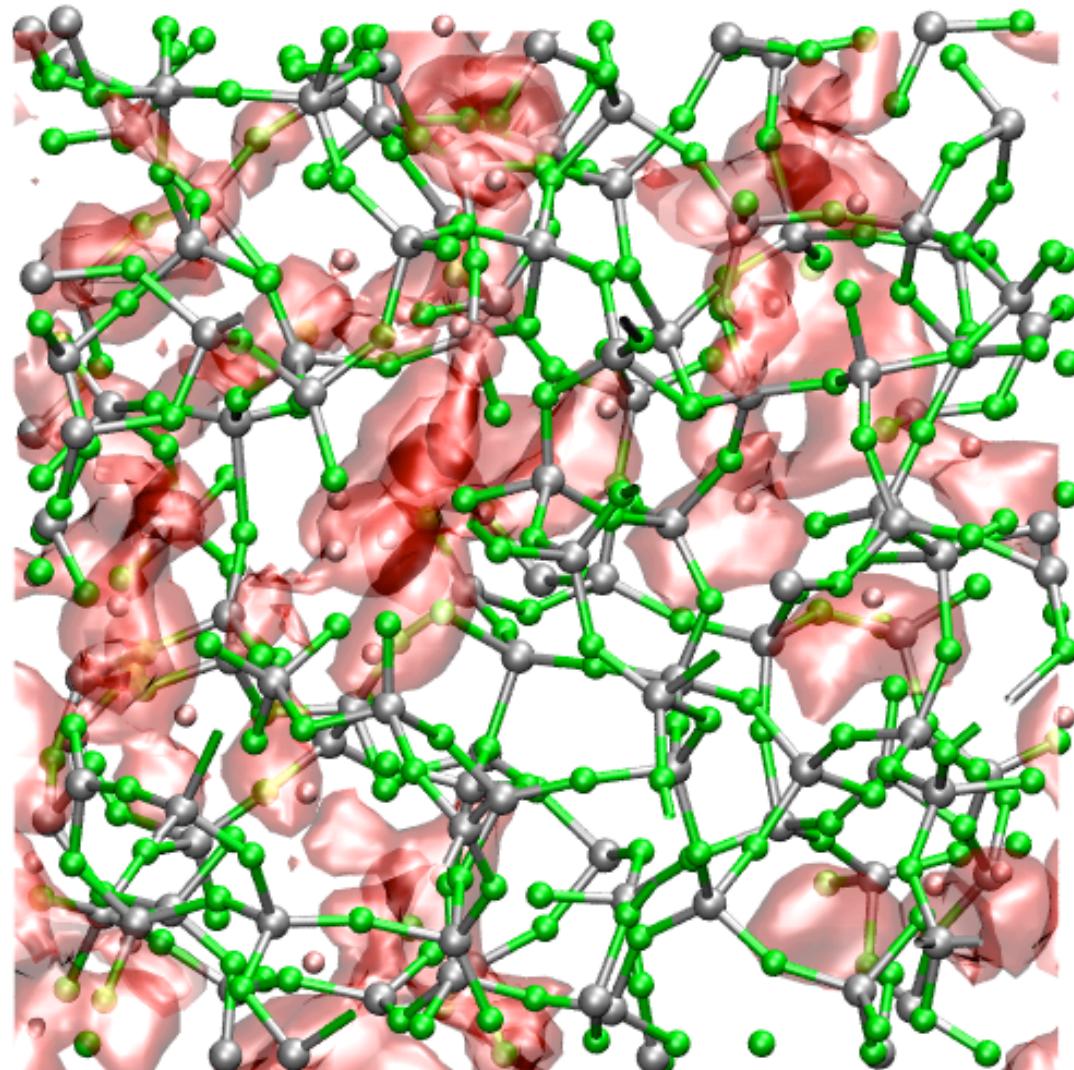
De même qu'on peut thermostat (Nosé-Hoover) une simulation, on peut la barostater (Nosé-Raman). En imposant $P=1$ atm, on obtient la densité...



