



HAL
open science

Solvatation supercritique de métaux précieux : apports de la simulation moléculaire.

Romain Jonchiere

► **To cite this version:**

Romain Jonchiere. Solvatation supercritique de métaux précieux : apports de la simulation moléculaire.. Chimie théorique et/ou physique. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2013. Français. NNT : . tel-00910302

HAL Id: tel-00910302

<https://theses.hal.science/tel-00910302v1>

Submitted on 27 Nov 2013

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



**THÈSE DE DOCTORAT
DE L'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE**

Spécialité : Physique

École doctorale : « ED 397 - Physique et Chimie des Matériaux »

réalisée

à l'Institut de Minéralogie et de Physique des Milieux Condensés
et au Pôle de Physico-Chimie de l'École Normale Supérieure

présentée par

Romain JONCHIERE

pour obtenir le grade de :

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE

Sujet de la thèse :

**Solvatation supercritique de métaux précieux :
apports de la simulation moléculaire.**

soutenue le 17 juin 2013

devant le jury composé de :

M.	BOPP Philippe	Rapporteur
M.	SPRIK Michiel	Rapporteur
M ^{me}	GAIGEOT Marie Pierre	Examinatrice
M.	KIERLIK Edouard	Examineur
M ^{me}	MALIKOVA Natalie	Examinatrice
M.	SAITTA A. Marco	Directeur de thèse
M.	VUILLEUMIER Rodolphe	Membre invité



**THÈSE DE DOCTORAT
DE L'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE**

Spécialité : Physique

École doctorale : « ED 397 - Physique et Chimie des Matériaux »

réalisée

à l'Institut de Minéralogie et de Physique des Milieux Condensés
et au Pôle de Physico-Chimie de l'École Normale Supérieure

présentée par

Romain JONCHIERE

pour obtenir le grade de :

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE

Sujet de la thèse :

**Solvatation supercritique de métaux précieux :
apports de la simulation moléculaire.**

soutenue le 17 juin 2013

devant le jury composé de :

M.	BOPP Philippe	Rapporteur
M.	SPRIK Michiel	Rapporteur
M ^{me}	GAIGEOT Marie Pierre	Examinatrice
M.	KIERLIK Edouard	Examineur
M ^{me}	MALIKOVA Natalie	Examinatrice
M.	SAITTA A. Marco	Directeur de thèse
M.	VUILLEUMIER Rodolphe	Membre invité

Remerciements

J'adresse mes premiers remerciements à Philippe Bopp et Michiel Sprik pour m'avoir fait l'honneur d'être les rapporteurs de ce manuscrit. Je souhaite également remercier Marie-Pierre Gageot, Natalie Malikova et Edouard Kierlik d'avoir accepté d'être membre de mon jury.

Ce travail de thèse s'est déroulé à l'Institut de Minéralogie et de Physique des Milieux Condensés (IMPMC) et au Pôle de Physico-chimie théorique de l'École Normale Supérieure (ENS) sous la direction de Marco Saitta et le co-encadrement de Guillaume Ferlat et Rodolphe Vuilleumier. Je leur adresse à tous les trois mes plus sincères et vifs remerciements. Pour m'avoir accepté comme étudiant tout d'abord et ainsi donné l'opportunité de m'investir dans ce projet. Pour leurs savoirs techniques et scientifiques ensuite, qui m'ont été d'un grand secours à chaque fois qu'une situation épineuse apparaissait. Et enfin pour leur disponibilité et leur sens du contact humain qui ont fait de ces trois ans une expérience agréable et très enrichissante.

Dans le cadre de ce projet, j'ai eu l'occasion de collaborer avec un certain nombre de chercheurs. Je tiens tout particulièrement à remercier Ari Seitsonen sans qui l'utilisation correcte du code de calcul CP2K aurait été une tâche beaucoup plus ardue et longue à maîtriser. Les résultats obtenus à partir des simulations effectuées seraient restés orphelins sans données expérimentales auxquelles les confronter et c'est pourquoi mes remerciements vont également à Alan Soper, Jean-Louis Hazemann et Gleb Pokrovski ainsi qu'à tous les membres de leurs équipes respectives.

Je souhaiterais également remercier Theo de Bruin de l'IFP et François-Xavier Coudert du LECIME qui, même s'il ne sont pas intervenus dans le cadre des travaux de cette thèse, sont à l'origine de mon intérêt pour la simulation moléculaire.

Ces trois ans n'auraient pas été les mêmes sans l'excellent cadre de travail que j'ai trouvé au sein de l'IMPMC. Merci à Adrien, Aisha, Aymeric, Benoît, Florent, Louisiane, Myrtille et Ruidy, mes voisins de bureau, qui ont supporté avec stoïcisme mes sifflements intempestifs. Merci

Remerciements

également à Areej, Damien, Delphine, Gabrielle, Guillaume, Jessica, Marina, Mathilde, Paolo, Sandy, Sylvain et Vincent sans qui le départ vers le restaurant administratif aurait été, certes plus rapide, mais bien moins sympathique.

Je remercie aussi Anne, Aurélie, David, Daniel, Guillaume et Maximilien ainsi que toute l'équipe du Pôle de Physico-chimie théorique de l'ENS pour leur accueil chaleureux durant les six premiers mois de ma thèse. Les mots-croisés du matin et les viennoiseries du vendredi me manquent beaucoup.

Enfin, d'un point de vue plus personnel, je souhaite exprimer ici toute ma gratitude envers ma fiancée Caroline sans qui rien n'aurait été possible.

Table des matières

Introduction générale	13
1 Simulation moléculaire	17
1.1 Principes de la simulation moléculaire	18
1.1.1 Échantillonnage de l'espace des phases	18
1.1.2 Description des interactions du système	21
1.1.3 Boîte de simulation et conditions périodiques aux limites	25
1.1.4 Thermostats	25
1.2 Dynamique moléculaire <i>ab initio</i>	26
1.2.1 Dynamique Born-Oppenheimer	26
1.2.2 La théorie de la fonctionnelle de densité	29
1.3 Quelques éléments sur les propriétés calculées	38
1.3.1 Propriétés structurales	38
1.3.2 Propriétés dynamiques et auto-corrélation des vitesses	45
2 Simulation de l'eau : importance des forces de dispersion	47
2.1 L'ajout des forces de dispersion : solution à une eau DFT mal simulée ?	47
2.2 Simulations <i>ab initio</i> : effet de la correction de Grimme DFT-D3	49
2.2.1 Paramètres des simulations	49
2.2.2 Eau ambiante : mieux simulée car moins structurée et plus mobile	50
2.2.3 Eau supercritique : également mieux simulée car « plus structurée »	57
2.3 Simulations classiques : effet de la suppression des forces de dispersion	65
2.3.1 Démarche et paramètres des simulations	66
2.3.2 Eau ambiante : trois comportements en fonction du rayon de coupure	67
2.3.3 Eau supercritique : un rayon de coupure toujours important	73
2.4 Conclusion	77

3	Les mélanges H₂O/CO₂ en conditions supercritiques	79
3.1	Les systèmes H ₂ O/CO ₂ : des fluides suscitant beaucoup d'intérêt	79
3.2	Paramètres des simulations	81
3.3	Eau pure à différentes conditions supercritiques	82
3.3.1	Fonctions de distribution radiale et facteur de structure	82
3.3.2	Liaisons hydrogène : moins nombreuses à haute température et basse densité	84
3.3.3	Diffusion : plus élevée à densité moindre et température élevée	87
3.3.4	Discussion	87
3.4	Solutions mixtes H ₂ O/CO ₂ à P = 1200 bar et T = 773 K	89
3.4.1	Fonctions de distribution radiale semblables, micro-structures différentes	89
3.4.2	Facteur de structure et spectres vibrationnels : des solutions idéales? . .	94
3.4.3	Liaisons hydrogène : des clusters d'eau de plus en plus petits et isolés . .	98
3.4.4	Diffusion : une évolution pour H ₂ O, pas pour CO ₂	99
3.4.5	Discussion	100
3.5	Conclusion	101
4	Solvatation de l'argent et de l'or dans l'eau pure	103
4.1	Des éléments nouveaux différents pour chacun des deux systèmes	103
4.2	Paramètres des simulations	105
4.3	Solvatation de l'argent en présence d'ions chlorure	107
4.3.1	Identification et stabilité des complexes	107
4.3.2	Localisation de l'ion sodium Na ⁺	109
4.3.3	Géométries des complexes : une première couche de solvatation compliquée	111
4.3.4	Signaux EXAFS : comparaison avec l'expérience	120
4.3.5	Discussion	122
4.4	Solvatation de l'or en présence d'ions hydrosulfure	124
4.4.1	Identification des complexes	124
4.4.2	Géométries des complexes : une structure très linéaire	125
4.4.3	Signaux EXAFS : un accord théorie/expérience encore non atteint	129
4.4.4	Discussion	132
4.5	Conclusions	133
5	Effet de la présence de CO₂ sur la solvatation de l'or et de l'argent	135
5.1	La présence de CO ₂ : de nombreux effets possibles	135
5.2	Paramètres des simulations	137
5.3	Identification et stabilité des complexes : deux comportements différents	138
5.4	Des complexes à la géométrie peu impactée	139

5.4.1	Les complexes de l'argent	139
5.4.2	Les complexes de l'or	141
5.5	Signaux MD-EXAFS : peu de modifications en présence de CO ₂	147
5.6	Discussion	149
5.7	Conclusions	150
Conclusion générale		151
A Étude de la convergence		153
A.1	Le code CP2K et la méthode <i>Gaussian and plane waves</i>	153
A.2	Méthode	154
A.3	Étude de la convergence des forces	156
A.3.1	Eau pure et solutions mixtes H ₂ O/CO ₂ : l'importance du lissage	156
A.3.2	Systèmes chlorés de l'argent (AgCl ₃ dans H ₂ O) : l'importance du rayon de coupure relatif	157
A.4	Exemples de conséquences dans le cas de l'eau.	160
A.5	Conclusions	161
Références bibliographiques		161

