

---

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

---

# Plan

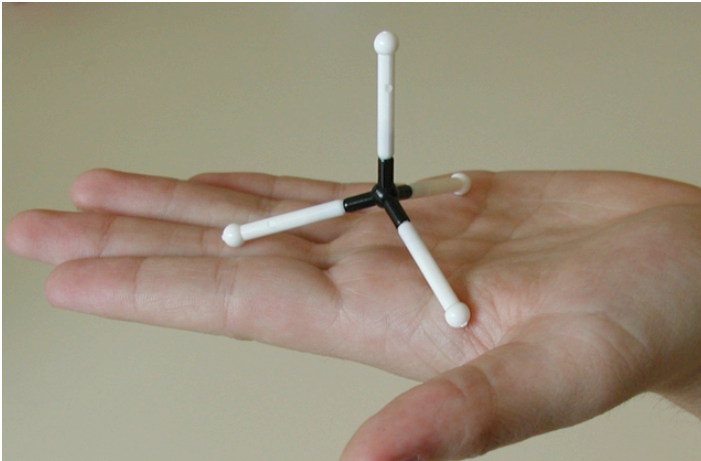
1. Introduction
2. Modèles « traditionnels »
3. Modèles d'ions polarisables
4. La dynamique moléculaire en pratique
5. Obtention de grandeurs thermo & structure
6. Obtention de grandeurs dynamiques, spectro
7. Vers l'électrochimie
8. Le futur

---

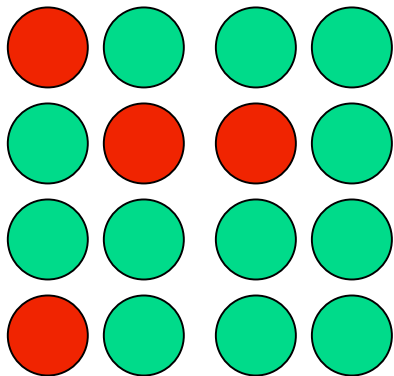
# Introduction

# Qu'est-ce qu'un modèle ?

---



Géométrie  
Beaucoup de physique  
(inconsciente)  
Qualitatif



Peu de physique  
Quantitatif

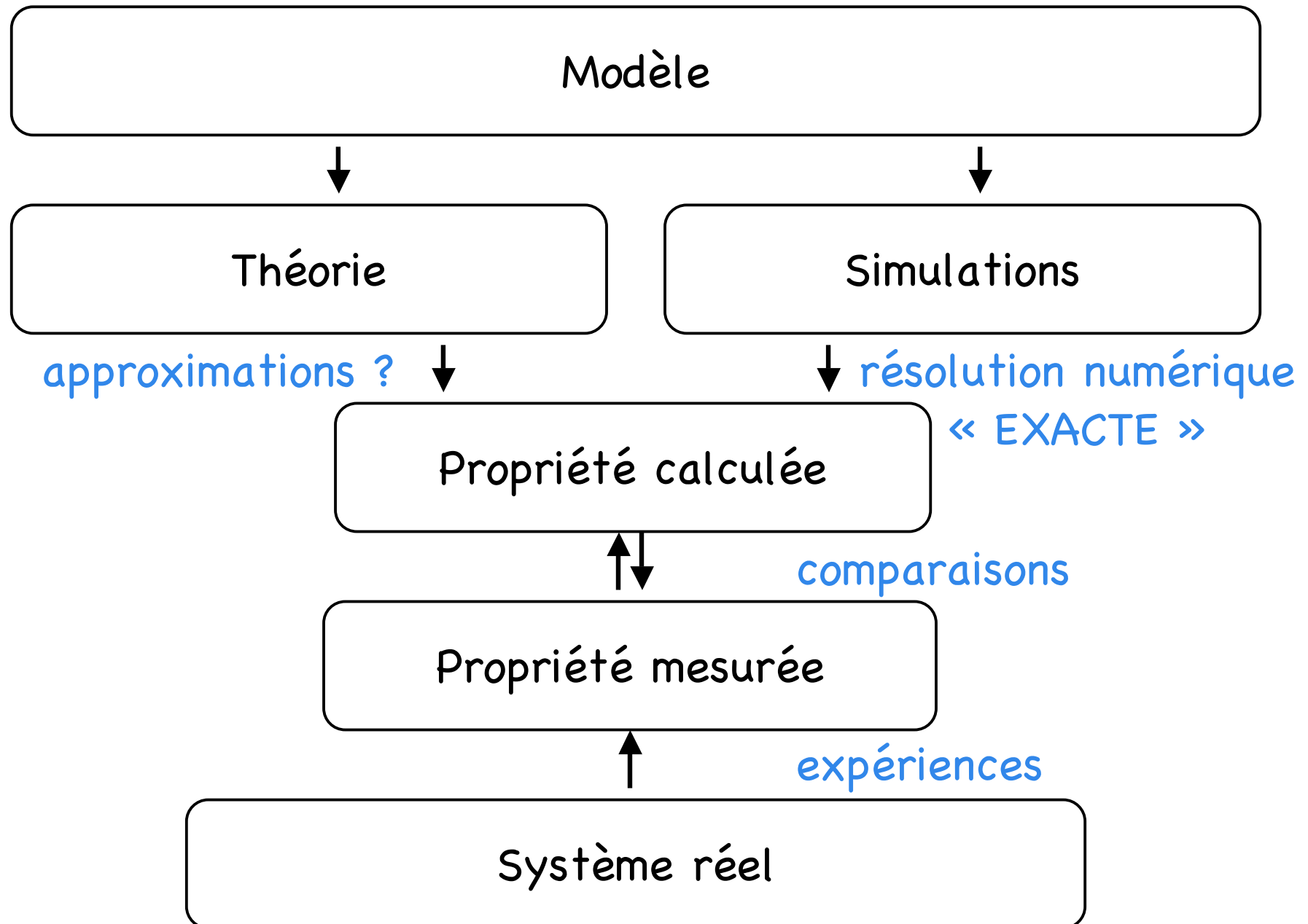
$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