Structures

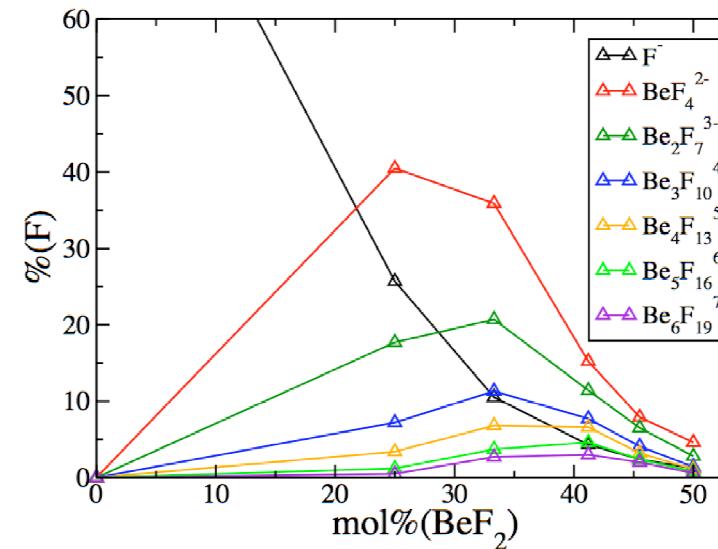
LiF-BeF₂ 20:80
à 800 K

Zones de forte
densité de Li⁺ =
Zones de diffusion
coopérative des Li⁺



Spéciation (1) : formation de réseaux

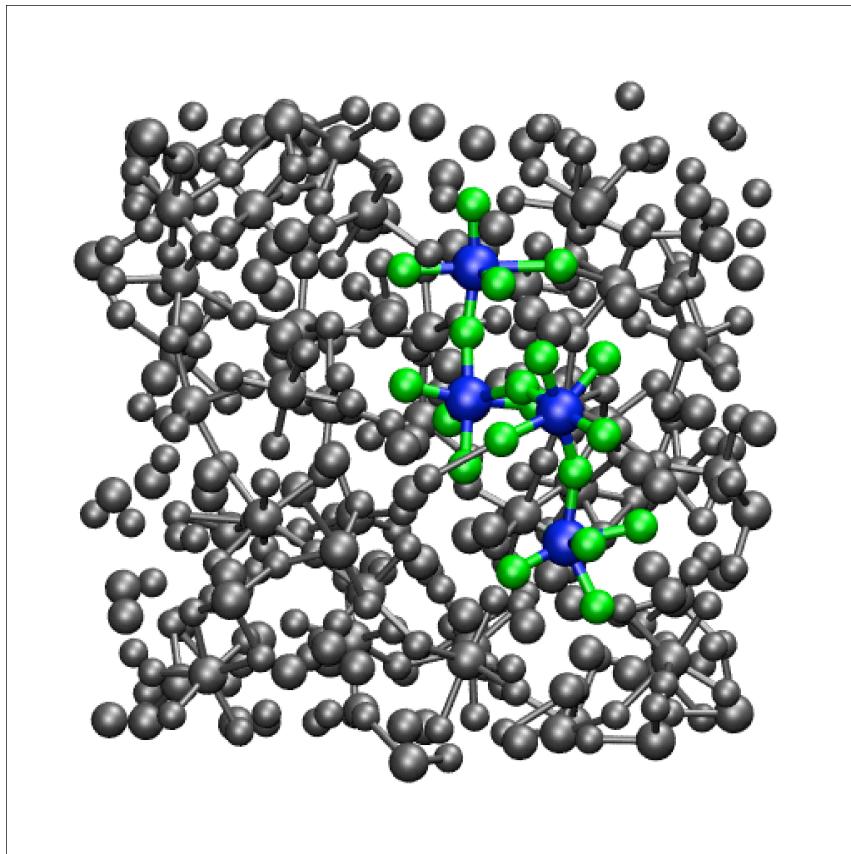
Mélanges LiF-BeF₂
à 1200 K



Proportions d'espèces
-> injection dans CALPHAD -> diagramme de phase

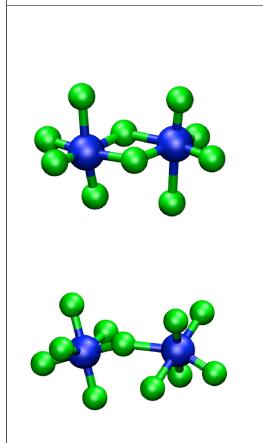
Spéciation (2) : complexes et acidité

LiF-AlF_3



Liens avec la RMN et l'acidité

Deux types de connexions :



Par les arrêtes

Par les sommets

Spéciation (3) : « complexes »

Spéciation

LaCl_3 dans KCl

Nombre de coordination

(moyen & instantané)