TABLE DES MATIÈRES

Table des figures

1.1	Indexation des plus proches voisins au cours de la simulation.	39
1.2	Fonctions de distribution radiale des plus proches voisins $g^i(r)$	40
1.3	Fonctions de distribution angulaire formés par les plus proches voisins.	40
1.4	Définition de la liaison hydrogène	41
1.5	Spectre d'absorption des rayons X.	43
2.1	Distribution radiale pour l'eau ambiante <i>ab initio</i>	51
2.2	Distribution spatiale de chaque voisin pour l'eau ambiante <i>ab initio</i>	53
2.3	Liaisons hydrogène et clusters pour l'eau ambiante <i>ab initio</i>	55
2.4	Distribution radiale pour l'eau supercritique <i>ab initio</i>	58
2.5	Facteurs de structure de l'eau supercritique <i>ab initio</i>	60
2.6	Distribution spatiale de chaque voisin pour l'eau supercritique <i>ab initio</i>	61
2.7	Liaisons hydrogène et clusters pour l'eau supercritique <i>ab initio</i>	63
2.8	Potentiels de LJ avec ou sans modification	66
2.9	Influence du rayon de coupure pour l'eau ambiante classique : g_{OO} et D	68
2.10	Distribution spatiale de chaque voisin pour l'eau ambiante classique	69
2.11	Comparaison <i>ab initio</i> vs. classique pour l'eau ambiante	71
2.12	Influence du rayon de coupure pour l'eau supercritique classique : g_{OO}	74
2.13	Influence du rayon de coupure pour l'eau supercritique classique : D	75
2.14	Distribution spatiale de chaque voisin pour l'eau supercritique classique	76
3.1	Distributions radiales et facteurs de structure des eaux supercritiques	83
3.2	Liaisons hydrogène et clusters des eaux supercritiques	85
3.3	Distributions radiales des systèmes H_2O/CO_2	91
3.4	Fonctions $g_{Ow-O_{wn}}$ et g_{Ow-C_n} des systèmes H_2O/CO_2	92
3.5	Fonctions g_{C-C_n} et $g_{C-O_{wn}}$ des systèmes H_2O/CO_2	93
3.6	Facteurs de structure des systèmes H_2O/CO_2 (1)	95
3.7	Facteurs de structure des systèmes H_2O/CO_2 (2)	96

TABLE DES FIGURES

3.8	Spectres vibrationnels des systèmes H ₂ O/CO ₂	97
3.9	Liaisons hydrogène et clusters des systèmes H ₂ O/CO ₂	98
4.1	Identification des complexes chlorés de l'argent	108
4.2	Localisation de l'ion Na ⁺	110
4.3	Image de la géométrie moyenne des complexes AgCl _n ⁽ⁿ⁻¹⁾⁻ (n = 2-4)	111
4.4	Structure de Ag ⁺ dans l'eau pure	112
4.5	Structure de AgCl(H ₂ O) dans l'eau	114
4.6	Structure de AgCl ₂ ⁻ dans l'eau	115
4.7	Structure de AgCl ₃ ²⁻ dans l'eau	117
4.8	Structure de AgCl ₃ ²⁻ (H ₂ O) dans l'eau	118
4.9	Structure de AgCl ₄ ³⁻ dans l'eau	119
4.10	Signaux EXAFS pour Ag ⁺	121
4.11	Identification des complexes sulfurés de l'or	125
4.12	Structure de Au(H ₂ O) ₂ ⁺ dans l'eau	126
4.13	Structure de Au(HS)(H ₂ O) dans l'eau	127
4.14	Structure de Au(HS)(H ₂ S) dans l'eau	128
4.15	Structure de Au(HS) ₂ ⁻ dans l'eau	130
4.16	Signaux EXAFS pour Au ⁺	131
5.1	Solubilité comparée de l'or et de l'argent en présence de CO ₂	136
5.2	Stabilité des complexes chlorés de l'argent en présence de CO ₂	138
5.3	Structure de Ag ⁺ en présence de 25 % de CO ₂	140
5.4	Structure de AgCl ₂ ⁻ en présence de 25 % de CO ₂	142
5.5	Structure de Au(H ₂ O) ₂ ⁺ en présence de 25 % de CO ₂	143
5.6	Structure de Au(HS)(H ₂ O) en présence de 25 % de CO ₂	144
5.7	Structure de Au(HS)(H ₂ S) en présence de 25 % de CO ₂	145
5.8	Structure de Au(HS) ₂ ⁻ en présence de 25 % de CO ₂	146
5.9	Signaux EXAFS pour Ag ⁺ et Au ⁺ en présence de 25 % de CO ₂	148
A.1	Convergence des forces : eau pure	155
A.2	Convergence des forces : système H ₂ O/CO ₂	156
A.3	Convergence des forces : système AgCl ₃ dans H ₂ O	157
A.4	Convergence des forces : système AgCl ₃ ²⁻ dans H ₂ O	158
A.5	Convergence des forces : système Na ⁺ + AgCl ₂ ⁻ dans H ₂ O	159
A.6	Convergence des forces : impact sur la structure de l'eau simulée	161

Liste des tableaux

2.1	Paramètres des simulations <i>ab initio</i> de l'eau	50
2.2	Récapitulatif des extrema des fonctions de distribution radiale	50
2.3	Coefficients d'auto-diffusion de l'eau ambiante <i>ab initio</i>	52
2.4	Coefficients d'auto-diffusion de l'eau supercritique <i>ab initio</i>	60
3.1	Paramètres des simulations pour les systèmes H ₂ O/CO ₂	82
3.2	Coefficients d'auto-diffusion des eaux supercritiques	87
3.3	Coefficients d'auto-diffusion des systèmes H ₂ O/CO ₂	100
4.1	Paramètres particuliers pour Ag ⁺ et Au ⁺ dans l'eau	106
4.2	Proportion des différents complexes chlorés de l'argent	109
4.3	Identification des différents complexes de Au ⁺	125
5.1	Paramètres particuliers pour Ag ⁺ et Au ⁺ en présence de CO ₂	137
5.2	Identification des différents complexes de Au ⁺ en présence de 25 % de CO ₂	139
5.3	Récapitulatifs de la géométrie des différents complexes	147
A.1	Convergence des forces : impact sur la diffusion de l'eau simulée	160

LISTE DES TABLEAUX

Introduction générale

Depuis quelques années, le spectre de la pénurie de matières premières, et notamment des métaux, est devenu un sujet d'inquiétude de premier ordre. Il en a résulté un regain d'intérêt quant à la compréhension des processus de formation des gisements métallifères afin d'identifier de nouvelles ressources minérales et d'améliorer les techniques d'extraction tout en respectant au maximum l'environnement. Les métaux nobles (Cu, Ag, Au) occupent une place de premier plan dans cet engouement comme en témoignent les récentes envolées du cours de l'or ou les nombreux vols de cuivre défrayant la chronique.

Pour comprendre la formation de ces gisements, il faut comprendre les phénomènes de transport et de dépôt des espèces métalliques concernées qui sont eux-mêmes directement liés à la solubilité de ces mêmes espèces au sein des fluides hydrothermaux. La tâche est ardue car il s'agit de systèmes complexes.

Complexité de leur composition tout d'abord. Si l'eau en est, en effet, le principal constituant, il faut aussi compter sur la présence de dioxyde de carbone en quantité non négligeable ainsi que sur celle de nombreuses espèces, comme les ions chlorure (Cl^-) ou hydrosulfure (HS^-), susceptibles de former des complexes avec les ions métalliques.

Complexité et diversité, ensuite, des conditions thermodynamiques auxquels ces fluides sont soumis. La pression et la température varient en effet beaucoup au cours de la remontée vers les couches les plus proches de la surface. En résulte, pour le ou les fluides, la coexistence d'une phase liquide et d'une phase vapeur, dans lesquelles la spéciation des différents métaux est susceptible de différer, mais aussi, dans les couches les plus profondes, l'existence d'une phase particulière, la phase supercritique.

Un fluide supercritique est un fluide porté à des conditions de pression et de température supérieures à celles de son point critique (P_c et T_c). Cette partie du diagramme de phase est d'ailleurs la plus étendue pour un fluide puisque quasiment non-limitée en température.¹ Dans ces conditions, de faibles changements de pression ou de température provoquent d'importantes

1. Il existe bien entendu une limite en température ne serait-ce que celle où le système devient un plasma.

variations de la densité du fluide et par conséquent de ses propriétés. Il est ainsi possible d'obtenir un solvant « sur mesure », raisons pour laquelle les fluides supercritiques ont, aujourd'hui déjà, de nombreuses applications industrielles. Par exemple, son coefficient d'auto-diffusion élevé et sa viscosité faible pour des densités proches de celle du liquide, en fait un milieu de choix pour différentes réactions chimiques.

Une autre propriété intéressante est la constante diélectrique du fluide. Elle représente la capacité *d'écrantage des interactions électrostatiques* et joue un rôle important dans tout ce qui est phénomène de solvation des espèces polaires ou ioniques. Or dans le cas de l'eau, elle passe d'une valeur d'environ 80 pour des conditions ambiantes à un ordre de grandeur de moins pour des conditions supercritiques. Par conséquent, la stabilité des espèces ioniques et donc leur solubilité est susceptible de chuter. Cet effet a une influence directe sur le transport et le dépôt des métaux dans les fluides hydrothermaux qui nous intéressent ici.

Toutes les particularités vues précédemment ont longtemps rendu difficile le travail des géochimistes qui devaient se limiter à l'étude des inclusions présentes dans les roches et/ou à des modèles thermodynamiques afin d'essayer de comprendre ce qui se passait dans les fluides géologiques. Le principal problème est que ces modèles font de nombreuses hypothèses sur la forme et la stabilité relative des complexes métalliques formés afin de reproduire au mieux les quelques données de solubilité disponibles à haute température si bien que les résultats extrapolés pour d'autres conditions diffèrent grandement en fonction du modèle utilisé.

Les progrès technologiques rendent aujourd'hui possible la reproduction et la caractérisation en laboratoire de systèmes proches des fluides hydrothermaux. En plus de la mesure de la solubilité, des études spectroscopiques peuvent être menées in-situ afin d'étudier davantage la géométrie ou la stabilité des complexes formés en fonction de la pression, de la température, du pH et/ou de la concentration en espèces et ions divers.

Afin d'aider à la compréhension et à l'interprétation des résultats expérimentaux obtenus, la simulation moléculaire s'est peu à peu imposée comme un outil incontournable. Elle permet en effet de faire le lien entre propriétés microscopiques du système (positions et vitesses des atomes) et observables macroscopiques (comme les données spectroscopiques précédemment évoquées), tout en incluant l'aspect statistique si important dans la structure des systèmes désordonnés que sont les fluides.

Dans ce contexte, notre étude s'intéresse à la simulation moléculaire, dans les fluides hydrothermaux, de deux métaux précieux en particulier : l'or et l'argent. Ce sont deux métaux nobles, appartenant à la même colonne du tableau périodique, mais dont les variations de solubilité en fonction des paramètres caractérisant les fluides hydrothermaux (notamment le taux de CO₂) ne

sont pas les mêmes. L'origine de ce phénomène est encore mal connue même si elle semble être due aux différences d'affinité chimique avec les espèces complexantes présentes dans le milieu.² Afin d'aider à l'interprétation des données spectroscopiques disponibles et d'apporter des éléments nouveaux sur leur spéciation, notre travail s'est décomposé en plusieurs étapes que nous allons présentées dans ce manuscrit.