Presque toute la physique  
Quantitatif  
Equations plus ou moins lourdes



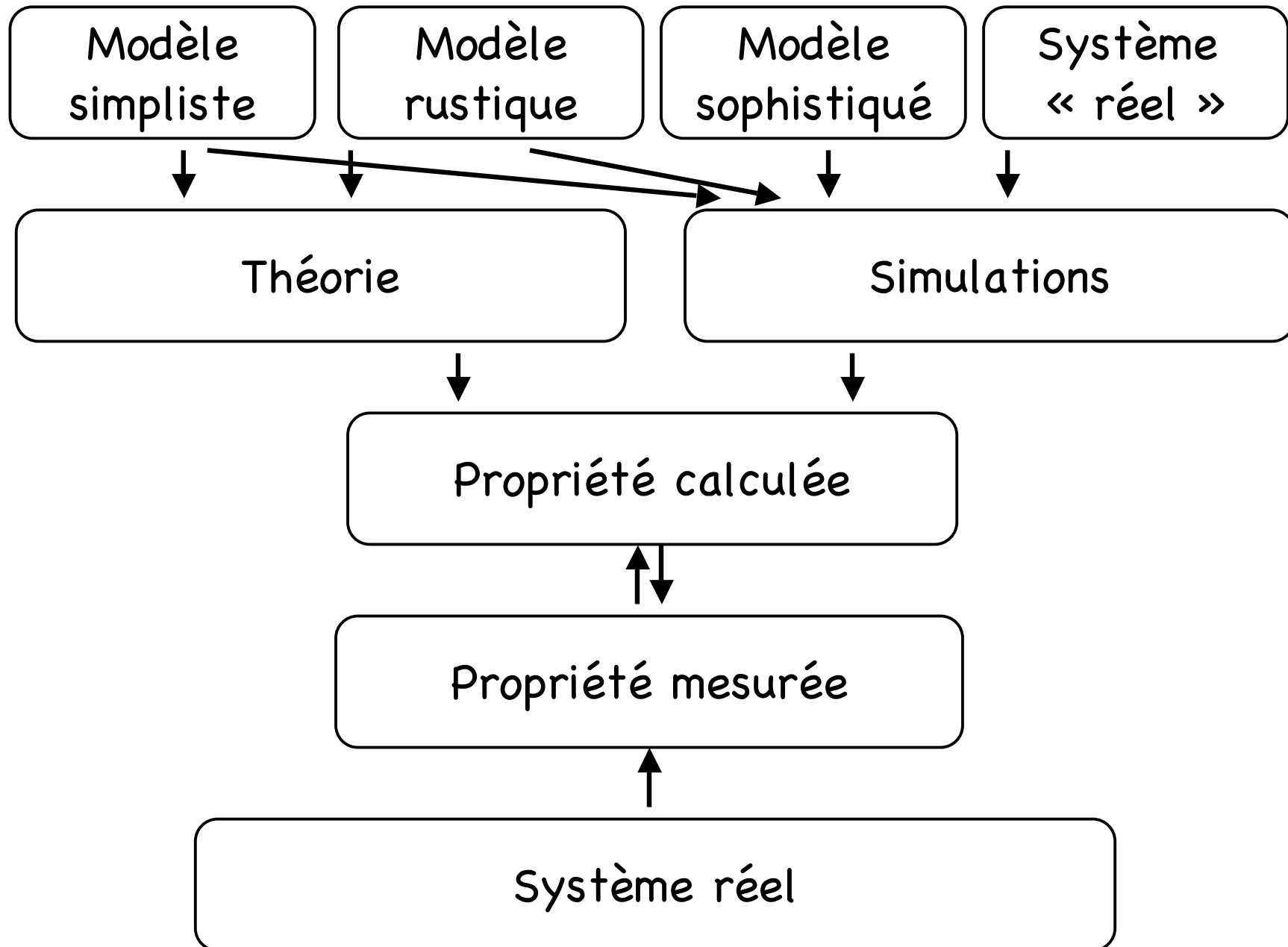
# Modèle-théorie-simulations-expérience

---

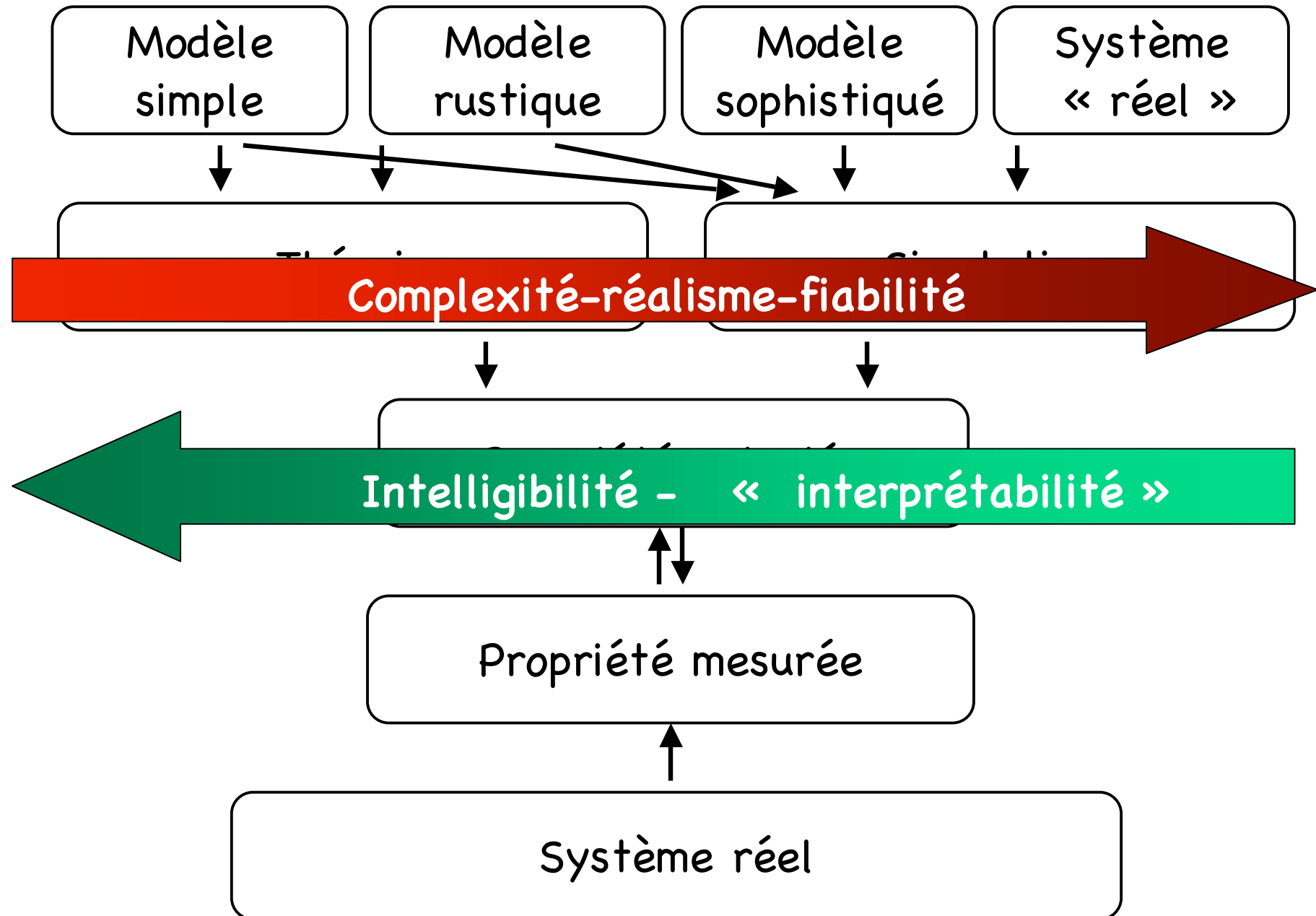


# Modèles-théorie-simulations-expérience

---

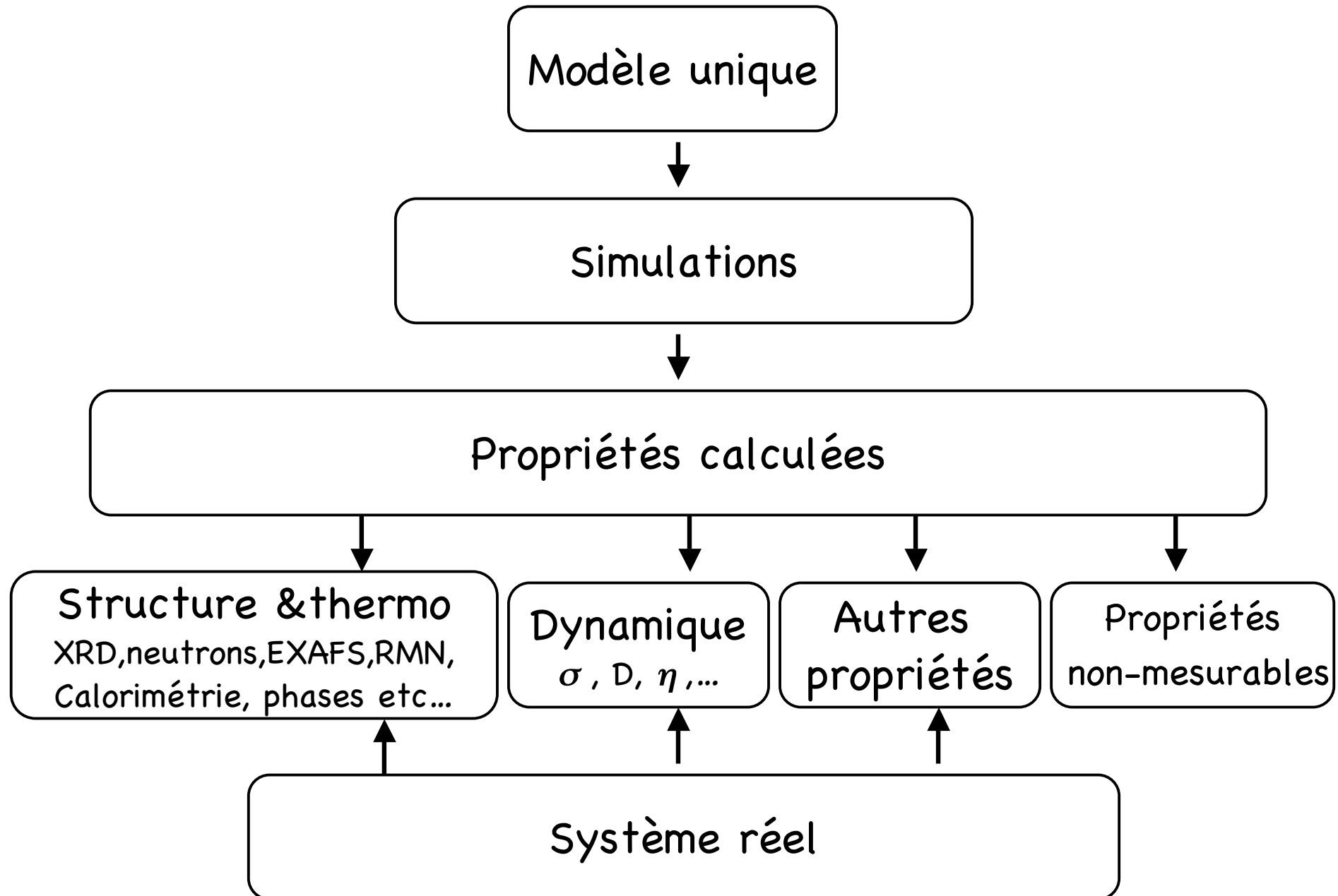


# Modèles-théorie-simulations-expérience



# 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'invalidé 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 !



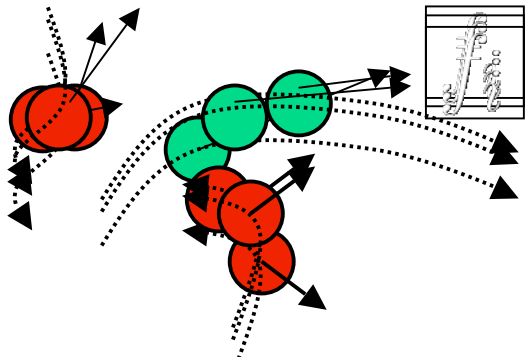
# Comment exploiter le modèle ?

---

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)

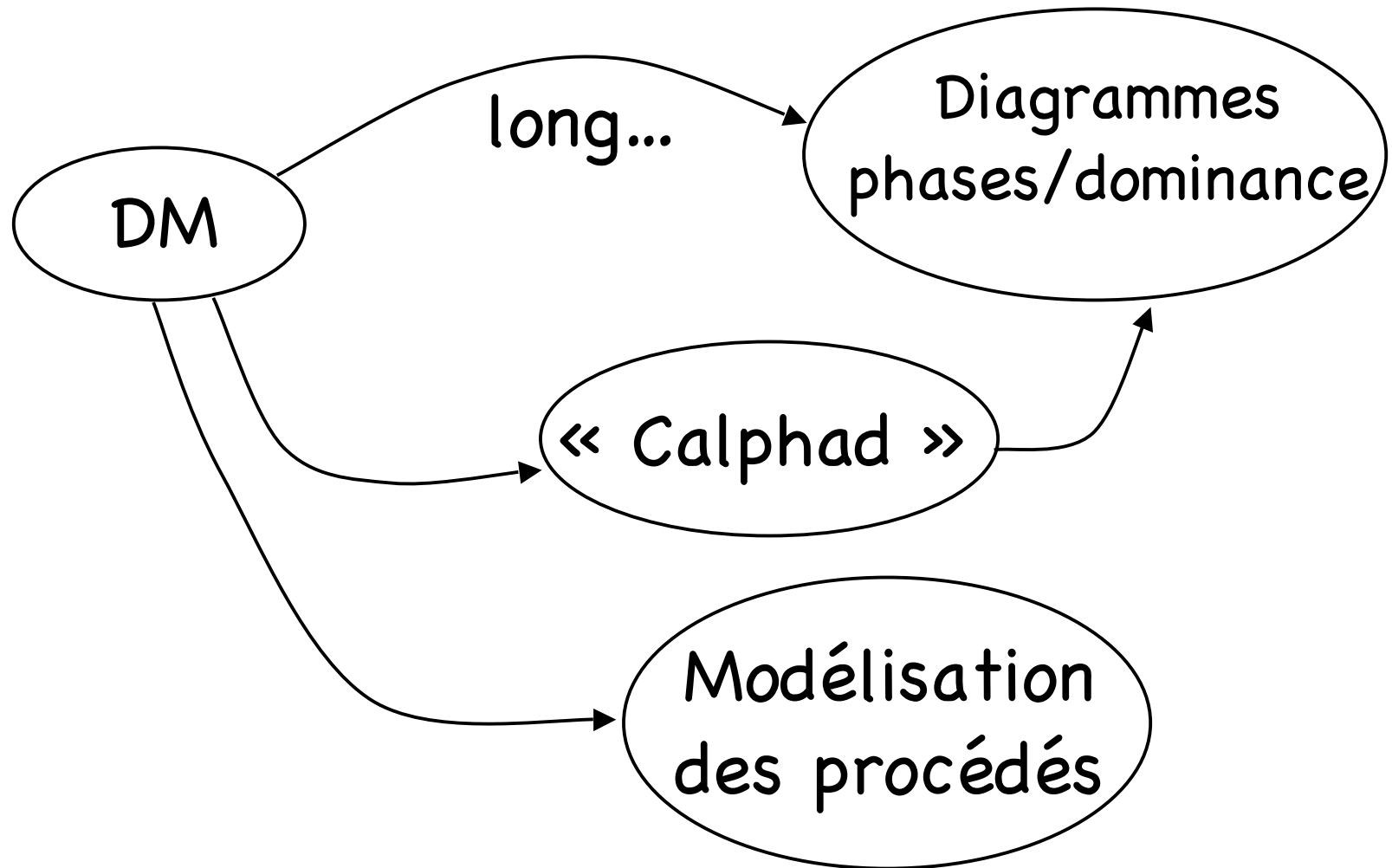
## ■ Le principe de la simulation

---

- 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 :

$$\begin{array}{cccccc} \oplus & \oplus & \oplus & \ominus & \ominus & \ominus \end{array} \quad V = \frac{z_i z_j e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}$$

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<sup>er</sup> modèles d'halogénures alcalins : Tosi & Fumi 1964

1<sup>ère</sup> 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

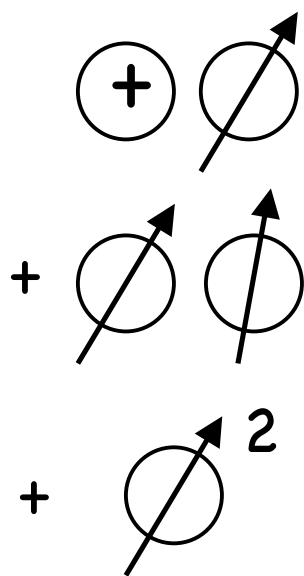
(P.A. Madden, depuis ~1989)



# Modèles polarisables ( $\text{Cl}^-$ , $\text{F}^-$ , $\text{O}^{2-}$ )

---

charge  $q^i$  +  charge  $q^i$  et dipôle  $\mu^i$


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


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

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

# Modèles polarisables ( $\text{Cl}^-$ , $\text{F}^-$ , $\text{O}^{2-}$ )

---

charge  $q^i$  +  charge  $q^i$  et dipôle  $\mu^i$

$$V_{\text{polarisation}} = \sum_{ij} \left( q^i \mu_{\alpha}^j g_D^{ij}(r^{ij}) - q^j \mu_{\alpha}^i g_D^{ij}(r^{ij}) \right) T_{ij}^{\alpha} \\ - \mu_{\alpha}^i \mu_{\beta}^j T_{ij}^{\alpha\beta} \\ + \sum_i \frac{1}{2\alpha^i} |\mu^i|^2$$

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

$\alpha^i$  : 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  $\mu^i$
- 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