temps de résidence

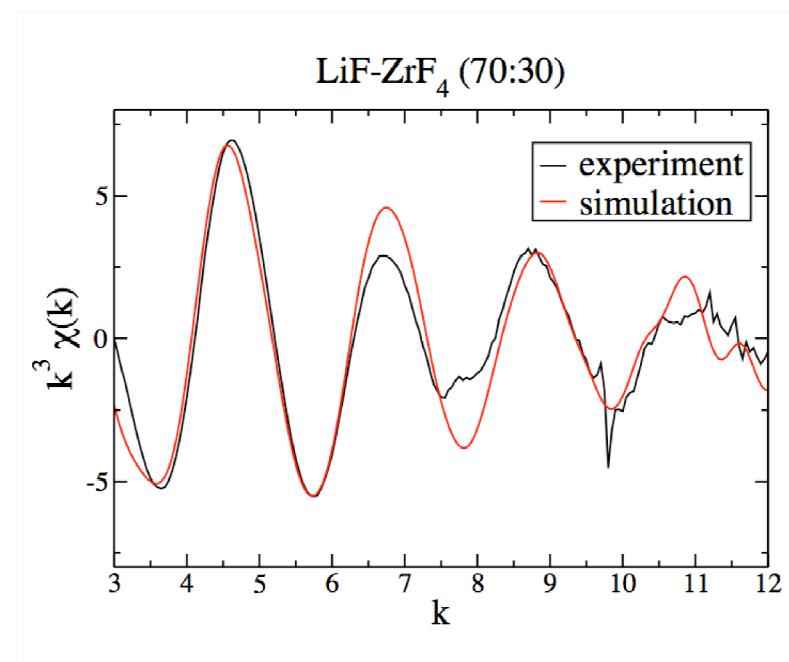
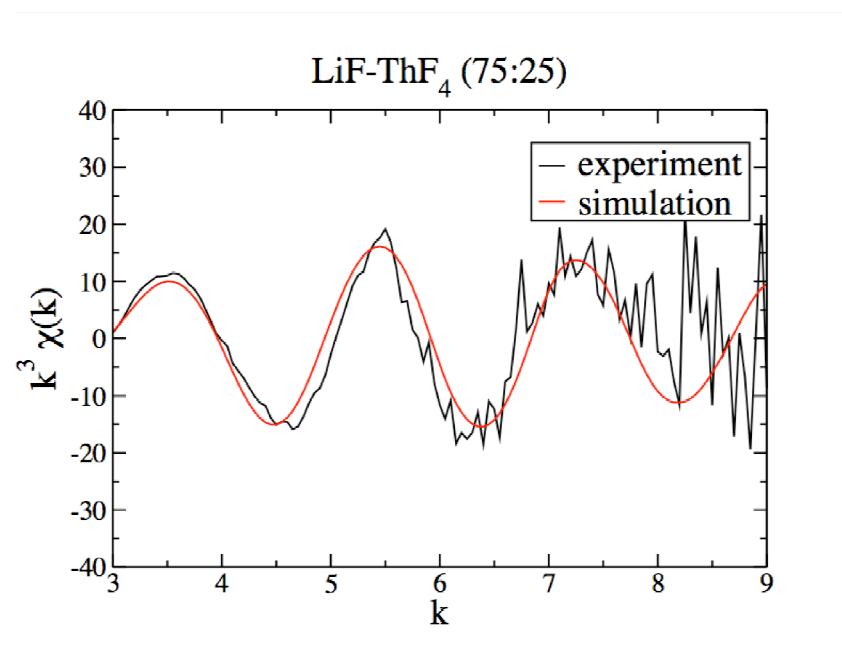
-> lien avec la RMN

Films disponible sur le site :