Le chapitre 1 est dédié à la présentation des méthodes de la simulation moléculaire. Après une introduction générale de ses grands principes, les deux techniques principalement utilisées pour ces travaux, la dynamique moléculaire *ab initio* et la théorie de la fonctionnelle de la densité électronique (DFT), sont développées. Enfin, quelques informations sur le calcul et l'extraction de données à partir de nos simulations sont fournies.

Le chapitre 2 présente une étude préliminaire sur l'influence des forces de dispersion sur la simulation de l'eau. En effet, la méthode choisie, la DFT, est connue pour posséder des insuffisances (mauvaise prise en compte des forces de dispersion à longue distance) ayant un impact fort dans le cadre de la simulation de ce système en particulier. Nous avons donc dû nous intéresser à la correction de ce problème, l'eau étant notre principal solvant, et notamment à la transférabilité en conditions supercritiques de la correction des forces de dispersion que nous envisagions d'utiliser.

La chapitre 3 s'intéresse à la caractérisation de l'eau pure et de solutions H₂O/CO₂ pour des conditions supercritiques en l'absence d'ions. Il s'agissait notamment de comprendre l'influence de la température, de la densité, de la pression et de la fraction de CO₂ sur l'organisation et la dynamique des molécules d'eau, qui seront à l'origine de la solvatation des espèces ioniques.

Le chapitre 4, dont l'objet est la solvatation de l'or et de l'argent dans l'eau pure en conditions supercritiques, se décompose en deux parties : la première est consacrée à la solvatation de l'argent en présence d'ions chlorures tandis que la seconde présente celle de l'or en présence d'ions hydrosulfure. Dans les deux cas, les résultats obtenus sont confrontés aux données expérimentales disponibles et apportent des éléments nouveaux quant à l'interprétation de ces dernières.

Le chapitre 5 présente nos derniers résultats sur l'influence du dioxyde de carbone sur la solvatation des deux métaux étudiés en comparant les résultats obtenus en présence de dioxyde de carbone avec ceux du chapitre précédent. Une différence entre les comportements de l'or et de l'argent est en particulier observée.

2. La cause fondamentale des différences entre l'or et l'argent est connue : il s'agit d'un effet relativiste, négligeable dans le cas de l'argent, provoquant la contraction de l'orbitale 6s (et l'expansion de l'orbitale 5d) dans le cas de l'or. Cela a de nombreuses conséquences parmi lesquelles un rayon atomique plus petit malgré un plus grand nombre d'électrons, une électronégativité plus grande ou encore une affinité électronique (et une énergie de ionisation) plus élevée. En revanche, l'influence de ce phénomène sur la solvatation comparée de l'or et de l'argent nécessite, elle, encore des investigations.

Chapitre 1

Simulation moléculaire

La simulation numérique est présente partout : que cela soit dans le domaine de l'économie, des sciences sociales ou, en ce qui nous concerne, les sciences dites « dures ». De la physique des particules à l'astrophysique en passant par la biologie, la géologie et toutes les autres disciplines scientifiques, elle est devenue incontournable.

L'origine de son succès à l'heure actuelle est intimement lié à l'essor de l'informatique. Créé au départ afin de traiter les calculs complexes demandés par certaines simulations (notamment pour le projet Manhattan pendant la seconde guerre mondiale), le développement de l'ordinateur a permis d'accroître l'accessibilité et les champs d'application de celles-ci. Leur performance est en effet tributaire d'une part de la puissance de calcul disponible et d'autre part de l'efficacité des algorithmes utilisés.

L'utilité de la simulation numérique tient à la place particulière qu'elle occupe entre théorie et expérience. En effet, l'élaboration d'une théorie à partir de l'observation et de l'expérience s'accompagne souvent d'une nécessaire simplification vers un système idéal. Il convient toutefois de vérifier que ces « lois » ne sont pas trop simplistes et peuvent s'appliquer à des systèmes réels. Or c'est ce que font précisément les simulations, permettant de valider ou non une théorie, ou tout du moins de clairement définir les limites de son application.

Si la simulation ne peut s'entendre sans théorie sous-jacente, elle ne peut pas s'affranchir non plus de l'expérience. Tout d'abord, cette dernière fournit la valeur de certains paramètres indispensables. Ensuite, si le pouvoir prédictif de la simulation numérique existe, et permet un gain de temps et d'argent vis-à-vis de l'expérience (c'est le cas notamment dans le domaine de l'aéronautique), celle-ci reste toujours nécessaire en fin de processus afin de vérifier et valider le résultat final.

Dans le cadre de cette thèse, nous avons utilisé un type de simulations numériques particulier, la simulation moléculaire, présenté succinctement dans ce chapitre.

1.1 Principes de la simulation moléculaire

La physico-chimie s'intéresse à un large éventail de systèmes et de phénomènes allant de l'étude des propriétés spectroscopiques de molécules isolées à l'évolution d'atmosphères gazeuses sur plusieurs années. Par conséquent, il existe un très grand nombre de méthodes de simulation numérique adaptées à la description de chacune de ces situations dont, notamment, la simulation moléculaire.

Cette dernière peut être décrite comme l'ensemble des méthodes numériques décrivant le comportement physique et chimique d'un système à partir de la description d'un ensemble de particules discrètes (atomes, molécules ou groupes de molécules). Cette définition inclut, comme la suite du chapitre le montrera, un grand nombre de techniques permettant d'étudier de nombreux phénomènes.

La simulation moléculaire dans son ensemble repose sur la théorie de la physique statistique. Celle-ci permet tout d'abord de lier la description microscopique d'un système, donnée par la position des particules et son énergie, à ses propriétés macroscopiques observables. Elle nous donne également les conditions numériques (sous forme d'équations à imposer au système) à respecter afin de décrire correctement les conditions expérimentales réelles (pression, volume ou température constante) ou de pensée (afin d'observer un état de transition ou un état méta-stable par exemple).

Dans le cadre de cette théorie, la simulation moléculaire revient à explorer l'espace des phases du système. Cette exploration ne pouvant être complète, différents algorithmes sont employés afin d'en échantillonner les parties « intéressantes ». De même, la nécessité de calculer l'énergie du système a donné naissance à différents niveaux de description de celui-ci, à choisir en fonction des informations recherchées et de la puissance de calcul disponible.

Ainsi, toute méthode de simulation moléculaire peut s'entendre comme le choix d'une méthode d'échantillonnage de l'espace des phases et d'un niveau de description du système. Un bref aperçu des différentes techniques couramment utilisées dans ces deux domaines est donné dans cette partie.

1.1.1 Échantillonnage de l'espace des phases

Selon la physique statistique, la mesure d'une observable physique correspond à la moyenne de la valeur de cette observable sur un grand nombre d'états du système correspondant aux conditions expérimentales imposées (température, pression, ou nombre de molécules par exemple). Chacun de ces états accessibles correspond à un point distinct de l'espace des phases et la probabilité que le système s'y trouve, appelée probabilité de Boltzmann, est la même pour chacun d'eux.

Afin de calculer la valeur moyenne d'une observable macroscopique, il faudrait idéalement explorer la quasi-totalité de ces points ce qui est impossible de façon pratique. Les méthodes de simulation vont donc se contenter d'échantillonner l'espace des phases accessible au système en étudiant un nombre fini de points qui se veulent représentatifs. Il est intéressant de noter que si l'on ne s'intéresse pas aux propriétés dynamiques, il est possible d'échantillonner l'espace des configurations plutôt que l'espace des phases du système, les termes cinétiques étant ajoutés une fois les moyennes effectuées.

Les diverses méthodes évoquées par la suite ne concernent que les simulations moléculaires traitant les noyaux atomiques de façon classique.¹

Étude de la surface d'énergie potentielle

Une méthode peu coûteuse pour procéder à l'échantillonnage consiste à explorer uniquement la surface d'énergie potentielle du système. Il est alors possible de trouver les minima ou les cols d'énergie potentielle et d'être ainsi renseigné sur les différentes configurations stables d'une molécule, leur stabilité relative au regard de l'agitation thermique, ou sur d'éventuels intermédiaires réactionnels et états de transition dans le cadre d'une réaction chimique.

Cette technique ne requiert que le calcul de l'énergie potentielle et le cas échéant de son gradient, d'où son faible coût. C'est pourquoi elle est souvent utilisée avec des méthodes quantiques avancées qui sont, elles, très gourmandes en puissance de calcul. La limite de cette approche est qu'elle décrit en réalité le système tel qu'il serait au zéro absolu (0 K). Toute l'information relative à l'entropie est ainsi perdue, ce qui conduit parfois à des conclusions inexactes à température finie.

Dynamique moléculaire

La dynamique moléculaire est une des méthodes les plus utilisées pour échantillonner l'espace des phases d'un système. Cela vient peut-être du fait qu'elle est la plus intuitive car la plus semblable au système physique expérimental qui évolue au cours du temps, explorant ainsi ledit espace. Elle repose sur les équations fondamentales de la dynamique (l'équation de Newton ou les équations de Hamilton selon le formalisme).

Le but est d'obtenir la position $\mathbf{R}(t)$ et la vitesse $\dot{\mathbf{R}}(t)$ de chacune des particules du système au cours du temps t à partir de leurs positions et vitesses initiales à $t = 0$. Pour ce faire, les équations du mouvement sont intégrées de façon discrète et itérative selon un pas de temps δt préalablement fixé. Ainsi connaissant la vitesse et la position d'une particule à un temps t_1 , il est possible de calculer sa position et sa vitesse à un temps $t_2 = t_1 + \delta t$ et ainsi de suite.

1. Des noyaux susceptibles d'avoir une position et une vitesse parfaitement définies nécessitent déjà un traitement classique des-dits noyaux.

Il existe plusieurs algorithmes d'intégration de ces équations dont les propriétés en termes de stabilité et de réversibilité diffèrent. L'un des plus efficaces est celui de Verlet-vitesse reposant sur le système d'équations suivant :

$$\mathbf{R}(t_1 + \delta t) = \mathbf{R}(t_1) + \delta t \dot{\mathbf{R}}(t_1) + \frac{(\delta t)^2}{2} \ddot{\mathbf{R}}(t_1) + O((\delta t)^3) \quad (1.1)$$

$$\dot{\mathbf{R}}(t_1 + \delta t) = \dot{\mathbf{R}}(t_1) + \frac{(\delta t)}{2M} [\mathbf{F}(t_1) + \mathbf{F}(t_1 + \delta t)] \quad (1.2)$$

avec $\mathbf{F}(t_1)$ la force s'appliquant sur la particule à un temps t_1 , M la masse de la particule et où le pas de temps δt est fixé afin que les termes supplémentaires du développement limité de l'équation (1.1) restent négligeables.