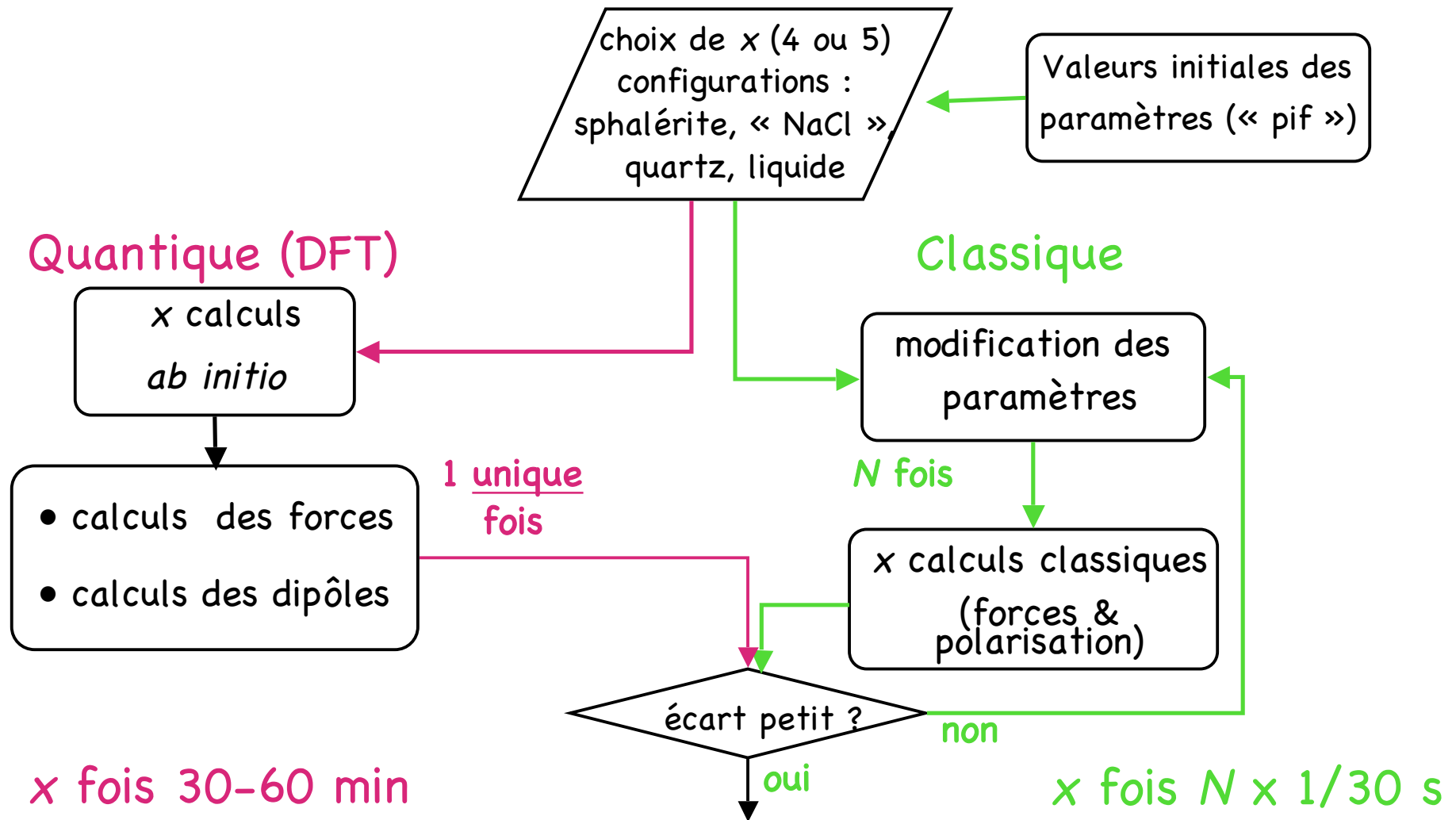
Impossible avec les fluorures...

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

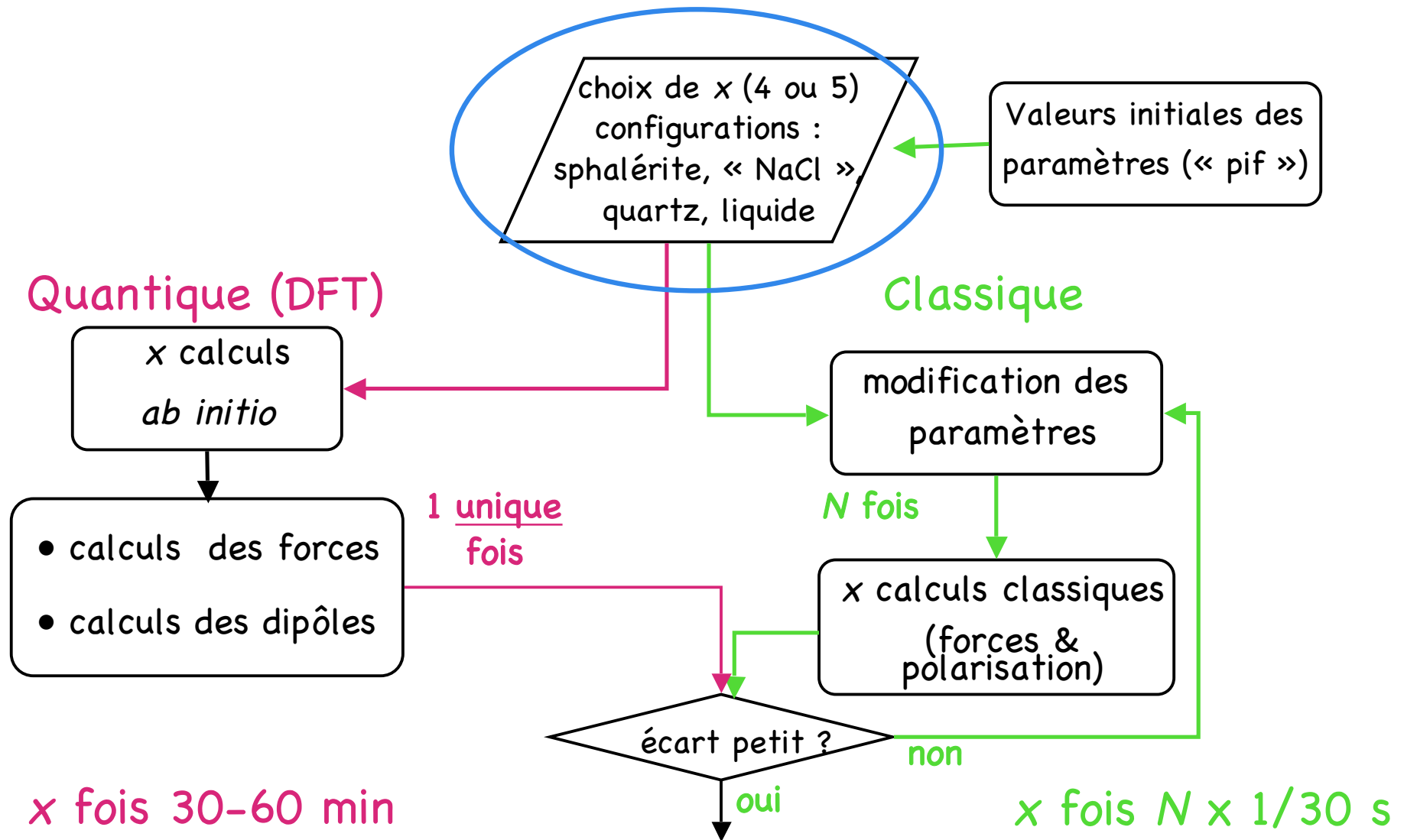
Avantages :

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

# Détermination des paramètres *ab initio* (1)



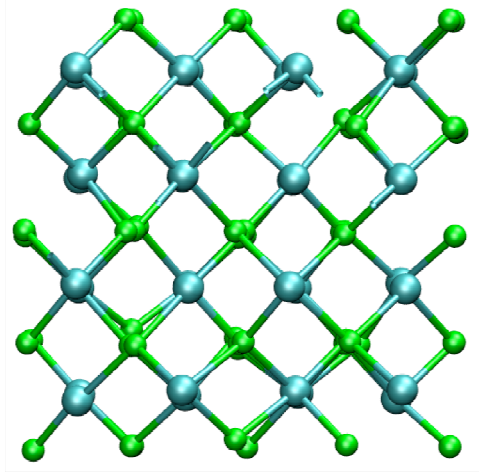
# Détermination des paramètres *ab initio* (1)



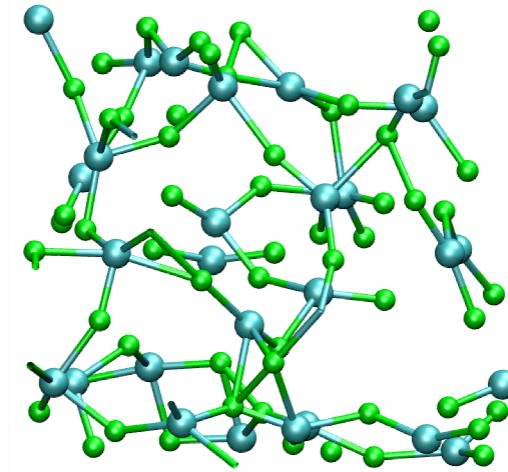
# Détermination des paramètres *ab initio* (2)

---

Exemple :  $\text{CaF}_2$



solide



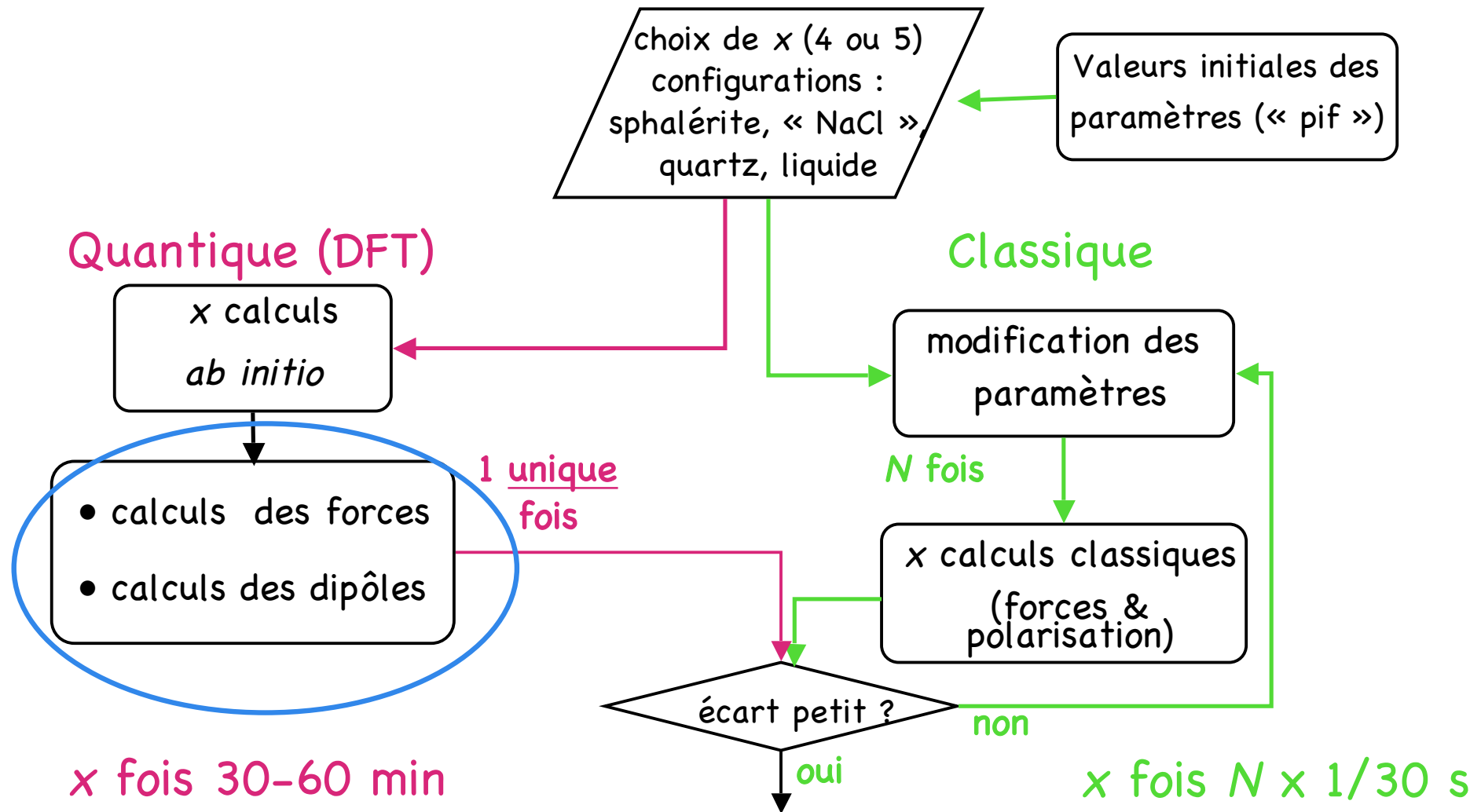
liquide

Coordinations différentes :

- Distances entre voisins différentes
- Nombre de voisins différents



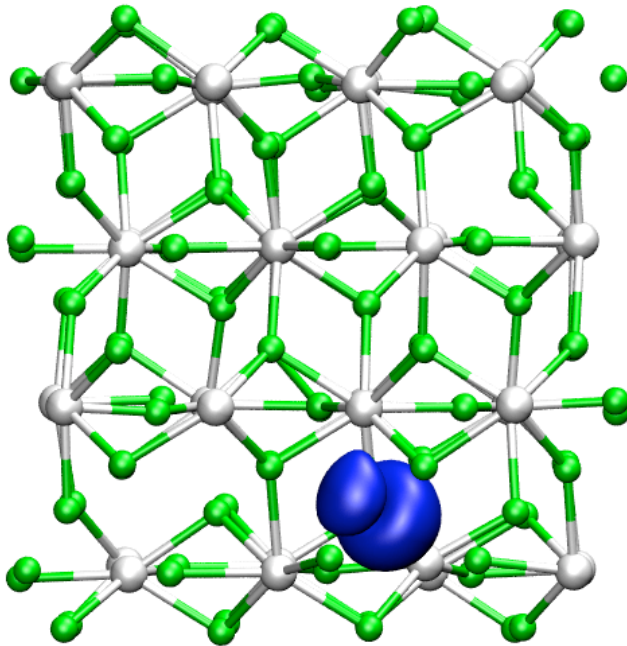
# Détermination des paramètres *ab initio* (3)