<http://www.li2c.upmc.fr/-Videos->

EXAFS

Trajectoire → échantillon de configurations (~ 20 000) → FEFF → Spectre

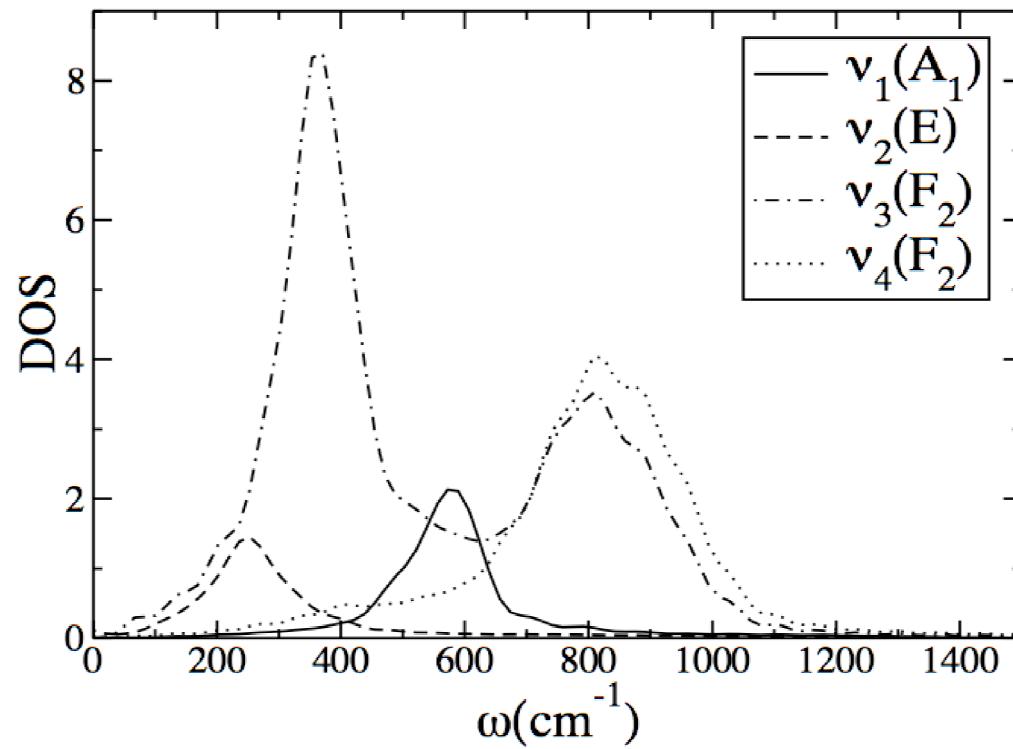


O. Pauvert, D. Zanghi, A.-L. Rollet & C. Bessada

Obtention de grandeurs dynamiques

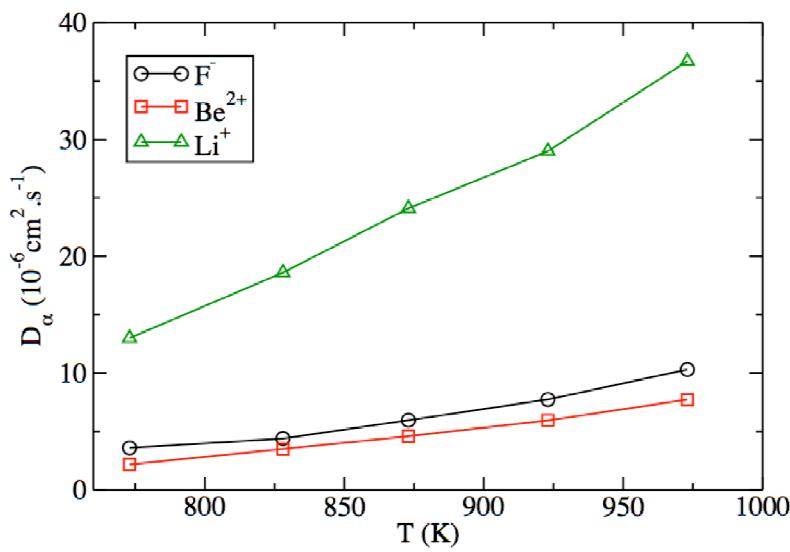
IR et Raman

LiF-BeF₂



Coefficients d'autodiffusion

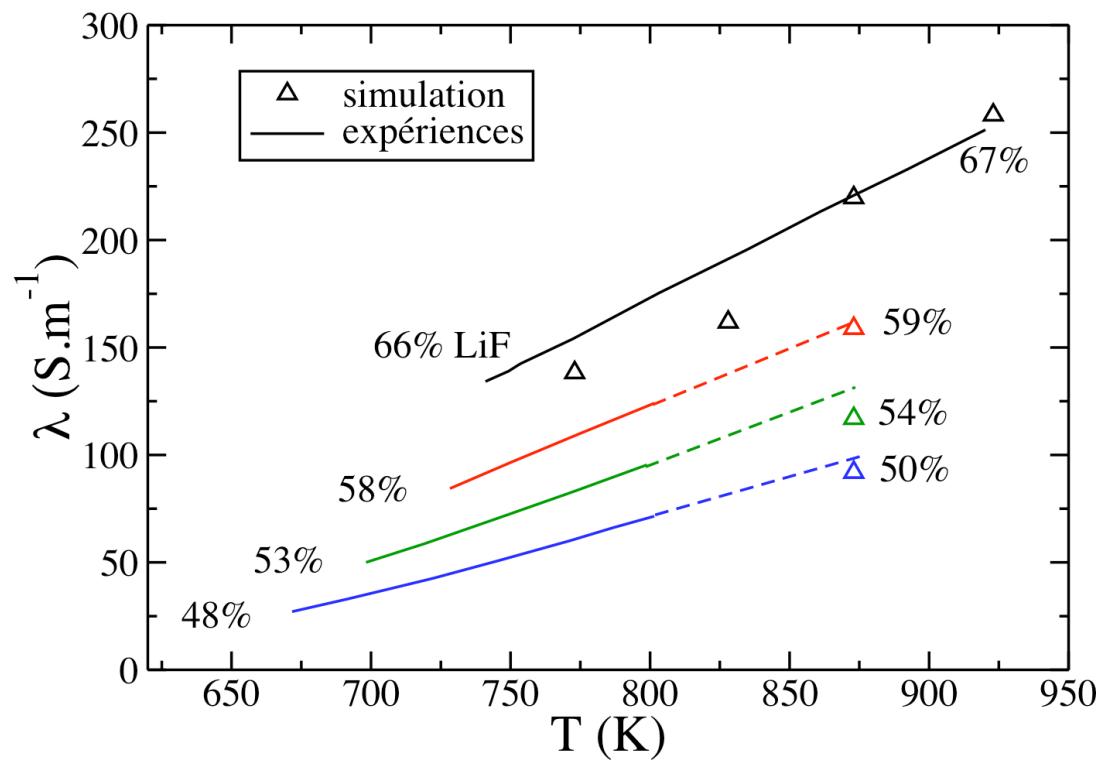
$$\text{LiF-BeF}_2 \quad D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{3} \left\langle (r(t) - r(0))^2 \right\rangle$$