Toute grandeur microscopique $\mathbf{x}(t)$ dépendant de la position et de la vitesse peut alors être calculée. La valeur de l'observable associée \mathbf{X} est donnée, dans le cas d'une dynamique infiniment longue,² par la moyenne temporelle de $\mathbf{x}(t)$:

$$\mathbf{X} = \int_{t=t_0}^{+\infty} \mathbf{x}(t) dt = \lim_{N \rightarrow +\infty} \frac{1}{N} \sum_{n=0}^N \mathbf{x}(t_0 + n\delta t)$$

où t_0 correspond au temps à partir duquel la propriété commence à être calculée (il peut être différent de 0, une partie de la trajectoire étant considéré comme trop loin de l'équilibre), et N le nombre de configurations sur lequel elle est calculée.

L'un des principaux défauts de cette méthode est que l'échantillonnage correct de l'espace des phases peut nécessiter une dynamique très longue. C'est notamment le cas quand il existe plusieurs zones représentatives séparées par des zones de faible poids de Boltzmann.

Une solution dans le cadre de la dynamique moléculaire est d'effectuer un recuit simulé particulier : d'une valeur de départ plus élevée, la température est ensuite ramenée progressivement à celle voulue. Il est ainsi plus facile d'explorer toutes les zones d'intérêt de l'espace des phases. Une autre solution consiste à changer de technique d'échantillonnage.

Autres méthodes d'échantillonnage

La méthode de Monte Carlo est une autre méthode d'échantillonnage des configurations couramment utilisée en simulation moléculaire. La configuration du système n'est plus donnée par l'intégration des équations du mouvements mais par des mouvements stochastiques et arbitraires, acceptés ou non, des particules le constituant. Il peut s'agir d'une translation,

2. Dans la pratique, une dynamique que l'on espère assez longue pour échantillonner correctement tout l'espace des phases... ce qui est loin d'être vérifié dans la plupart des simulations. De plus, cela n'est théoriquement vrai que pour un système respectant l'hypothèse de quasi-ergodicité. C'est à dire un système pour lequel il est possible de passer, au cours du temps aussi près que l'on veut de chaque point de l'espace des phases.

une rotation, un grand mouvement de molécule, voire une apparition ou une disparition pour certains ensembles statistiques. Il faut toutefois contrôler ces mouvements aléatoires afin que l'échantillonnage respecte certaines propriétés, comme la réversibilité, ce que permet de faire l'algorithme de Metropolis non détaillé ici.[1]

Cette méthode présente l'avantage d'échantillonner plus facilement les différentes zones de l'espace des phases. Elle a aussi la particularité de s'adapter facilement à d'autres ensembles statistiques (à l'exception du micro-canonique) et de ne pas nécessiter le calcul parfois coûteux du gradient de l'énergie. Néanmoins la notion de temps n'apparaît jamais dans la méthode de Monte-Carlo et seules les propriétés statiques du système sont donc accessibles contrairement à la dynamique moléculaire.

D'autres méthodes existent, citons notamment la dynamique de type Langevin[2] pour tout ce qui est des simulations gros grains,³ ou encore la méta-dynamique[3, 4] et la méthode de Wang-Landau[5, 6] pour échantillonner des zones particulières de l'espace des phases. Toutefois les trois méthodes présentées précédemment recouvrent une bonne partie des calculs effectués en simulation moléculaire.

1.1.2 Description des interactions du système

Comme mentionné en introduction de cette partie, le niveau de description des interactions du système est avant tout un compromis entre les informations recherchées et la puissance de calcul disponible. A coût en temps de calcul fixe, un niveau de description élevé (typiquement les méthodes quantiques) limitera la taille du système (nombre de particules) et la durée des simulations, ce qui aura une incidence sur la qualité de l'échantillonnage de l'espace des phases. Au contraire, un niveau de description plus « faible » permettra un meilleur échantillonnage mais au prix de simplifications (nuage électronique non-explicite, rigidité intramoléculaire, ...) limitant les informations pouvant être extraites des simulations.

Les méthodes quantiques

Le traitement quantique complet des électrons d'un système rend nécessaire l'utilisation de l'équation de Schrödinger. Comme cela sera explicité dans la partie sur la dynamique moléculaire *ab initio* (section 1.2), dans le cas d'une configuration donnée des noyaux \mathbf{R}_I et pour un hamiltonien ne dépendant pas explicitement du temps, l'équation de Schrödinger peut se

3. La méthode dite « gros grains » consiste à regrouper plusieurs atomes et à les simuler comme une seule entité, un gros grain. Cela est utilisé dans la simulation des protéines par exemple ou chaque acide aminé ou chaque fonction chimique (amine, carboxylate, ...) constitue un grain.

simplifier pour donner, dans le système d'unités atomiques, l'équation à N électrons suivante :

$$\left(-\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 + \widehat{V}_{ext}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) + \sum_{i < j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right) \psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = E_{el} \psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$$

où l'opérateur \widehat{V}_{ext} contient le potentiel d'interaction entre les noyaux et les électrons mais aussi, le cas échéant, les potentiels externes appliqués au système (champ électrique ou champ magnétique). La résolution de cette équation nécessite la décomposition de la fonction d'onde poly-électronique $\psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ sur une base de fonctions mono-électronique $\{\varphi_i\}$, ce qui entraîne l'apparition de nombreuses intégrales de la forme $\langle \varphi_j | \widehat{A} | \varphi_i \rangle$, \widehat{A} étant un opérateur quelconque. La résolution analytique d'un tel système d'équations est impossible et sa résolution numérique extrêmement difficile au regard du nombre de dimensions impliquées (3N).

Afin de contourner ce problème, trois styles d'approches ont été développées : les méthodes de chimie quantique Hartree-Fock et post-Hartree-Fock[7–9], les méthodes de Monte-Carlo quantique[10–12] et la théorie de la fonctionnelle de la densité électronique. Nous ne rentrerons pas ici dans le détail de ces différentes méthodes. Il suffit de noter que la première famille se base sur le formalisme des déterminants de Slater et l'approximation de champ moyen de l'interaction électron-électron tandis que la deuxième utilise des algorithmes stochastiques afin de résoudre l'équation de Schrödinger et la fonction d'onde poly-électronique associée.

La théorie de la fonctionnelle de densité (ou DFT pour *Density Functional Theory* en anglais), utilisée dans le cadre de nos travaux, sera développée dans la section 1.2.2. Dans le cadre de cette méthode, la grandeur pertinente devient la densité électronique $n(\mathbf{r})$, la fonction d'onde poly-électronique et toutes les observables du système pouvant être décrites comme des fonctionnelles de celle-ci.

Les méthodes classiques

Le calcul de la fonction d'onde électronique (ou de la densité électronique dans le cadre de la DFT) est très coûteux et il peut être intéressant de s'en affranchir tout en gardant une description microscopique du système. Dans l'approche dite classique, le calcul de l'énergie du système (et éventuellement de son gradient) est résolu en utilisant des potentiels d'interaction analytiques, le plus souvent additifs. Le gain en terme de puissance de calcul permet d'étudier des systèmes beaucoup plus grands et de procéder à des simulations beaucoup plus longues. En revanche la représentation moins détaillée du système rend difficile la simulation d'événements où la structure électronique connaît de grands changements comme dans le cas d'une réaction chimique.

Le choix des modèles pour les molécules (rigides ou non, ...) et des potentiels d'interac-

tions (polarisable ou non, ...) dépend beaucoup du système étudié et des questions posées. Les interactions sont toutefois souvent séparées en interactions intermoléculaires et interactions intramoléculaires.

Les interactions intermoléculaires : Les interactions intermoléculaires regroupent habituellement l'interaction électrostatique, les interactions de type van der Waals et enfin la répulsion due au principe de Pauli.

Le potentiel électrostatique généré par une molécule est modélisé par des charges ponctuelles placées sur les atomes la constituant ou sur des points fictifs proches de celle-ci. Ainsi, dans le cas du modèle d'eau choisi dans le cadre des dynamiques moléculaires classiques effectuées pour cette thèse, TIP4P-2005[13], les charges ponctuelles se trouvent localisées sur les atomes d'hydrogène et sur un point fictif M proche de l'oxygène situé sur la bissectrice de l'angle $\widehat{\text{HOH}}$. Ces charges peuvent avoir pour origine des calculs *ab initio* ou être choisies empiriquement afin de reproduire un jeu de propriétés expérimentales. La forme analytique représentant le potentiel électrostatique est la suivante :

$$V_{el}(r_{ij}) = \sum_i \sum_{j>i} \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}$$

où ϵ_0 est la permittivité électrique du vide et r_{ij} la distance entre les charges ponctuelles q_i et q_j .

Les interactions regroupées sous l'appellation de « van der Waals » trouvent leur origine dans les fluctuations de distributions de charge.

Elles comportent les forces de Keesom qui décrivent l'interaction entre deux molécules possédant chacune un dipôle permanent, μ_i et μ_j , selon la formule :

$$E_{Keesom} = -\frac{2\mu_i^2\mu_j^2}{3k_B T} r_{ij}^{-6}$$

où T est la température, r_{ij} la distance entre les deux molécules et k_B la constante de Boltzmann.

Il y a également les forces de Debye qui, elles, s'intéressent aux interactions entre une molécule possédant un dipôle permanent (μ_i) et une molécule polarisable j , et dont l'expression de l'énergie est :

$$E_{Debye} = -\mu_i \alpha_j r_{ij}^{-6}$$

avec α_j , la polarisabilité dipolaire moyenne prenant en compte les effets de polarisation et de vibration du partenaire j .

Il existe enfin des interactions entre dipôles instantanés qui ne peuvent pas être expliquées

si facilement, ce sont les forces de London (ou de dispersion). Elles nécessitent l'utilisation de la théorie des perturbations et leur énergie peut être écrite selon la formule de Casimir-Polder[14] suivante :

$$E_{London} = -\frac{3}{\pi} \int_0^\infty \alpha_i(i\omega)\alpha_j(i\omega)d\omega r_{ij}^{-6} = -C_6^{ij}r_{ij}^{-6}$$

où les $\alpha_i(i\omega)d\omega$ représentent les composantes du tenseur de polarisabilité dipolaire pour les sous-systèmes i et j à une fréquence ω donnée. Il s'agit d'une première approximation et des termes en r^{-n} avec $n = 8, 10, \dots$ sont possibles. Le paramètre C_6^{ij} peut, quant à lui, être relié à la simple polarisabilité des deux systèmes au prix de quelques simplifications.

L'ensemble de ces forces est le plus souvent rassemblé dans un seul terme en r^{-6} .