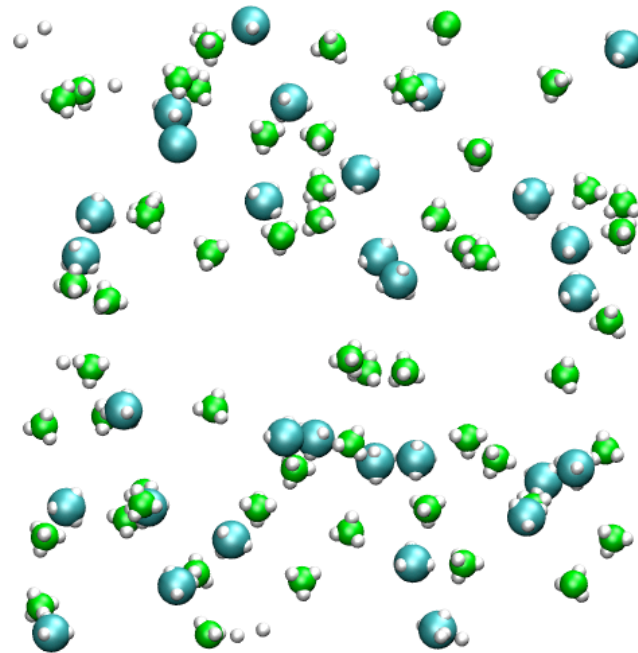
# Détermination des paramètres *ab initio* (3)

---

Exemple : dipôles dans  $\text{YF}_3$



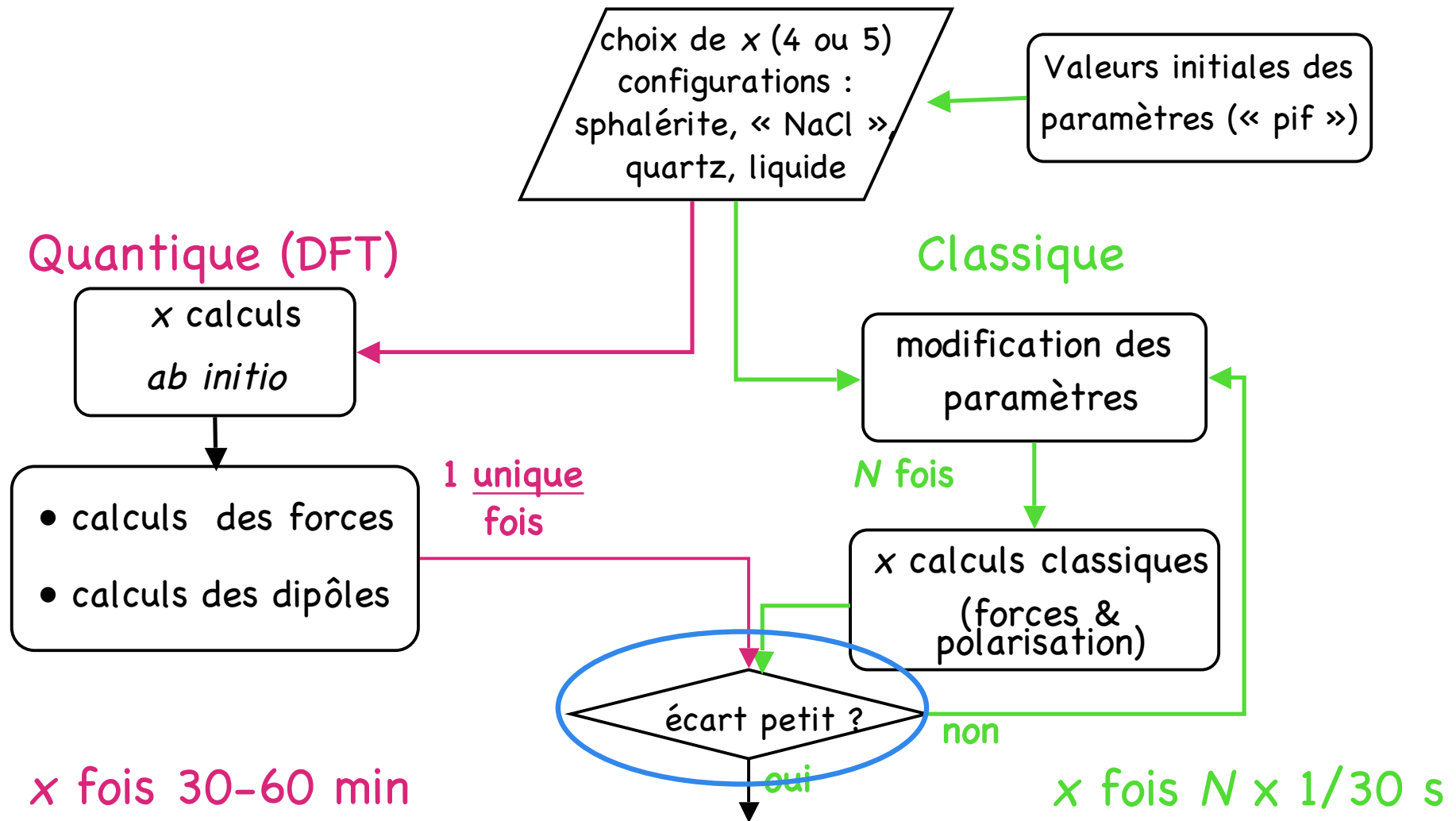
Orbitales localisées  
de Wannier



Centres de Wannier =  
doublets

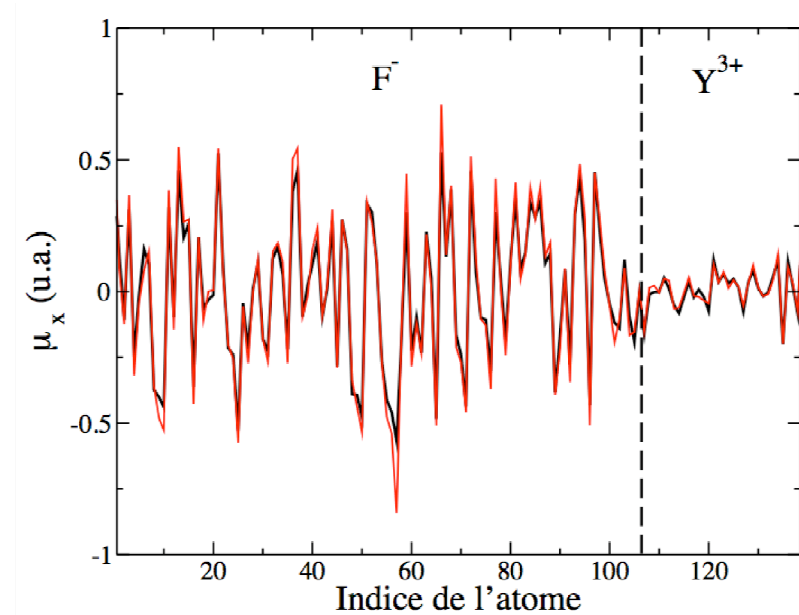
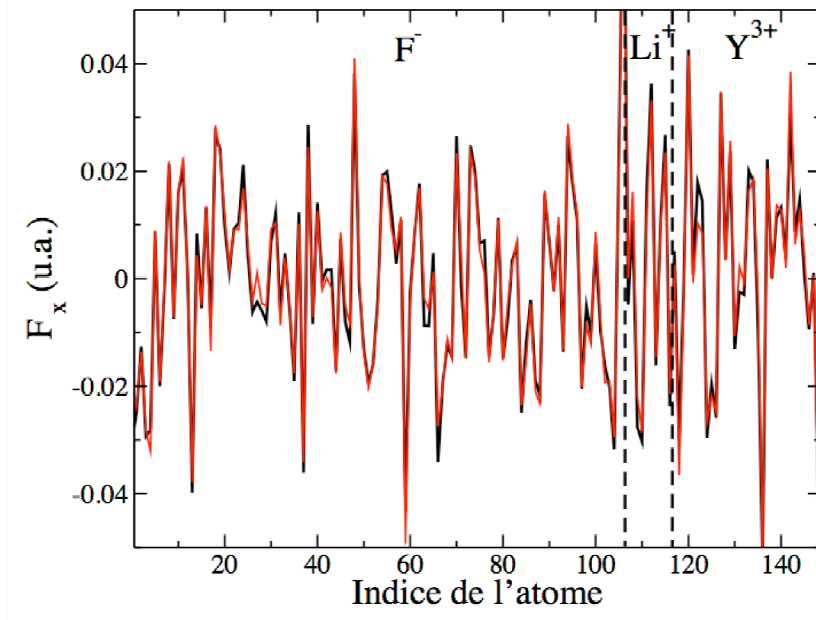
(Forces : théorème de Hellman-Feynmann)

# Détermination des paramètres *ab initio* (3)



# Détermination des paramètres *ab initio* (4)

Exemple d'un mélange LiF-YF<sub>3</sub> rouge : *ab initio*,



« On ne voit rien ! »