Conductivité électrique

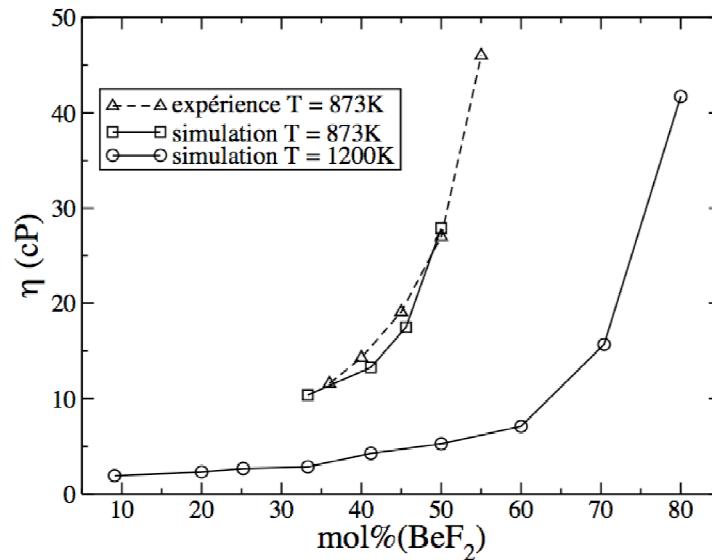
LiF-BeF_2

$$\lambda = \frac{\beta e^2}{3V} \int_0^\infty \langle j(t) \cdot j(0) \rangle dt$$



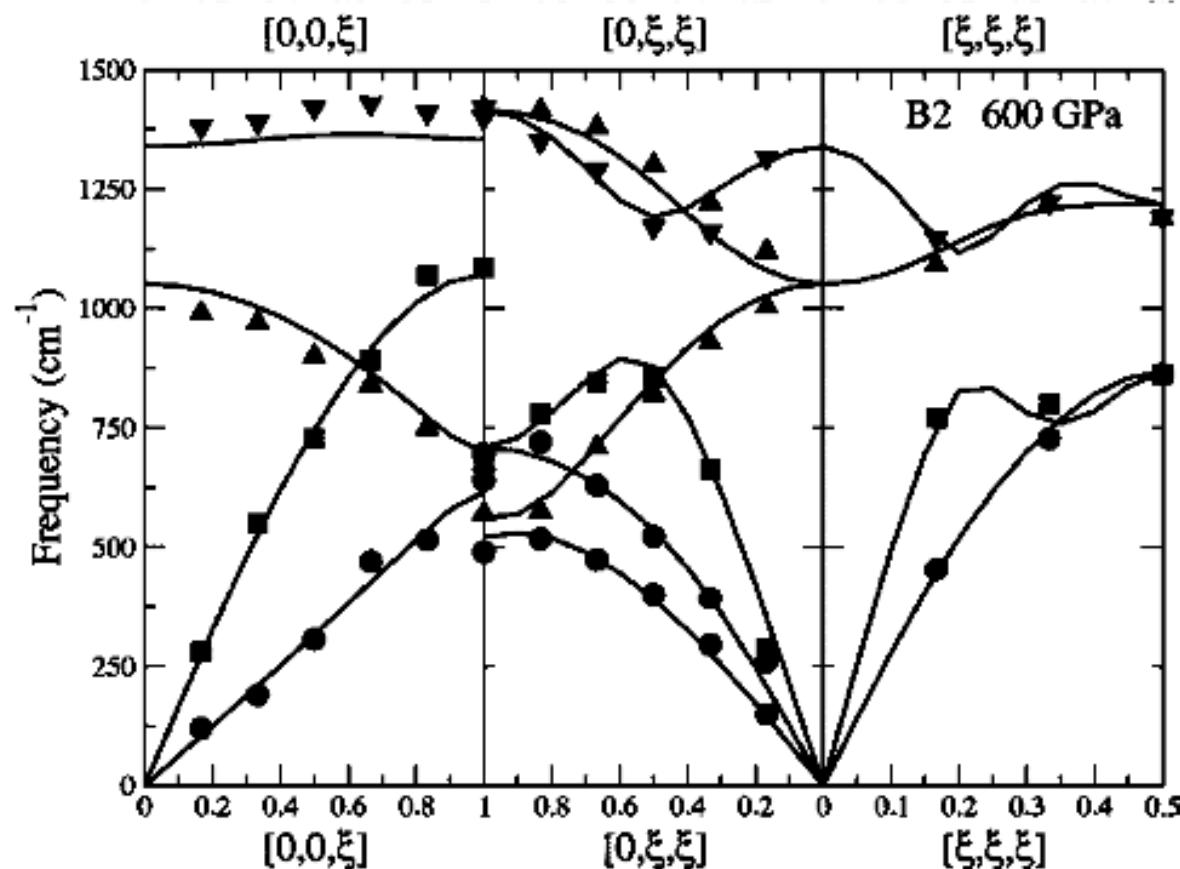
Viscosité

$$\text{LiF-BeF}_2 \quad \eta = \frac{\beta}{V} \int_0^\infty \langle \sigma_{\alpha\beta}(t) \cdot \sigma_{\alpha\beta}(0) \rangle dt$$