La forme analytique de la répulsion due au principe de Pauli ne peut être trouvée par simple développement analytique car l'énergie de répulsion connaît un changement brusque et important à courte distance. Il suffit simplement d'adopter une forme qui reproduise cette variation. Cela a l'avantage de permettre le regroupement de l'interaction de répulsion avec les interactions de van der Waals dans un seul potentiel comme par exemple celui de Lennard-Jones qui s'écrit :

$$V_{LJ}(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right]$$

où ϵ et σ sont des paramètres à déterminer et r_{ij} la distance entre deux particules.

Tout comme pour les charges partielles, ces paramètres peuvent être tirés de calculs *ab initio* mais sont le plus souvent le résultat d'un ajustement afin de donner des résultats compatibles avec les données expérimentales d'un nombre plus ou moins important de propriétés et de systèmes. Afin de limiter le nombre de valeurs possibles pour ϵ et σ , des valeurs par type d'atome sont définies. Les valeurs ϵ_{ii} et σ_{ii} obtenues décrivent alors l'interaction entre deux atomes de type i . Pour des interactions entre les atomes i et j de type différent, ϵ_{ij} et σ_{ij} sont calculées à l'aide de règles de combinaison comme celles de Lorentz-Berthelot qui s'écrivent :

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_{ii} + \sigma_{jj}}{2} \quad \text{et} \quad \epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_{ii}\epsilon_{jj}}$$

Les interactions intramoléculaires Les interactions intramoléculaires regroupent les contributions dues aux degrés de liberté internes de chaque molécule et font intervenir la longueur des liaisons ainsi que les différents angles de la molécule (angles entre trois atomes ou angles dièdres). Leur forme analytique (le plus souvent harmonique) n'est pas développée ici car le modèle d'eau TIP4P-2005,[13] utilisé dans nos simulations, est un modèle rigide.

Le paramétrage prédominant à la construction d'un champ de force classique est toujours le

résultat d'un compromis entre la précision voulue pour décrire une ou plusieurs propriétés et la transférabilité du champ de forces c'est à dire le nombre de systèmes et de conditions thermodynamiques différents auxquels il est applicable. C'est un des défauts, en plus du niveau de description moindre du système, de l'approche classique vis à vis de l'approche *ab initio* qui, théoriquement, peut décrire n'importe quel système.

1.1.3 Boîte de simulation et conditions périodiques aux limites

La simulation moléculaire, lorsqu'elle s'intéresse aux propriétés en volume des phases condensées, nécessite l'utilisation de conditions périodiques aux limites. La simulation d'un nombre N de particules se fait en considérant ces dernières comme contenues dans un volume fini (variable ou non au cours de la simulation) de type parallélépipédique appelé boîte de simulation. Ce nombre N reste toutefois très petit (quelques milliers au maximum) devant le nombre de particules présentes dans un échantillon réel et ce pour des raisons d'ordre calculatoire (le temps de calcul variant proportionnellement au nombre de particules dans le meilleur des cas).

Une conséquence directe est qu'une proportion importante de ces particules se trouve à proximité de la surface de la boîte de simulation et est donc susceptible d'être affectée par des effets de bord. Le système modélisé n'est plus un échantillon microscopique d'un liquide par exemple mais plutôt une goutte nanométrique de ce même liquide située dans le vide.

Afin de remédier à ce problème, l'une des solutions est d'appliquer des conditions périodiques aux limites de la boîte de simulation afin de construire des images de la-dite boîte et ainsi paver l'espace tout autour de la boîte primitive. Le système « infini » et périodique n'est pas le même que le système réel « infini » et aperiodique mais permet tout de même de s'affranchir des effets de bord et de travailler ainsi avec un nombre de particules raisonnable.

Il ne faut toutefois pas oublier la périodicité qu'induit cette méthode, lors du calcul des fonctions de distribution radiale par exemple.

1.1.4 Thermostats

La plupart des méthodes et techniques que nous avons vues précédemment et que nous verrons dans la partie suivante ont été définies pour des simulations s'effectuant dans l'ensemble appelé micro-canonique (ou N, V, E), c'est à dire à nombre de particules N , volume V et énergie totale E constants. Toutefois de telles conditions sont assez éloignées des conditions expérimentales et il est possible d'utiliser des algorithmes afin d'effectuer des calculs dans des ensembles différents comme les ensembles canonique (N, V, T) et isotherme-isobare (N, P, T). De tels algorithmes sont appelés respectivement thermostats et barostats. Aucun barostat n'a été utilisé dans le cadre de nos simulations, c'est pourquoi seuls les thermostats seront abordés

ici.

Il existe de nombreux types de thermostats tels que le *velocity scaling*, celui de Berendsen[15] ou celui d'Andersen[16]. Le passage à une équation de Langevin[2], avec sa force aléatoire et son terme de friction, à la place de celle de Newton est aussi une autre solution possible. Ces méthodes présentent toutefois l'inconvénient soit de ne pas décrire correctement l'ensemble canonique, soit d'introduire des termes stochastiques inadaptés dans le cas d'une dynamique moléculaire qui se veut déterministe.

L'une des méthodes adaptées dans notre cas est celle de Nosé-Hoover[17–19] qui sera brièvement présentée ici. Dans ce thermostat, un système fictif est créé en ajoutant un degré de liberté, lui aussi fictif, au système réel qui devient alors un sous-système. L'énergie de ce dernier pourra alors fluctuer tandis que celle du nouveau système virtuel restera constante. Ces fluctuations, qui doivent correspondre à l'ensemble canonique, sont dépendantes de l'expression de l'énergie potentielle associé au degré de liberté fictif. L'inertie du thermostat étant quant à elle fixée par la masse associée au système fictif.

La méthode utilisée pour nos simulations n'est pas un thermostat de Nosé-Hoover mais plutôt une chaîne de ces thermostats[20] introduisant plusieurs degrés de liberté.

1.2 Dynamique moléculaire *ab initio*

La quasi-totalité des simulations présentées dans cette thèse ont été effectuées en utilisant une méthode précédemment évoquée : la dynamique moléculaire *ab initio* couplant la DFT à une dynamique de type Born-Oppenheimer.⁴ Elle sera développée dans cette partie qui est par ailleurs largement inspirée de l'ouvrage de Marx et Hutter : *Ab Initio Molecular Dynamics Basic Theory and Advanced Methods*[21].

1.2.1 Dynamique Born-Oppenheimer

Un système composé d'une part de K noyaux de masse M_α , de numéro atomique Z_α et de positions \mathbf{R}_α et d'autre part de N électrons de masse m_e et de position \mathbf{r}_i , est entièrement décrit, dans le cadre de la mécanique quantique non relativiste, par sa fonction d'onde $\Phi(\mathbf{R}, \mathbf{r}, t)$.

4. Le terme *ab initio* est employé dans le cadre de cette thèse par opposition aux méthodes de simulation « classique ». En effet, la description du système est basée sur les équations de la mécanique quantique et les forces s'exerçant sur les atomes sont extraites d'un calcul de la structure électronique. L'emploi du terme *ab initio* pour la DFT est sujet à controverse du fait que la fonctionnelle d'échange-corrélation est paramétrée comme cela sera expliqué dans la section 1.2.2. L'emploi de l'expression synonyme « *first-principles simulations* » est privilégiée en anglais, mais sa traduction en français, « simulations à partir des équations fondamentales », reste toutefois très peu utilisée.

Celle-ci est régie par l'équation de Schrödinger dépendante du temps suivante :

$$i\frac{\partial\Phi(\mathbf{R},\mathbf{r},t)}{\partial t} = \widehat{H}\Phi(\mathbf{R},\mathbf{r},t) \quad (1.3)$$

avec \widehat{H} l'opérateur hamiltonien s'écrivant, dans le cadre du système d'unités atomiques, sous la forme :

$$\widehat{H} = -\sum_{\alpha} \frac{1}{2m_{\alpha}} \nabla_{\mathbf{R}_{\alpha}}^2 - \sum_i \frac{1}{2} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 + \sum_{\alpha<\beta} \frac{Z_{\alpha}Z_{\beta}}{|\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{R}_{\beta}|} - \sum_{\alpha,i} \frac{Z_{\alpha}}{|\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{r}_i|} + \sum_{i<j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (1.4)$$

Il est intéressant de noter que cet hamiltonien ne dépend pas explicitement du temps. L'équation de Schrödinger (1.3) peut donc se réécrire sous une forme indépendante du temps :

$$\widehat{H}\Psi(\mathbf{R},\mathbf{r}) = E\Psi(\mathbf{R},\mathbf{r}) \quad \text{où} \quad \Phi(\mathbf{R},\mathbf{r},t) = e^{-iEt}\Psi(\mathbf{R},\mathbf{r}) \quad (1.5)$$

L'un des moyens de résolution de cette équation est l'approximation de Born-Oppenheimer[22]. Elle repose sur la différence de masse entre noyaux et électrons : les électrons étant beaucoup plus légers, ils sont également beaucoup plus rapides que les noyaux. Ils sont même considérés comme s'adaptant « infiniment » rapidement aux mouvements des noyaux.

Dans le cadre de cette approximation, les électrons sont alors décrits par une fonction d'onde $\Psi_{\text{él}}(\mathbf{R},\mathbf{r})$ où la position \mathbf{R} des noyaux est fixe. L'équation de Schrödinger totale (1.5) peut alors se découpler en deux équations distinctes. La première concerne le mouvement des électrons dans le champ créé par les noyaux fixes :

$$\widehat{H}_{\text{él}}\Psi_{\text{él}}(\mathbf{R},\mathbf{r}) = E_{\text{él}}\Psi_{\text{él}}(\mathbf{R},\mathbf{r})$$

avec

$$\widehat{H}_{\text{él}} = -\sum_i \frac{1}{2} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 - \sum_{\alpha,i} \frac{Z_{\alpha}}{|\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{r}_i|} + \sum_{i<j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}$$

La seconde équation concerne le mouvement des noyaux dans le champ créé par les électrons :

$$\widehat{H}_{\text{nucl}}\Psi_{\text{nucl}}(\mathbf{R}) = E_{\text{nucl}}\Psi_{\text{nucl}}(\mathbf{R}) \quad (1.6)$$

avec

$$\widehat{H}_{\text{nucl}} = -\sum_{\alpha} \frac{1}{2m_{\alpha}} \nabla_{\mathbf{R}_{\alpha}}^2 + \sum_{\alpha<\beta} \frac{Z_{\alpha}Z_{\beta}}{|\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{R}_{\beta}|} + E_{\text{él}}(\mathbf{R})$$

Les noyaux ont une masse importante et peuvent donc être décrits classiquement en première

approximation.⁵ Dans ce cas l'équation (1.6) est équivalente à l'équation du mouvement d'un système de K noyaux classiques évoluant sur une surface d'énergie potentielle, appelée surface de Born-Oppenheimer (V_{BO}) et d'équation :

$$V_{\text{BO}}(\mathbf{R}) = \sum_{\alpha < \beta} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{|\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{R}_{\beta}|} + E_{\text{él}}(\mathbf{R})$$

La dynamique de type Born-Oppenheimer consiste alors à effectuer une dynamique classique des noyaux sur la surface d'énergie potentielle V_{BO} . A chaque pas de temps, la position des noyaux étant connue, l'énergie $E_{\text{él}}(\mathbf{R})$ peut être calculée ainsi que la force correspondante grâce au théorème d'Hellmann-Feymann : $\mathbf{F}_{\text{él}}(\mathbf{R}) = -\nabla_{\mathbf{R}} E_{\text{él}}$. L'intégration d'une équation du mouvement (par exemple celle de Newton) permet ensuite de décrire le déplacement des noyaux.