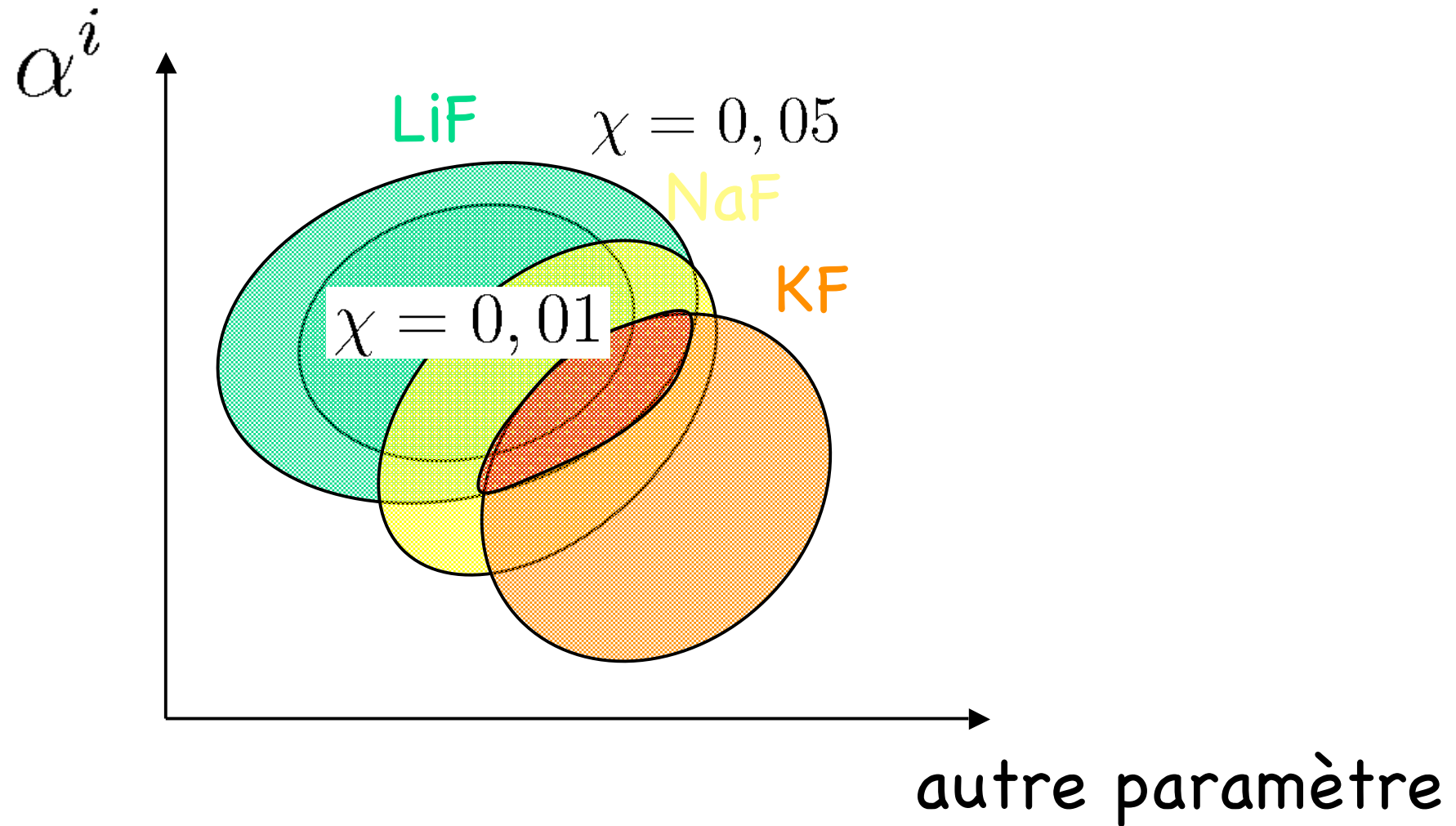
$$\chi_P = 0,056$$

et

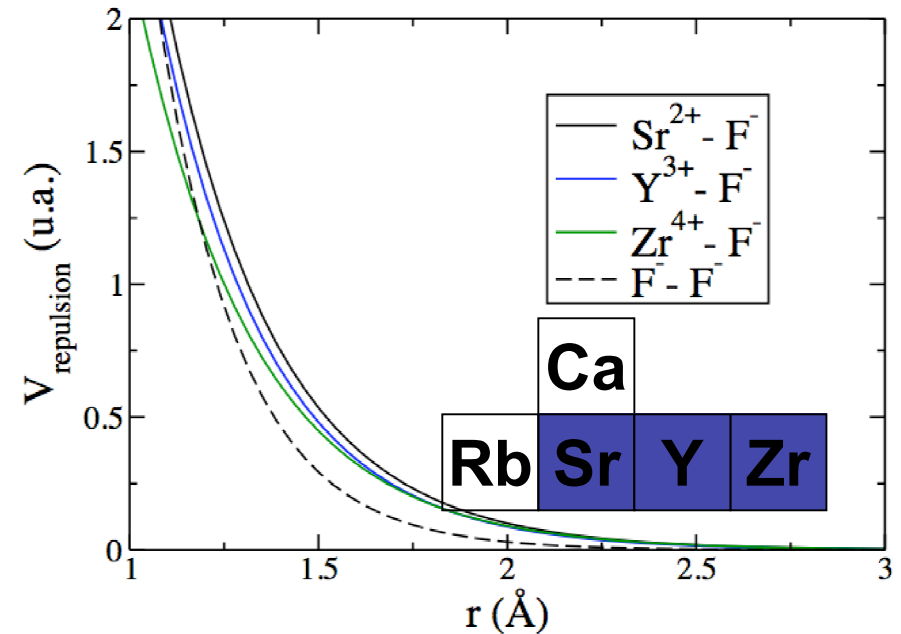
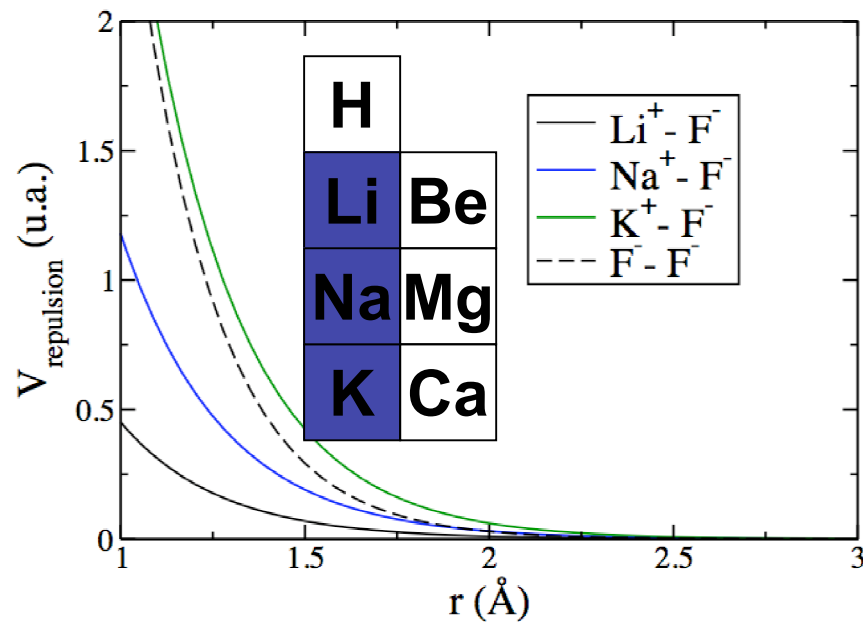
$$\chi_F = 0,068$$

# 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 <sup>-</sup>	7,9
Li <sup>+</sup>	0
Na <sup>+</sup>	1,0
K <sup>+</sup>	5,0
Be <sup>2+</sup>	0
Ca <sup>2+</sup>	3,1
Sr <sup>2+</sup>	5,1
Y <sup>3+</sup>	3,8
La <sup>3+</sup>	7,5
Zr <sup>4+</sup>	2,9

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

# Modèles disponibles (et validés)

---

## Fluorures (non-empiriques)

$\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,

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

$\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{La}^{3+}$

$\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{Th}^{4+}$ , ( $\text{U}^{4+}$ )

-> M. Salanne, LI2C, Paris

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

$\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ , ...

$\text{Sc}^{3+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{U}^{3+}$

-> P.A. Madden, Oxford

## Oxydes (semi-empiriques, non-empiriques)

$\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$

$\text{Al}^{3+}$

$\text{Si}^{4+}$

-> 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.

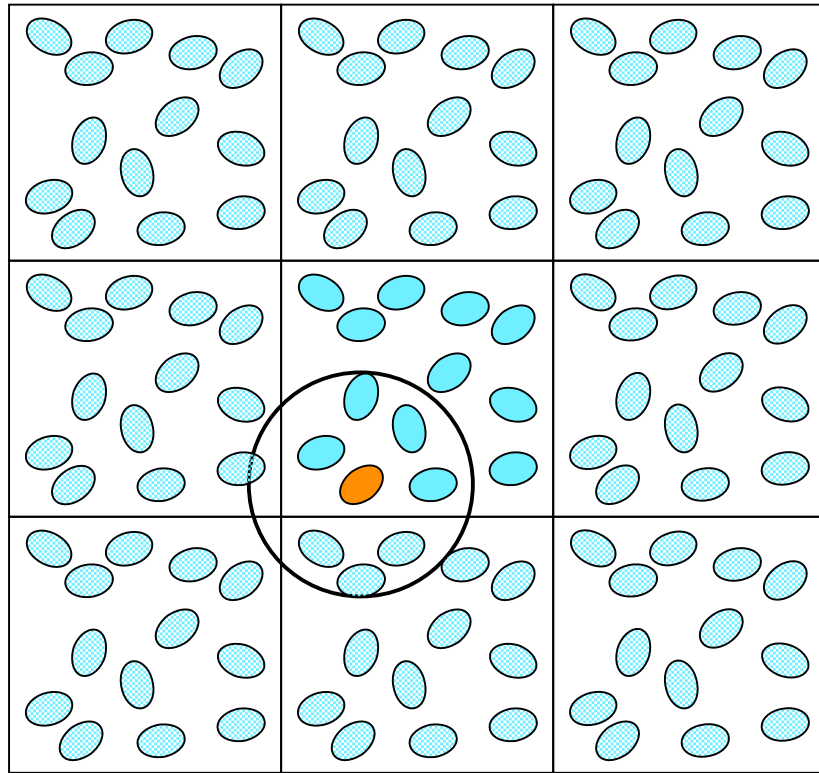
- La procédure pour paramétrer « *ab initio* » les modèles est bien établie.
- Les paramètres ont *tous* un sens physique. Ils sont indépendants (leur nombre est réduit).
- fluorures et chlorure : les dipôles suffisent ;  
Oxydes : nécessité d'introduire les quadrupôles
- Pour les ions moléculaires, il reste beaucoup de travail...

---

# La dynamique moléculaire en pratique

# Conditions périodiques

---



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

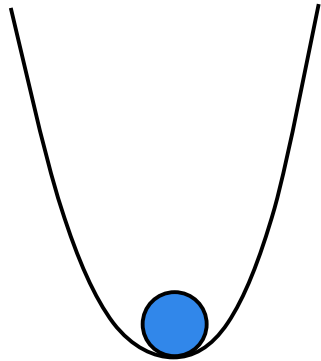
$$V \propto r^{-n} \quad n \geq 2$$

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

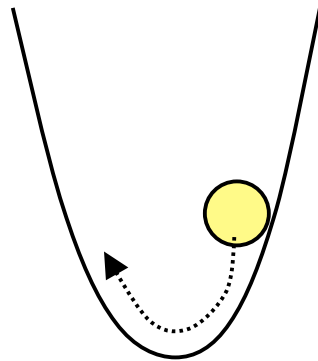
# Thermalisation

---

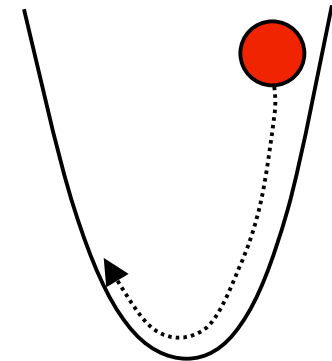
Température et mécanique :



$$T = 0K$$



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



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

-> 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)



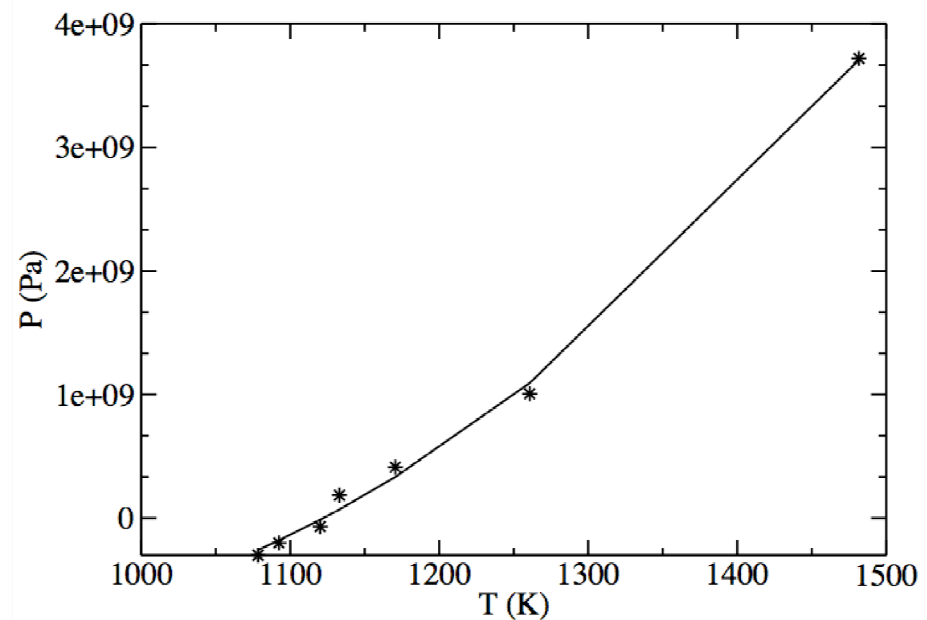
# En bref (...déjà vu)

---

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

Changements de phase :

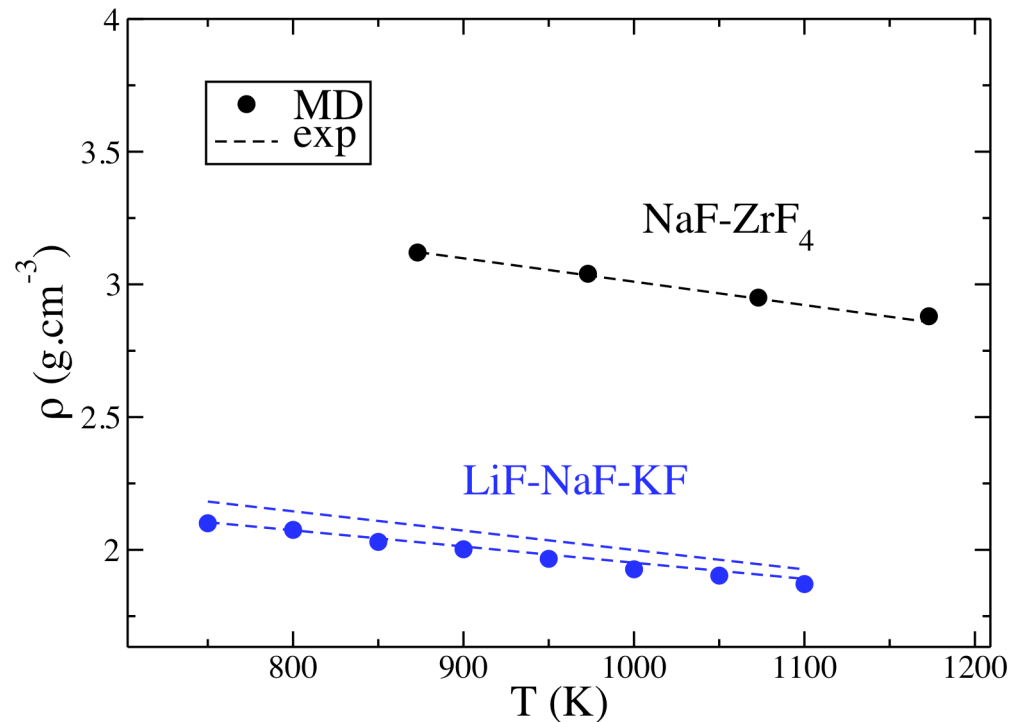
LiF :  $T_{\text{exp}} = 1121 \pm 2\text{K}$   
 $T_{\text{calc}} = 1122 \pm 1\text{K}$