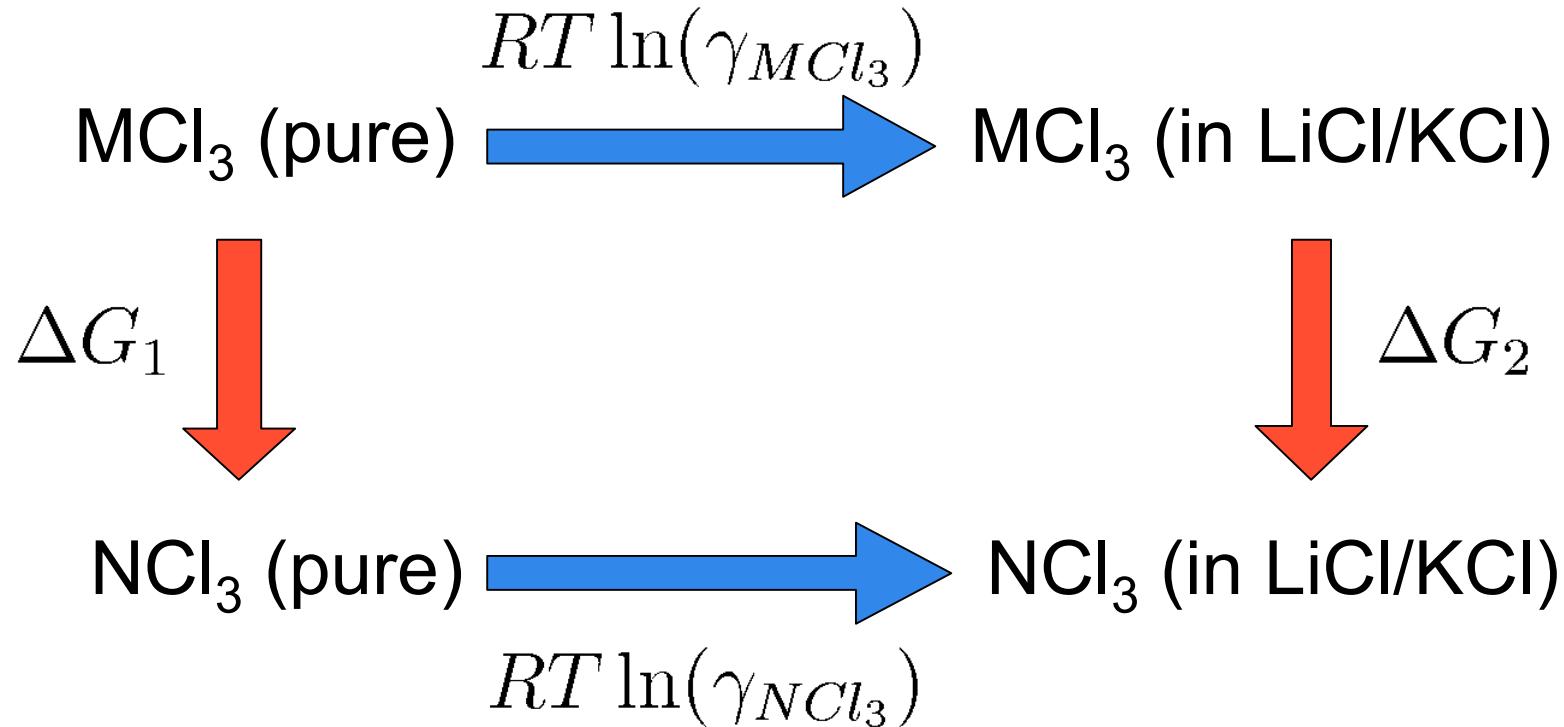


Phonons (solide)