La dynamique Born-Oppenheimer présente l'avantage d'avoir lieu exactement sur la surface de Born-Oppenheimer (au critère de convergence du calcul de la fonction d'onde près). De plus, le pas de temps, limité uniquement par le mouvement des noyaux, est de l'ordre de la femtoseconde (0,5 fs pour nos simulations), ce qui est grand par rapport aux autres types de dynamiques évoquées ensuite. En revanche, elle nécessite le calcul de la fonction d'onde à chaque pas de temps ce qui est coûteux en temps de calcul.

Dynamique Ehrenfest et Car-Parrinello

Il existe d'autres types de dynamiques que nous n'avons pas utilisés et que nous ferons que survoler ici.

La dynamique de type Ehrenfest repose sur l'approximation consistant à écrire la fonction d'onde dépendante du temps $\Phi(\mathbf{R}, \mathbf{r}, t)$ comme le produit de deux fonctions indépendantes du temps :

$$\Phi(\mathbf{R}, \mathbf{r}, t) = \Psi(\mathbf{r}, t) \Xi(\mathbf{R}, t) \exp\left(i \int_{t_0}^t dt' \langle \Psi_{\Xi} | \widehat{H}_{\text{él}} | \Psi_{\Xi} \rangle\right)$$

Le hamiltonien ne dépendant pas explicitement du temps, l'équation de Schrödinger (1.3) peut alors s'écrire sous la forme des deux équations couplées suivantes, décrivant respectivement le mouvement des électrons dans le champ créé par les noyaux et le mouvement des noyaux dans le champ créé par les électrons :

$$i \frac{\partial \Psi}{\partial t} = - \sum_i \frac{1}{2} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 \Psi + \langle \Xi | \widehat{V}_{\text{n-e}} | \Xi \rangle \Psi$$

5. Cette approximation atteint ses limites notamment pour les mouvements des atomes les plus légers comme l'hydrogène. Il s'agit d'ailleurs d'une des hypothèses avancées pour expliquer les imperfections dans la simulation *ab initio* de l'eau comme cela sera évoqué dans le chapitre 2. Toutefois, dans le cadre de nos simulations sur la solvatation, tous les noyaux sont tout de même traités de façon classique. Les atomes d'hydrogène seront par ailleurs remplacés par des deutériums afin d'augmenter la différence de masse entre électrons et noyaux.

$$i\frac{\partial \Xi}{\partial t} = -\sum_{\alpha} \frac{1}{2M_{\alpha}} \nabla_{\mathbf{R}_{\alpha}}^2 \Xi + \langle \Psi | \widehat{H}_{\text{el}} | \Psi \rangle \Xi$$

L'une des manières de résoudre ces équations est d'employer une manière itérative (comme dans la méthode TDSCF (*Time-Dependent Self-Consistent Field*[23])). Les noyaux étant traités classiquement, le jeu d'équation devient :

$$i\frac{\partial \Psi}{\partial t} = \widehat{H}_{\text{el}} \Psi \quad \text{et} \quad M_{\alpha} \frac{d^2 \mathbf{R}_{\alpha}}{dt^2} = -\nabla_{\mathbf{R}_{\alpha}} \langle \Psi | \widehat{H}_{\text{el}} | \Psi \rangle$$

En partant de la position initiale des noyaux, $\mathbf{R}(t_0)$, et de la fonction d'onde optimisée correspondante, Ψ_0 , la dynamique Ehrenfest propage en même temps les positions des noyaux et la fonction d'onde. Cette fois-ci la fonction d'onde n'a pas à être calculée à chaque pas de temps, en revanche ce dernier doit correspondre à l'ordre du temps de réajustement des électrons, c'est à dire environ 10^{-2} fs. Ce pas de temps très petit fait que la dynamique Ehrenfest est en pratique très peu utilisée.

La dynamique de type Car-Parrinello[24] essaye de combiner les avantages de la dynamique Born-Oppenheimer et de la dynamique Ehrenfest. Comme pour cette dernière, la fonction d'onde est considérée comme le produit d'une fonction d'onde électronique et une fonction d'onde nucléaire (les noyaux étant par ailleurs traités ensuite classiquement). Comme cette dernière également, elle propage simultanément la position des noyaux et la fonction d'onde électronique.

Sa particularité est de rendre le mouvement des électrons suffisamment lents pour que le pas de temps puisse être choisis relativement grand (de l'ordre de 0,1 fs). Pour se faire, une masse fictive des électrons, μ , est introduite afin de modéliser la contribution des électrons au terme d'énergie du système. Il est toutefois nécessaire que la différence entre la masse des noyaux et la masse fictive des électrons soit toujours suffisante afin de conserver le découplage noyaux/électrons.⁶

1.2.2 La théorie de la fonctionnelle de densité

Le point central des méthodes de simulation *ab initio* déjà abordé dans la section (1.1.2) est la description de la structure électronique du système. Cette dernière peut souvent se réduire au simple calcul de la structure électronique pour des positions fixes des noyaux comme cela est le cas pour les différents types de dynamiques précédemment évoquées. Le système est alors parfaitement décrit par une fonction d'onde poly-électronique $\Psi(\mathbf{r})$ obéissant à l'équation de

6. Cette différence de masse entre noyaux et masse fictive des électrons est par ailleurs une des raisons pour laquelle les atomes d'hydrogène sont souvent remplacés par des deutériums.

Schrödinger à plusieurs électrons suivante :

$$\widehat{H}_{\text{el}}\Psi(\mathbf{r}) = \left(-\sum_i \frac{1}{2} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 - \sum_{\alpha,i} \frac{Z_\alpha}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{r}_i|} + \sum_{i<j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right) \Psi(\mathbf{r}) \quad (1.7)$$

$$= \left(-\sum_i \frac{1}{2} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 + V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \sum_{i<j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right) \Psi(\mathbf{r}) \quad (1.8)$$

où $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ inclut ici l'interaction noyaux-électrons mais pourrait aussi inclure tout autre champ externe (électrique, ...).

La résolution directe de cette équation poly-électronique est très complexe et de nombreuses méthodes cherchent à se ramener à un problème mono-électronique ce qui permet de réduire la dimension des intégrales et la complexité des équations à résoudre. La théorie de la fonctionnelle de la densité, dans le formalisme proposée par Hohenberg et Kohn[25] en 1964, propose une méthode originale afin d'y parvenir.⁷ La grandeur fondamentale n'est plus la fonction d'onde poly-électronique $\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ mais, en tout point \mathbf{r} de l'espace, la densité électronique $n(\mathbf{r})$.

Principe de la DFT

Pour un système décrit par une fonction d'onde poly-électronique $\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$, la densité électronique correspondante en un point de l'espace $n(\mathbf{r})$ s'écrit :

$$n(\mathbf{r}) = N \int d^3\mathbf{r}_1 \dots \int d^3\mathbf{r}_N |\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)| \quad (1.9)$$

où N est le nombre total d'électron ($N = \int n(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}$). Il a été démontré, toujours par Hohenberg et Kohn, que cette dernière équation peut être inversée. Le théorème d'Hohenberg et Kohn dit en effet que pour une densité électronique de l'état fondamental donnée $n_0(\mathbf{r})$, il n'existe qu'un seul et unique potentiel V_{ext} correspondant (à une constante près). Or l'équation (1.7), une fois le potentiel externe V_{ext} fixé, donne de manière univoque la fonction d'onde poly-électronique du système. Par conséquent, toutes les observables du système sont également fonctions de la seule densité électronique de l'état fondamental. La densité électronique étant elle-même une fonction, toutes ces grandeurs sont appelées fonctionnelles de la densité électronique et notées $V_{\text{ext}}[n_0(\mathbf{r})]$, $\Psi[n_0(\mathbf{r})]$, et ainsi de suite.

L'énergie du système dans l'état fondamental est donc elle aussi une fonctionnelle de la

⁷ La théorie de la fonctionnelle de la densité ne se limite toutefois pas au cas de la densité électronique et peut-être utilisée en simulation moléculaire classique.

densité électronique et s'écrit :

$$\begin{aligned} E[n_0] &= \left\langle \Psi[n_0] \left| -\sum_i \frac{1}{2} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 + V_{\text{ext}}[n_0] + \sum_{i<j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right| \Psi[n_0] \right\rangle \\ &= \left\langle \Psi[n_0] \left| T + V_{\text{ext}}[n_0] + V_{\text{él}} \right| \Psi[n_0] \right\rangle \end{aligned}$$

où T est l'opérateur énergie cinétique et $V_{\text{él}}$ le potentiel d'interaction entre les électrons.