# 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...

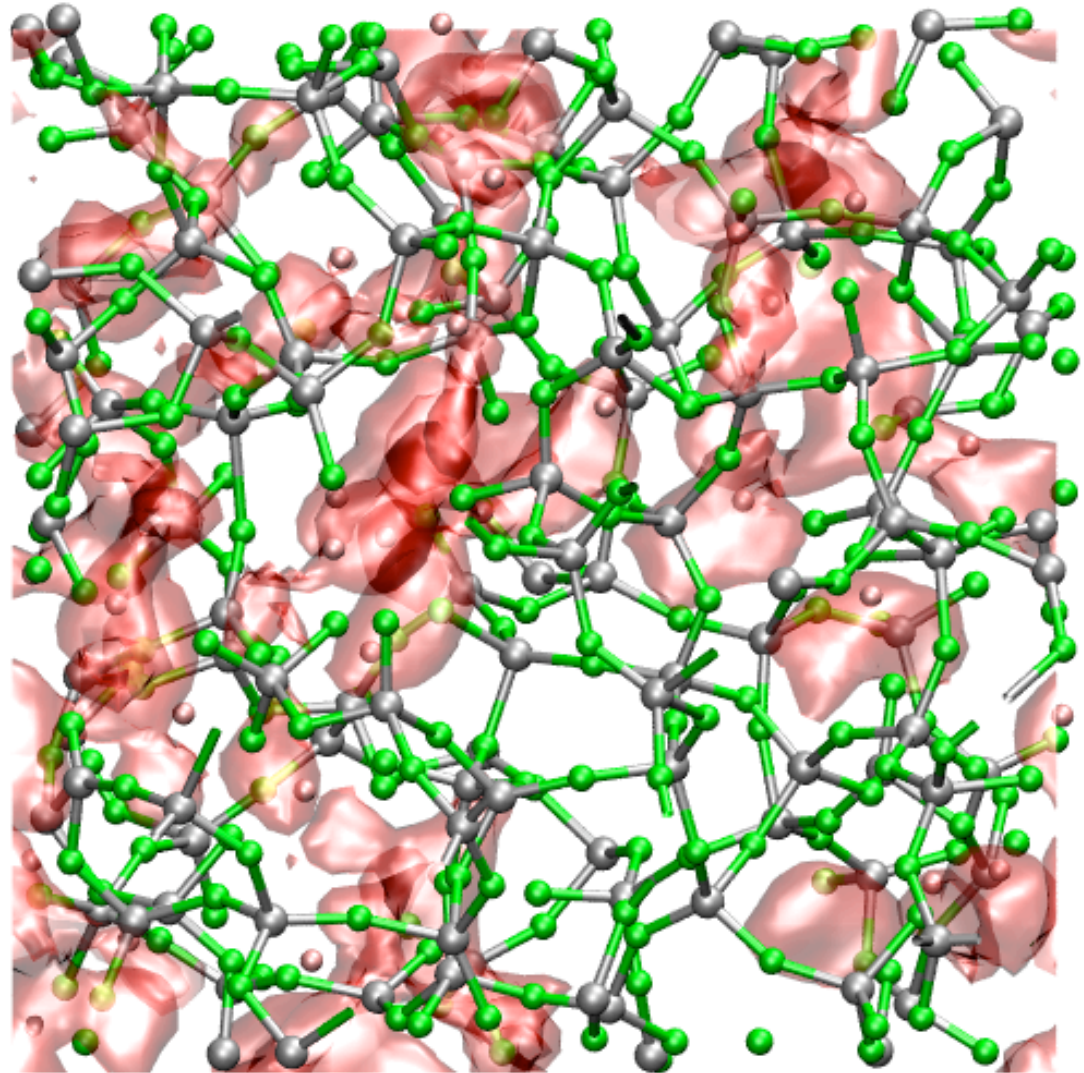


# Structures

---

$\text{LiF-BeF}_2$  20:80  
à 800 K

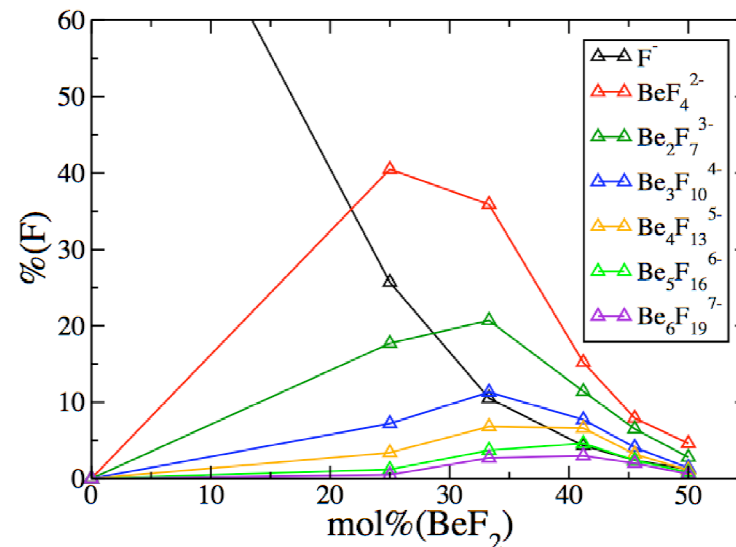
Zones de forte  
densité de  $\text{Li}^+$  =  
Zones de diffusion  
coopérative des  $\text{Li}^+$



# Spéciation (1) : formation de réseaux

---

Mélanges LiF-BeF<sub>2</sub>  
à 1200 K

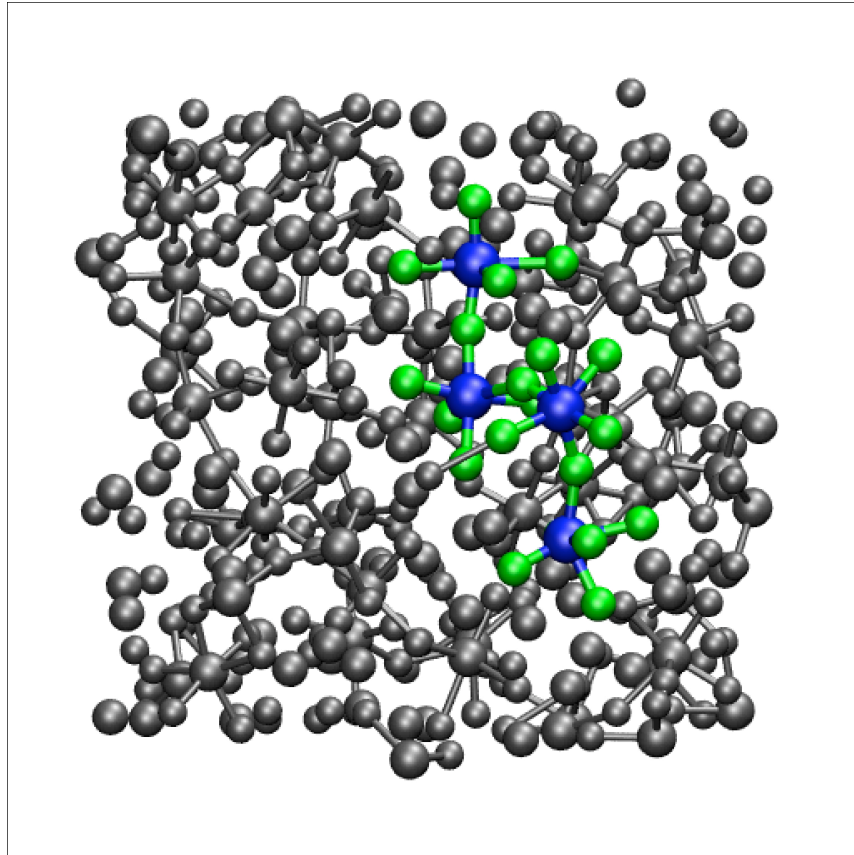
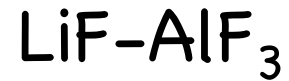


Proportions d'espèces

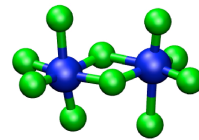
-> injection dans CALPHAD -> diagramme de phase

# Spéciation (2) : complexes et acidité

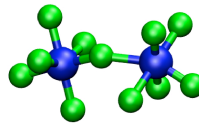
---



Deux types de connexions :



Par les arêtes



Par les sommets

Liens avec la RMN et l'acidité

# Spéciation (3) : « complexes »

---

Spéciation

$\text{LaCl}_3$  dans KCl

Nombre de coordination

(moyen & instantané)

temps de résidence

-> lien avec la RMN

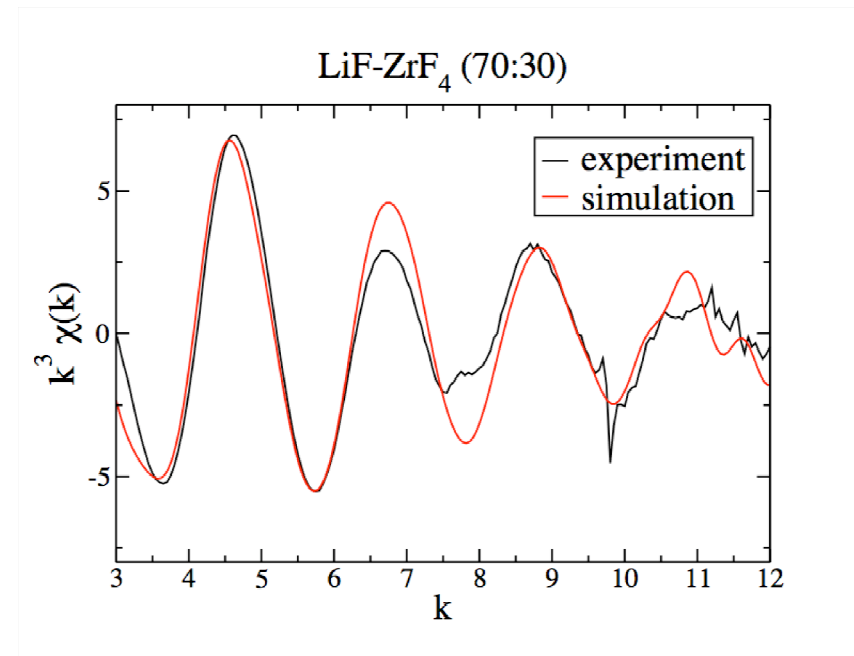
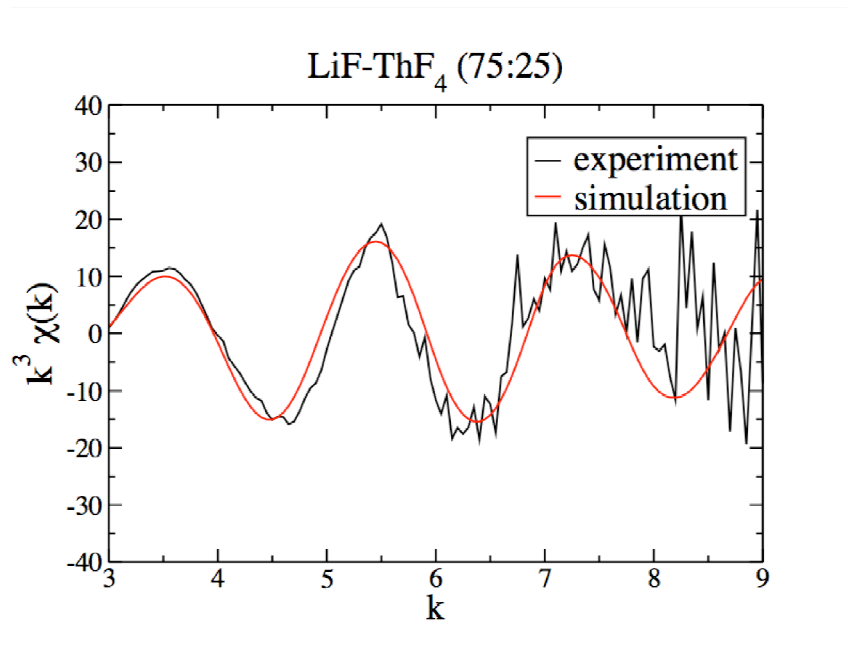
Films disponible sur le site :