MgO



Rapports de coefficients d'activité

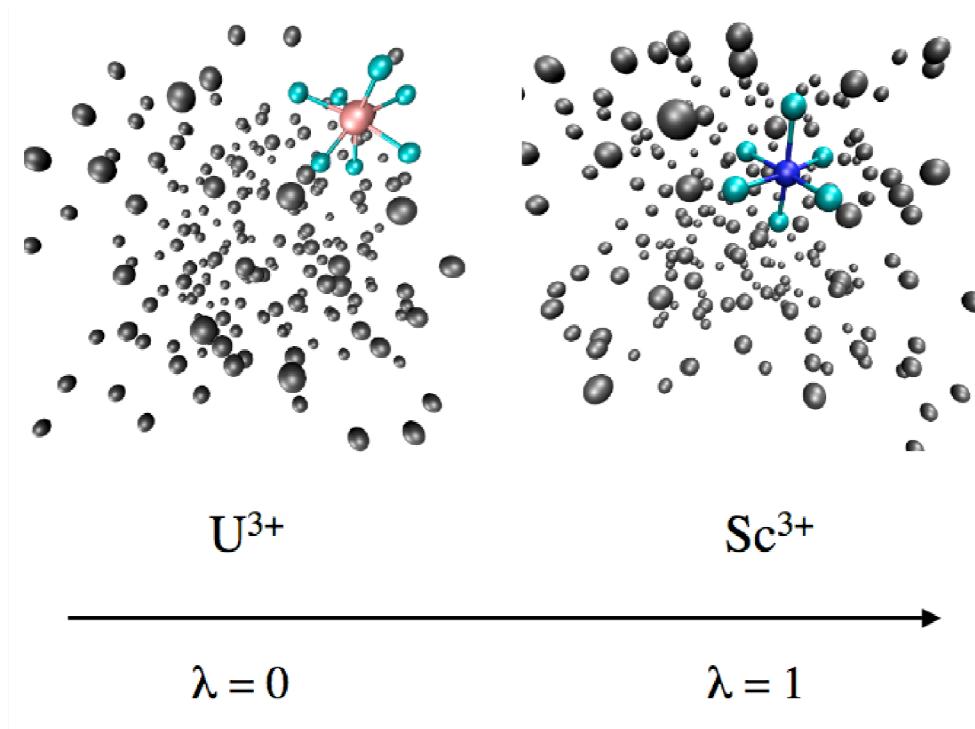


$$\Delta G_2 - \Delta G_1 = RT \ln \left(\frac{\gamma_{\text{MCl}_3}}{\gamma_{\text{NCl}_3}} \right)$$

Rapports de coefficients d'activité (2)

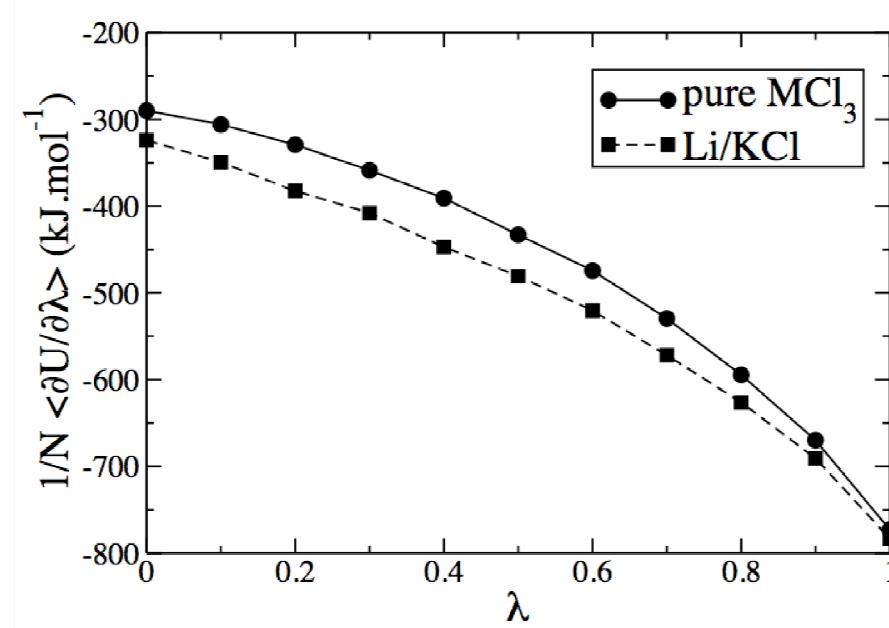
Transformation d' U^{3+} en Sc^{3+}

$$V(\lambda) = (1 - \lambda)V_{\text{MCl}_3/\text{LiKCl}} + \lambda V_{\text{NCl}_3/\text{LiKCl}}$$