D'après le second théorème de Hohenberg et Kohn, qui est un principe variationnel concernant l'énergie du système comme fonctionnelle, pour toute densité électronique $n(\mathbf{r})$ pouvant représenter le système, la relation suivante est vérifiée :

$$E_0 = E[n_0] \leq E_{V_{\text{ext}}[n_0]}[n] = \left\langle \Psi[n] \left| T + V_{\text{ext}}[n_0] + V_{\text{él}} \right| \Psi[n] \right\rangle$$

où $E_{V_{\text{ext}}}$ est l'énergie totale du système pour une densité électronique $n(\mathbf{r})$ dans le champ externe $V_{\text{ext}}[n_0]$ créé par la densité électronique de l'état fondamental $n_0(\mathbf{r})$. Trouver la densité électronique de l'état fondamental revient donc à minimiser $E_{V_{\text{ext}}[n_0]}[n]$. Toutefois si le terme $\left\langle \Psi[n] \left| V_{\text{ext}}[n_0] \right| \Psi[n] \right\rangle$ est aisé à calculer :

$$\left\langle \Psi[n] \left| V_{\text{ext}}[n_0] \right| \Psi[n] \right\rangle = \int d^3\mathbf{r} V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r})$$

ce n'est pas le cas des deux autres termes qui sont regroupés dans une fonctionnelle $F[n]$ dont la forme explicite est a priori inconnue :

$$F[n] = \left\langle \Psi[n] \left| T + V_{\text{él}} \right| \Psi[n] \right\rangle$$

La fonctionnelle d'échange-corrélation

La fonctionnelle $F[n]$ étant donc inconnue, il faut réussir à l'approximer afin de pouvoir utiliser la DFT. En 1965, Kohn et Sham proposent une méthode reposant sur la création d'un système virtuel de N électrons indépendants (*i.e.* n'interagissant pas entre eux) et placés dans un potentiel V_s tel que la densité électronique de ce système soit la même que la densité électronique de l'état fondamental du système initial[26]. Dans ce système, correspondent aux électrons, un jeu d'orbitales mono-électroniques ϕ_i dont il est possible de tirer la densité électronique après leur combinaison dans un déterminant de Slater :

$$n_0(\mathbf{r}) = \sum_{i=0}^N |\phi_i|^2$$

Or, dans ce système virtuel, la fonctionnelle $F[n]$ voit certains de ces termes prendre une

forme explicite. C'est le cas pour le terme d'interaction coulombienne classique $J[n]$:

$$J[n] = \frac{1}{2} \int \int d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{\|\mathbf{r} - \mathbf{r}'\|}$$

Ainsi que pour l'énergie cinétique $T_s[n]$:

$$T_s[n] = \frac{1}{2} \sum_i \langle \phi_i | \nabla^2 | \phi_i \rangle$$

Toutefois les effets multi-électroniques ne sont pas pris en compte dans aucun d'eux. La différence entre l'énergie totale du système et tous les termes précédents, dont la forme explicite reste inconnue, est appelée énergie d'échange-corrélation, E_{xc} :

$$\begin{aligned} E_{xc} &= F[n] - J[N] - T_s[N] \\ &= E[n] - \langle \Psi[n] | V_{\text{ext}[n_0]} | \Psi[n] \rangle - J[N] - T_s[N] \end{aligned}$$

Si la fonctionnelle d'échange corrélation est connue alors la densité électronique n_0 peut être calculée. Il a été montré précédemment que cela revient à minimiser l'énergie $E_{V_{\text{ext}[n_0]}[n]}$ avec comme seule contrainte que la densité électronique soit normalisée. Cela équivaut à résoudre les équations différentielles, dites de Kohn-Sham, suivantes :

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \frac{\delta J[n](\mathbf{r})}{\delta n(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{xc}[n](\mathbf{r})}{\delta n(\mathbf{r})} \right) \phi_i = \varepsilon_i \phi_i \quad (1.10)$$

où les ϕ_i sont les orbitales mono-électroniques du système virtuel. Ces équations étant auto-cohérentes ($J[n]$ et E_{xc} dépendent des ϕ_i par l'intermédiaire de n), elles sont généralement résolues de manière itérative.

A ce stade, la DFT est une théorie exacte. Néanmoins l'expression analytique exacte de la fonctionnelle d'échange-corrélation reste aujourd'hui encore inconnue. Cette dernière doit donc être approximée selon différentes méthodes.

Approximation de la densité locale L'approximation de la densité locale (ou LDA pour *Local Density Approximation* en anglais) est la plus simple des approximations utilisée et, historiquement, la première. Elle repose sur le calcul numérique de l'énergie d'échange-corrélation par particule $\varepsilon_{xc}^{(\text{gaz})}$ obtenue pour un gaz d'électrons de densité uniforme n . [12, 27] La fonctionnelle d'échange-corrélation du système est ensuite construite selon la formule suivante :

$$E_{xc}[n] = \int d^3\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}^{(\text{gaz})}(n(\mathbf{r}))$$

La fonctionnelle LDA donne de bons résultats sur les molécules isolées mais présente rapidement des limites lorsqu'on s'intéresse à la matière condensée. Elle est notamment connue pour surestimer la force de la liaison hydrogène[28].

Approximation de gradient généralisée L'approximation de gradient généralisée (ou GGA pour *Generalized Gradient Approximation*) essaye de corriger ces erreurs. En effet, les systèmes réels n'ont pas une densité électronique uniforme ; celle-ci varie. C'est pourquoi les méthodes GGA incluent le gradient de la densité électronique, selon la formule :

$$E_{xc}[n] = \int d^3\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}^{(\text{GGA})}(n(\mathbf{r}), \nabla(n(\mathbf{r})))$$

La qualité de la fonctionnelle obtenue va fortement dépendre de l'expression de $\varepsilon_{xc}^{(\text{GGA})}$ et du fait que ce terme ait été optimisé sur un système proche de celui étudié (ou tout du moins mettant en jeu le même type d'interactions).⁸

Pour les simulations effectuées dans cette thèse, la fonctionnelle utilisée est une fonctionnelle de type GGA, la fonctionnelle BLYP. Elle est formée de deux fonctionnelles : celle d'échange de Becke[29] et celle de corrélation de Lee, Yang et Parr[30]. La fonctionnelle finale (BLYP) est connue pour bien modéliser la liaison hydrogène[31] et a donc longtemps été très utilisée dans le cas de l'eau. Elle présente toutefois certaines limitations qui seront abordées et étudiées en détail dans la section 1.2.2 et le chapitre 2. L'autre fonctionnelle de type GGA très utilisée pour l'eau est la fonctionnelle PBE[32] qui donne des résultats proches de ceux obtenus avec BLYP.

Il convient d'évoquer le niveau suivant dans les approximations avec les fonctionnelles dites hybrides. Les calculs Hartree-Fock permettant de calculer correctement l'énergie d'échange, celle-ci est ensuite combinée empiriquement avec les fonctionnelles LDA ou GGA. La fonctionnelle B3LYP[30, 33], construite à partir de BLYP, est ainsi obtenue (ainsi que PBE0 son pendant pour PBE). Néanmoins son coût plus élevé en temps de calcul limite la taille des systèmes ainsi que la durée des simulations accessibles. De plus, le calcul Hartree-Fock nécessite de recourir à la fonction d'onde totale dont la DFT nous avait permis de nous affranchir.

Si ces fonctionnelles hybrides sont « meilleures » que les fonctionnelles LDA ou GGA, elles ne résolvent pas tous les problèmes notamment en ce qui concerne la prise en compte des forces de dispersion comme cela sera montré dans la section 1.2.2.

8. Cette dépendance au système et à une optimisation de paramètres fait resurgir le spectre, déjà évoqué précédemment, d'une méthode pas totalement *ab initio* mais plutôt semi-empirique.

Bases

La résolution numérique des équations décrivant la structure électronique, c'est-à-dire les équations de Kohn-Sham dans notre cas, nécessite de représenter les fonctions d'ondes ϕ_i par un nombre limité de fonctions de base f_v :

$$\phi_i(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \sum_i c_{iv}(\mathbf{R}) f_v(\mathbf{r}, \mathbf{R})$$

La forme analytique des f_v étant le plus souvent choisie telle que les calculs se simplifient.

La première façon de procéder est de prendre une base dite atomique, c'est à dire une base de fonctions centrées sur chaque atome. Les fonctions les plus utilisées dans ce cas présentent une partie radiale de type Slater ($f(\mathbf{r}) \propto f'(\theta, \varphi) \exp[-\xi r]$) ou gaussienne ($f(\mathbf{r}) \propto f'(\theta, \varphi) \exp[-\alpha r^2]$), et une partie angulaire de type harmonique sphérique ($f'(\theta, \varphi) = Y_l^m(\theta, \varphi)$). La résolution des équations de Kohn-Sham avec ce type de bases se ramène alors à un problème d'algèbre linéaire assez simple. De plus, si certains paramètres des fonctions sont fixés (α ou ξ), certains termes peuvent n'être calculés qu'une seule fois et utilisés tout au long de l'optimisation.

L'utilisation de bases atomiques n'est pourtant pas exempte d'inconvénients. Tout d'abord, si elles décrivent correctement les électrons localisés (électrons de valence, liaison covalente), ce n'est pas le cas pour les états électroniques présentant une forte délocalisation. Ensuite, étant centrées sur les noyaux, elles se déplacent avec eux, au cours d'une dynamique par exemple, ce qui induit des termes supplémentaires dans le calcul des forces (appelés forces de Pulay). Afin d'éviter ce phénomène, il peut être fait le choix de prendre une base fixe.

Une base d'onde planes est un choix possible comme base fixe qui présente l'avantage de bien décrire les états électroniques fortement délocalisés. Ces ondes planes ont pour expression :

$$f_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$$

où V est le volume de la boîte de simulation et \mathbf{k} est un vecteur du réseau réciproque associé à la-dite boîte. La base ainsi formée est répartie de manière uniforme dans tout l'espace et ne favorise pas certaines zones ou états contrairement aux bases atomiques. Le nombre d'ondes planes constituant la base (et donc la qualité de cette dernière) est fixé par le choix d'une énergie de coupure (ou *cut-off* en anglais) fixant l'énergie maximale qu'une onde plane peut prendre ($\frac{\|\mathbf{k}\|}{2} \leq E_{\text{coupure}}$). La présence dans la densité électronique d'oscillations rapides nécessite un rayon de coupure élevé tandis qu'une densité électronique aux variations plus douces permet l'utilisation d'une base d'ondes planes plus limitée et donc moins coûteuse en terme de temps de calcul.

Les ondes planes permettent de calculer facilement des termes comme l'énergie cinétique mais

nécessitent en revanche l'utilisation de transformées de Fourier afin de calculer certains termes ne s'exprimant que dans l'espace réel. Très utiles dans le cadre de la dynamique moléculaire couplée à la DFT, les ondes planes possèdent les faiblesses de leurs forces. En effet, leur description égale de l'espace font d'elles, dans le cas des systèmes de grande taille ou présentant une densité faible, une méthode plus coûteuse que les bases atomiques.

Le code CP2K/Quickstep[34, 35], utilisé pour toutes les dynamiques moléculaires *ab initio* de cette thèse, utilisent une base gaussienne pour décrire la densité électronique. Toutefois les ondes planes sont aussi utilisées comme intermédiaire de calcul dans le cadre d'un schéma hybride gaussiennes/ondes planes (ou GPW pour *Gaussian/Plane Wave*)[36].

L'utilisation de pseudo-potentiels

Historiquement les pseudo-potentiels ont été développés suite à l'utilisation des ondes planes. En effet, à proximité des atomes, les fonctions d'onde présentent des variations rapides avec des orbitales de cœur très contractées et des orbitales de valence présentant plusieurs nœuds. Or leur description correcte nécessite l'utilisation d'onde planes de haute énergie variant rapidement. Une solution afin de contourner ce problème est l'utilisation de pseudo-potentiels.