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

# EXAFS

---

Trajectoire  $\rightarrow$  échantillon de configurations  
(~ 20 000)  $\rightarrow$  FEFF  $\rightarrow$  Spectre



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

---

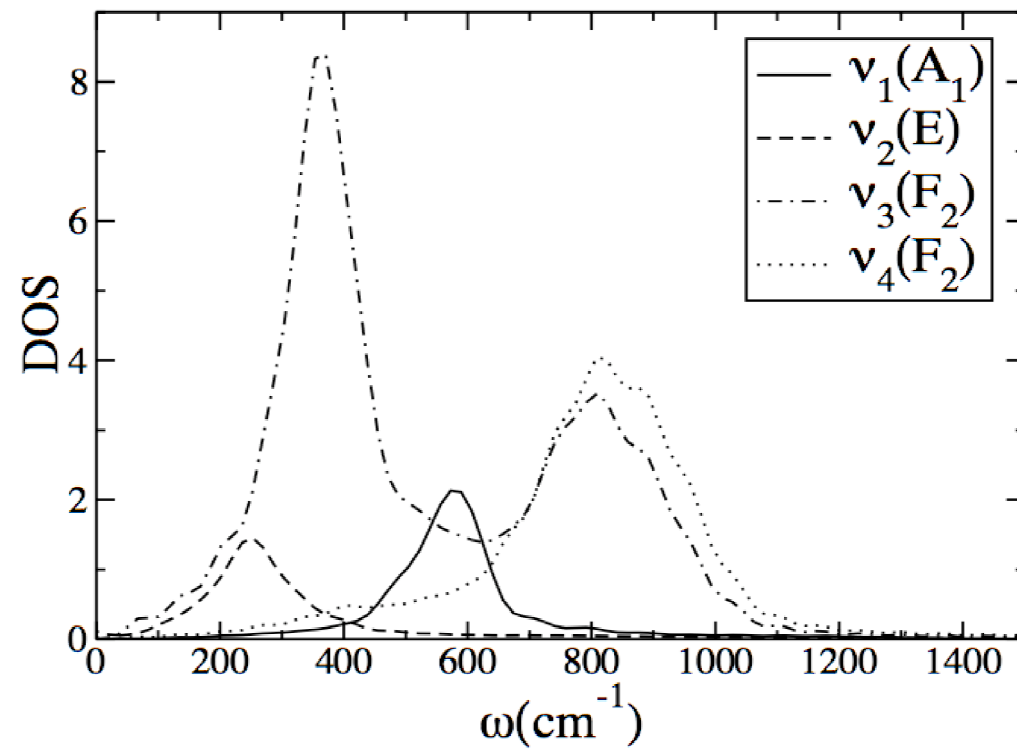
Obtention de grandeurs dynamiques



# IR et Raman

---

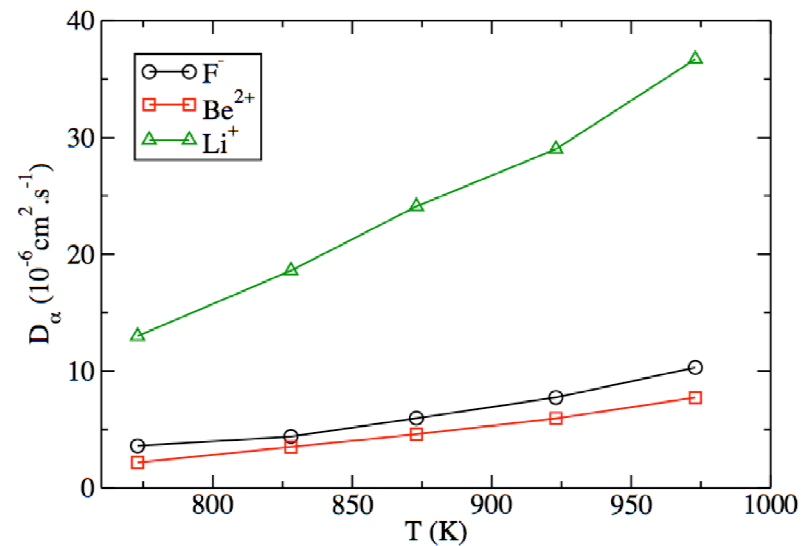
LiF-BeF<sub>2</sub>



# Coefficients d'autodiffusion

---

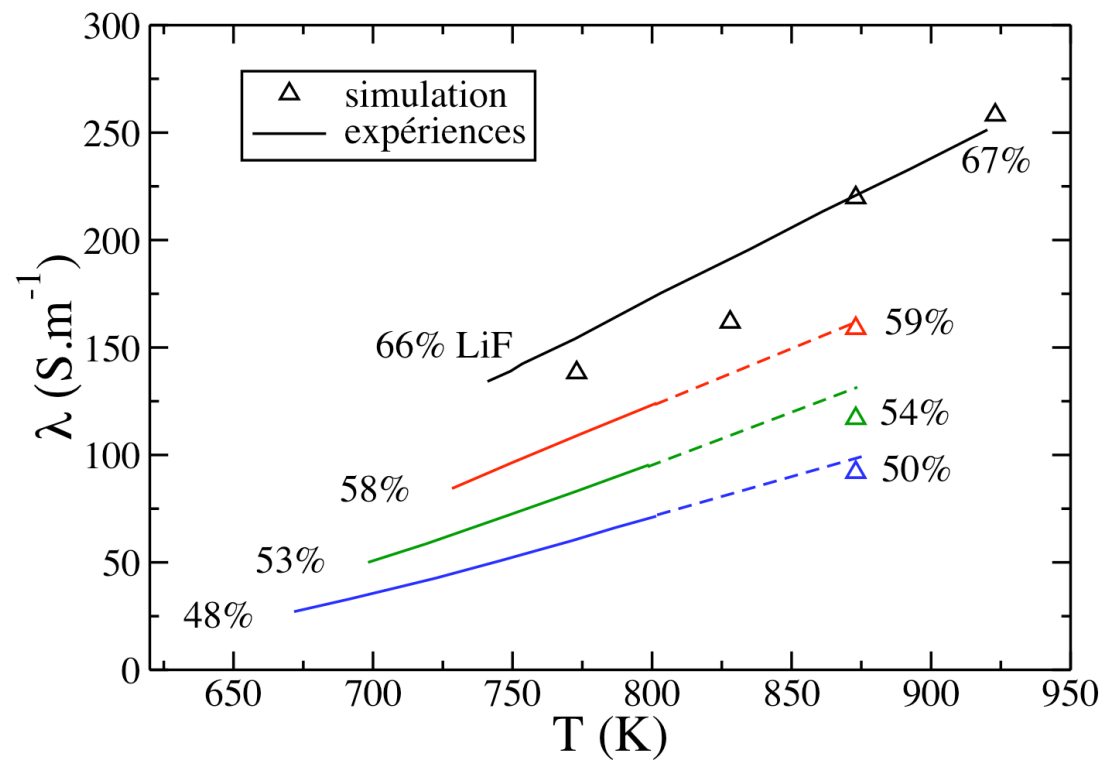
LiF-BeF<sub>2</sub>       $D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{3} \langle (r(t) - r(0))^2 \rangle$



# Conductivité électrique

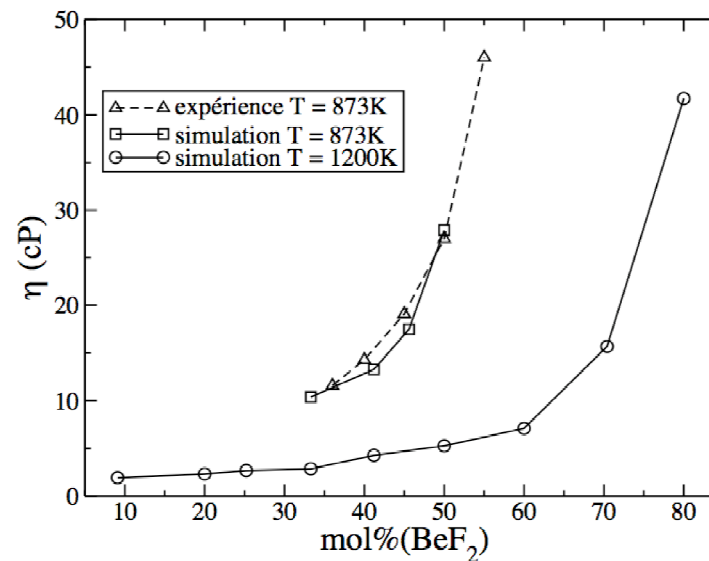
LiF-BeF<sub>2</sub>

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



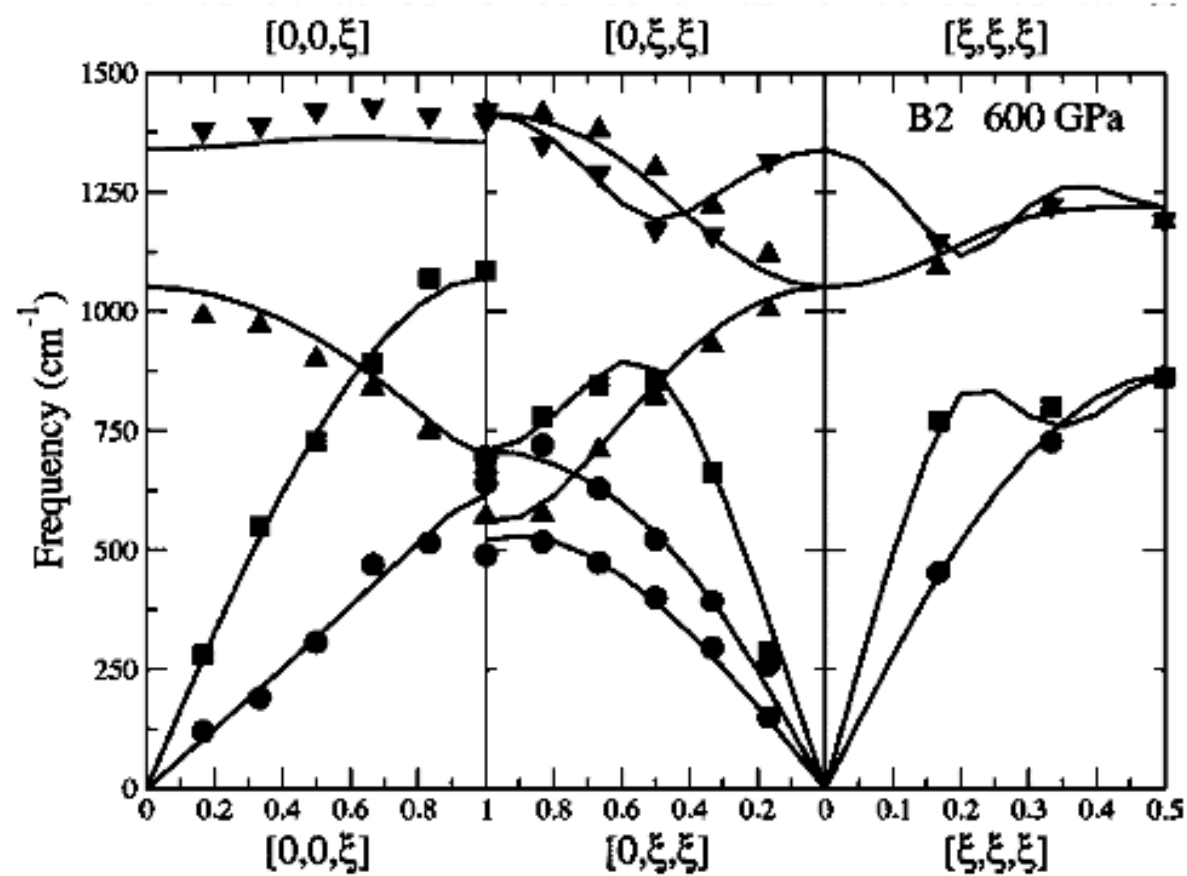
# Viscosité

LiF-BeF<sub>2</sub>       $\eta = \frac{\beta}{V} \int_0^\infty \langle \sigma_{\alpha\beta}(t) \cdot \sigma_{\alpha\beta}(0) \rangle dt$