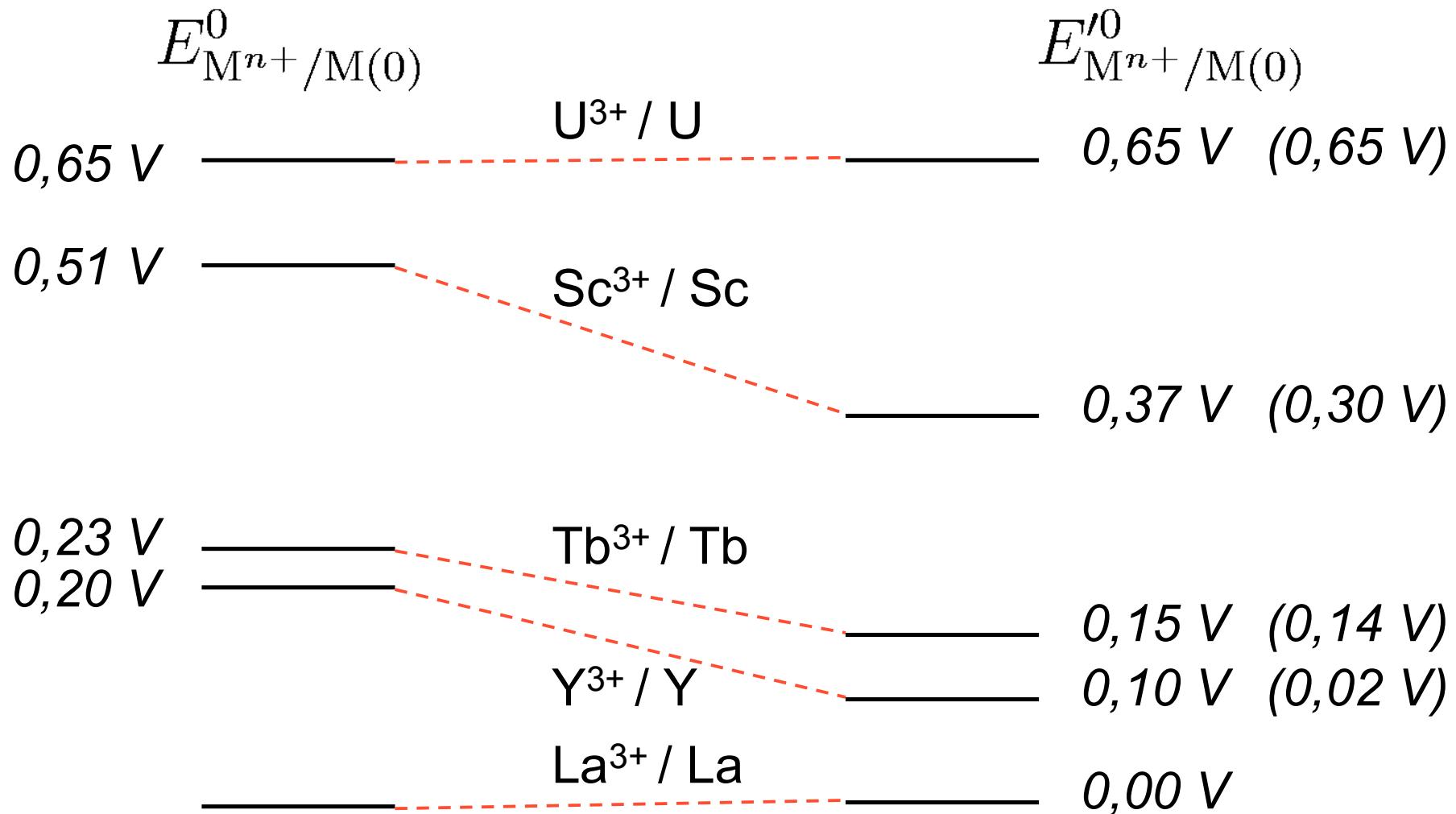
(la coordination passe de 7 à 6)

Rapports de coefficients d'activité (3)

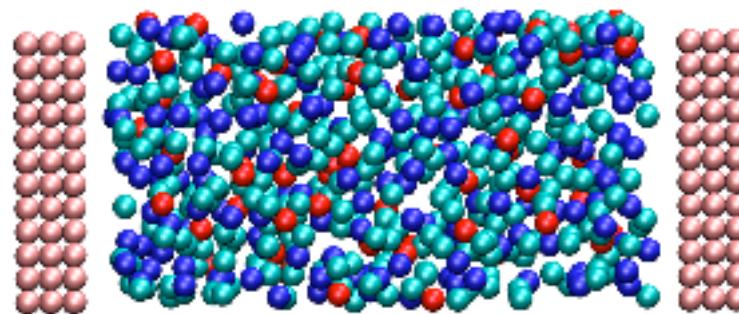


$$\Delta G_i = \int_0^1 \left\langle \frac{\partial V(\lambda)}{\partial \lambda} \right\rangle_\lambda d\lambda$$

Rapports de coefficients d'activité (4)



Simulation avec électrodes explicites



Simulation à potentiel constant
Interaction sel-métal mal décrites

Pas de double couche

Evolutions futures

Les évolutions probables

- Plus d'éléments (en particulier Ln et An)
- Peut-on construire un modèle qui inclue Cl^- , F^- et O^{2-} ?
- Modèles de métaux
- Ions moléculaires : nitrates et carbonates
- RTIL