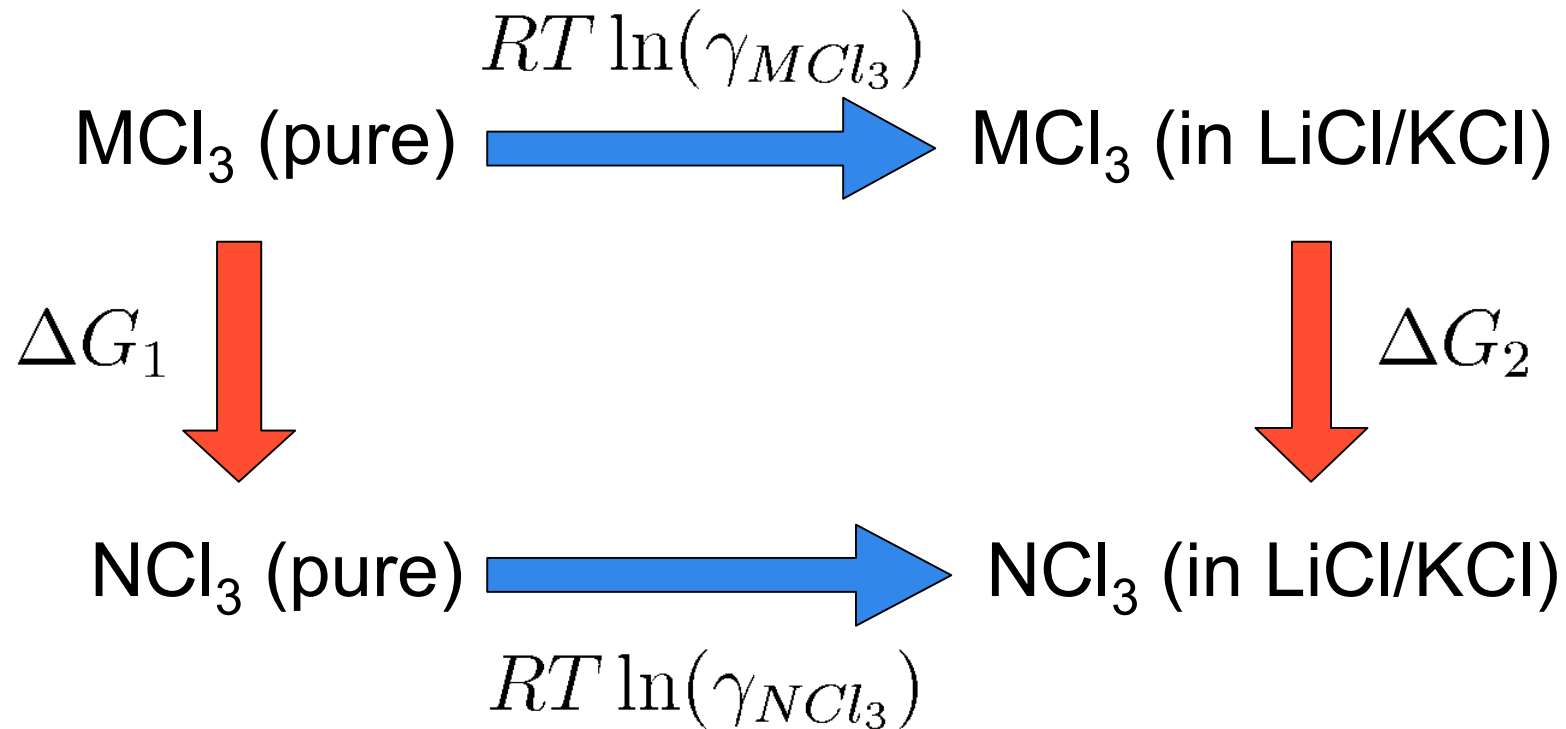
# Phonons (solide)

MgO



# Rapports de coefficients d'activité

---



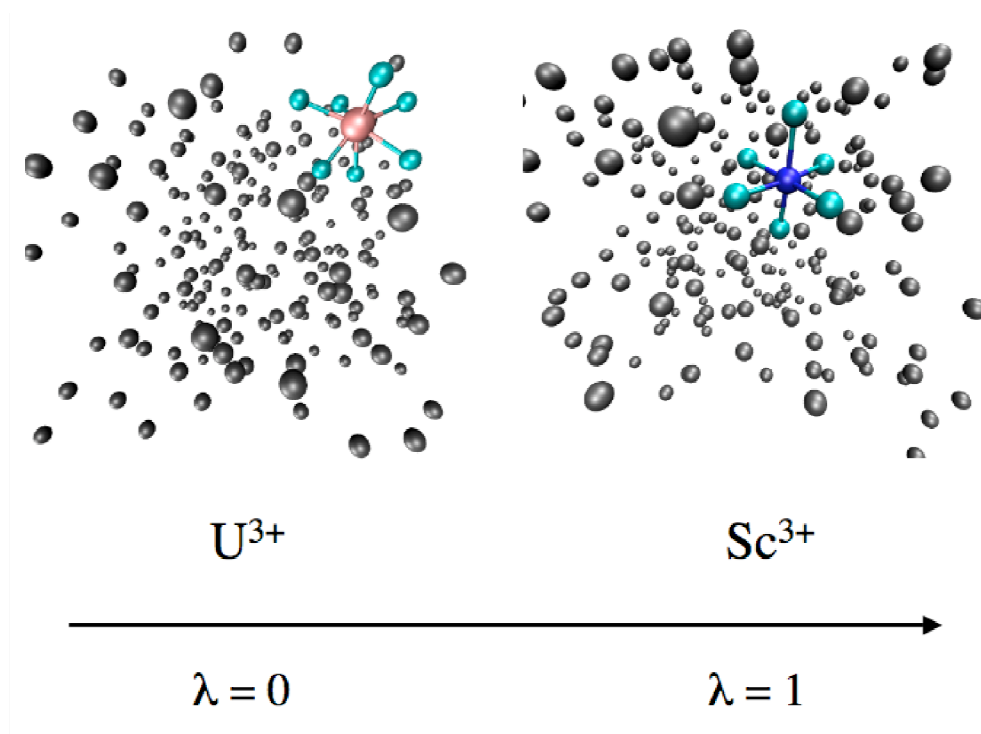
$$\Delta G_2 - \Delta G_1 = RT \ln \left( \frac{\gamma_{MCl_3}}{\gamma_{NCl_3}} \right)$$

# Rapports de coefficients d'activité (2)

---

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

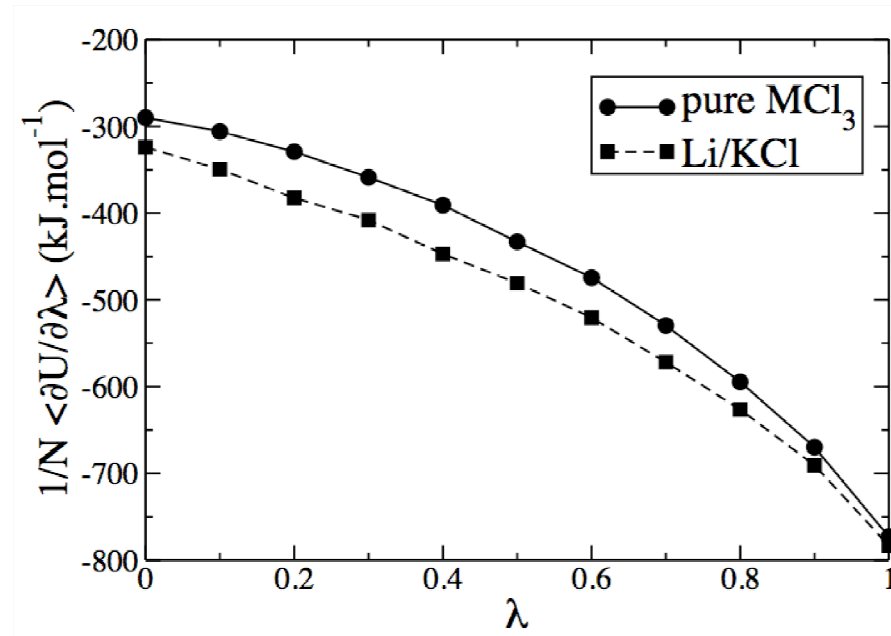
$$V(\lambda) = (1 - \lambda)V_{MCl_3/LiKCl} + \lambda V_{NCl_3/LiKCl}$$



(la coordination passe de 7 à 6)

## Rapports de coefficients d'activité (3)

---

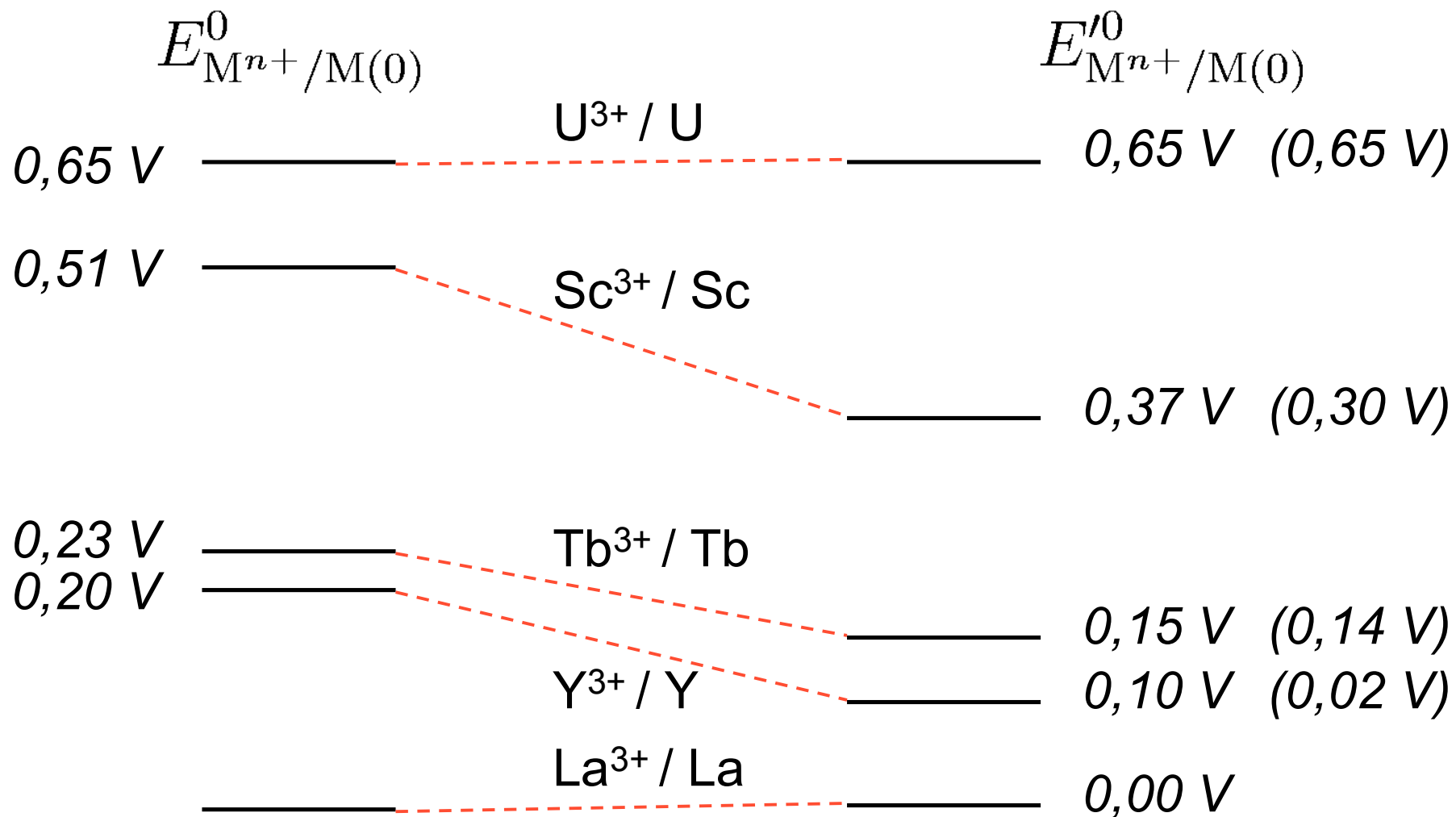


$$\Delta G_i = \int_0^1 \left\langle \frac{\partial V(\lambda)}{\partial \lambda} \right\rangle_{\lambda} d\lambda$$



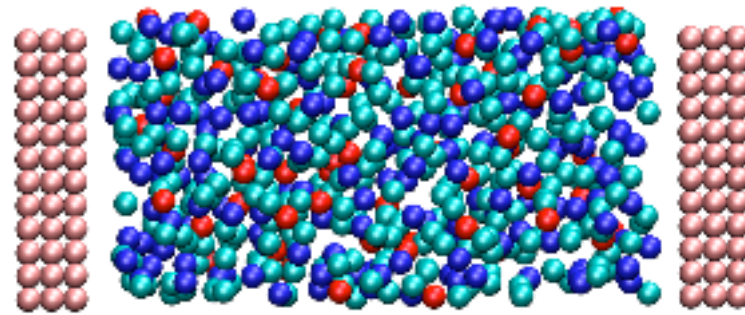
# Rapports de coefficients d'activité (4)

---



# Simulation avec électrodes explicites

---



Simulation à potentiel constant  
Interaction sel-métal mal décrites

Pas de double couche

---

Evolution futures

# Les évolutions probables

---

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