L'approche du pseudo-potentiel repose sur le fait que l'essentiel de la chimie associée à un atome est due à ses électrons de valence. Les électrons de cœur sont si fortement liés aux noyaux qu'ils sont considérés comme peu influencés par l'environnement proche de l'atome et leur distribution est quasi-inchangée par rapport à celle qu'ils auraient dans le cas d'un atome isolé. Cette approche dite du cœur gelé (*frozen core approximation* en anglais) permet de gagner en temps de calcul, le nombre d'électrons apparaissant de manière explicite (et les équations à résoudre associées) étant fortement diminué.

Toutefois, l'approximation du cœur gelé, si elle présente un gain en terme de temps de calcul, n'est pas suffisante. En effet les électrons de cœurs sont toujours présents implicitement et les fonctions d'ondes électroniques des électrons de valence doivent toujours être orthogonales à celles de ces derniers. Cela a pour conséquence une structure nodale de la fonction d'onde de valence qui est coûteuse si des ondes planes sont utilisées. Afin de contourner ce fait, la contribution du noyau et des électrons de cœur est remplacée par un potentiel ionique effectif : le pseudo-potentiel.

Le passage aux pseudo-potentiels effectifs permet, en plus de ne plus devoir décrire les électrons de cœur, de remplacer les orbitales de valence par des pseudo-orbitales variant de façon douce pour $r < r_c$ et reproduisant les orbitales réelles pour $r > r_c$ (avec r_c , le rayon de cœur qui est un paramètre du pseudo-potentiel). Les propriétés nécessaires pour le pseudo-potentiel sont l'additivité et la transférabilité. En effet, le pseudo-potentiel ressenti par les électrons de valence du système est la somme de tous les pseudo-potentiels atomiques qui doivent pour leur part ne

pas dépendre du voisinage chimique.

Les pseudo-potentiels utilisés pour nos calculs *ab initio* sont ceux de Goedecker-Teter-Hutter[37, 38] (GTH). Ils appartiennent à la classe des pseudo-potentiels dits *norm conserving*, c'est à dire que la norme des pseudo-orbitales est égale à celle des orbitales réelles correspondantes.

Inclusion des forces de dispersion

La prise en compte des forces de dispersion est, aujourd'hui, un des problèmes majeurs de la DFT. En effet, les fonctionnelles d'échange-corrélation usuelles aperçues précédemment (LDA, GGA ou hybrides) décrivent très mal ce phénomène.⁹ L'origine de cette faiblesse est double : d'une part les fluctuations instantanées de densité ne sont pas considérées et d'autre part ces fonctionnelles sont construites à partir de propriétés uniquement locales.

Il existe de nombreuses approches afin de résoudre ce problème. Le lecteur peut notamment se rapporter à l'article de Klimes et Michaelides[39] pour avoir une vue d'ensemble. Sans être exhaustif, peuvent être toutefois citées certaines d'entre elles ayant pour point commun d'avoir déjà été utilisées dans le cas de l'eau, système auquel nous nous sommes intéressés dans le chapitre 2. Il existe en première approche des méthodes assez simples de correction semi-empirique avec un potentiel en $C_6 r^{-6}$ [40–44] (DFT-D) ou avec une modification des pseudo-potentiels avec la méthode *dispersion-corrected atom-centered potentials*[45, 46]. D'autres cherchent à calculer le terme de correction de façon plus évoluée telles que les méthodes *self-consistent polarization*[47] et *maximally localized Wannier functions*[48, 49]. Enfin de nouvelles fonctionnelles ont parfois été créées afin d'y inclure les forces de dispersion comme c'est le cas pour les fonctionnelles dites "*pure*" *density*[50] ou *non-local van der Waals*[51–55].

Les corrections de Grimme DFT-D2 et DFT-D3 Les corrections des forces de dispersion que nous avons utilisées dans le cadre de nos calculs appartiennent aux méthodes dites DFT-D. Elles présentent l'avantage d'être simples et peu coûteuses. L'inclusion des forces de dispersion s'y fait en ajoutant un terme d'énergie de dispersion correctif E_{disp} au terme d'énergie obtenu avec la DFT standard E_{DFT} :

$$E_{tot} = E_{DFT} + E_{disp}$$

L'expression de l'énergie de dispersion étant donnée par la formule :

$$E_{disp} = - \sum_{AB} \frac{C_6^{AB}}{r_{AB}^6}$$

9. L'origine de ce phénomène a déjà été abordée dans la section 1.1.2 sur la description classique des systèmes. Il est dû à la réponse des électrons d'une région de l'espace à une fluctuation des électrons d'une autre région.

où C_6^{AB} est le coefficient de dispersion pour une paire d'atomes (A, B) et r_{AB} la distance entre ces deux atomes.

La simplicité de ces méthodes ne va pas sans quelques inconvénients. Tout d'abord l'emploi exclusif de termes en r^{-6} néglige de fait, d'une part, les contributions d'ordre supérieure (r^{-8} , r^{-10} , ...) pouvant exister et, d'autre part, les effets des interactions à plusieurs corps (> 2). Ensuite l'origine des coefficients C_6 pose problème : de nombreuses formules impliquant souvent des grandeurs expérimentales telles que les potentiels de ionisation ou la polarisabilité ont été proposées. Enfin ces coefficients C_6 , qui sont constants et isotropes, négligent les différents états chimiques de l'atome et son environnement.¹⁰

Un autre problème dans l'approche précédente est que le terme en r^{-6} diverge à courte distance. Grimme propose en 2006 d'introduire une fonction d'amortissement donnant ainsi naissance à ce qui sera appelée par la suite la correction de Grimme DFT-D2[43]. L'énergie due à la dispersion s'écrit alors :

$$E_{disp} = - \sum_{AB} f_{am}(r_{AB}) \frac{C_6^{AB}}{r_{AB}^6} \quad \text{avec} \quad f_{am}(r_{AB}) = \frac{1}{1 + e^{(-d(\frac{r_{AB}}{R_{am}} - 1))}}$$

L'utilisation de cette fonction ajoute deux nouveaux paramètres : R_{am} et d . Le premier correspond à la distance à partir de laquelle le terme correctif est ajouté : pour $r < R_{am}$, $f_{am} \rightarrow 0$ et pour $r > R_{am}$, $f_{am} \rightarrow 1$. En pratique il est égal à la somme des rayons de van der Waals des deux atomes concernés. d , quant à lui, détermine l'ampleur du lissage nécessaire afin que la fonction f_{am} soit continue et dérivable. L'introduction de cette fonction permet également de ne pas compter deux fois une énergie déjà implicitement prise en compte dans la paramétrisation de la fonctionnelle de départ (dans notre cas BLYP).

Bien qu'il y ait une amélioration, les problèmes propres aux coefficient C_6 et aux contributions dues aux interactions à plusieurs corps ne sont pas réglés pour autant. C'est pourquoi en 2010, Grimme et al. publient une nouvelle méthode DFT-D prenant en compte ces derniers, la correction de Grimme DFT-D3[56]. L'énergie de dispersion s'écrit alors :

$$E_{disp} = E^{(2)} + E^{(3)}$$

Le premier terme, $E^{(2)}$, représente l'énergie issue des contributions inter-atomiques à deux corps et inclut cette fois un ordre supérieur selon la formule :

$$E^{(2)} = - \sum_{AB} \left(f_{d,6}(r_{AB}) \frac{C_6^{AB}}{r_{AB}^6} + s_8 f_{d,8}(r_{AB}) \frac{C_8^{AB}}{r_{AB}^8} \right)$$

10. Ces limitations font écho à celles des méthodes classiques de simulation moléculaire et l'ajout de la correction des forces de dispersion semble se faire au détriment de la transférabilité désirée dans les méthodes quantiques.

La fonction d'amortissement a également une forme différente de celle de la correction DFT-D2 :

$$f_{d,n}(r_{AB}) = \frac{1}{1 + 6 \left(\frac{r_{AB}}{(s_{r,n} R_0^{AB})} \right)^{-\alpha_n}}$$

Le lecteur peut se rapporter à la publication originale pour plus de détails sur les différentes valeurs des paramètres.

Le second terme, $E^{(3)}$, représente quant à lui la contribution des interactions à trois corps et a pour expression :

$$E^{(3)} = - \sum_{ABC} f_{d,(3)}(\bar{r}_{ABC}) E^{ABC}$$

avec :

$$E^{ABC} = \frac{C_9^{ABC} (3 \cos \theta_a \cos \theta_b \cos \theta_c + 1)}{(r_{AB} r_{BC} r_{CA})^3}$$

Une fois encore, nous renvoyons le lecteur à la publication originale de Grimme et al.[56] afin de connaître le détail du calcul des différents paramètres. Nous nous contenterons de signaler que les coefficients C_6 (et les coefficients C_8 et C_9 qui en découlent) ont pour point de départ la formule de Casimir-Polder[14] précédemment évoquée dans la partie sur les forces de van der Waals. Leur valeur est calculée au niveau TD-DFT et ils prennent en considération le nombre de coordination des deux atomes concernés.

Au cours de nos calculs, différentes corrections de Grimme ont été testées et utilisées : la correction DFT-D2, la correction DFT-D3 totale ou seulement son terme à deux corps. Dans ce dernier cas, nous l'avons renommée correction de Grimme DFT-D3(2b) (pour *two body*, deux corps en anglais).

1.3 Quelques éléments sur les propriétés calculées

Le but de cette partie est de donner un aperçu au lecteur des différentes techniques qui ont été utilisées pour exploiter les trajectoires issues des simulations. Elle ne se veut en aucun cas exhaustive et les démonstrations rigoureuses et complètes de la plupart des points abordés sont disponibles dans l'ouvrage de Hansen et McDonald, *Theory of Simple Liquids*[57].

1.3.1 Propriétés structurales

Fonction de distribution radiale du n-ième voisin

Les fonctions de distribution radiale partielles sont très utilisées dans la simulation des systèmes condensés désordonnés. Elle décrivent les variations de la densité en fonction de la distance

par rapport à une particule de référence. De façon pratique, elles sont obtenues en comptant le nombre moyen de voisins de type Y à une distance comprise entre r et $r + dr$ d'une particule de type X . La valeur ainsi trouvée est ensuite normalisée par celle qui aurait été obtenue dans un gaz parfait de densité $\rho_Y = \frac{N_Y}{V}$:

$$g_{XY}(r) = \frac{N_Y(r, r + dr)}{4\pi\rho_Y r^2 dr}$$

Ce comptage se fait pour chacune des particules de type X du système et pour toutes les configurations de la simulation. Une fonction de distribution radiale « moyenne » est ainsi obtenue après normalisation par le nombre de particules X et le nombre de configurations.

Il est possible, en suivant la même méthode, de créer ce qui sera dénommée par la suite une fonction de distribution radiale du n -ième voisin[58]. Il suffit pour cela de classer les particules de type Y de la plus proche à la plus éloignée de la particule X comme cela est montré Figure 1.1.

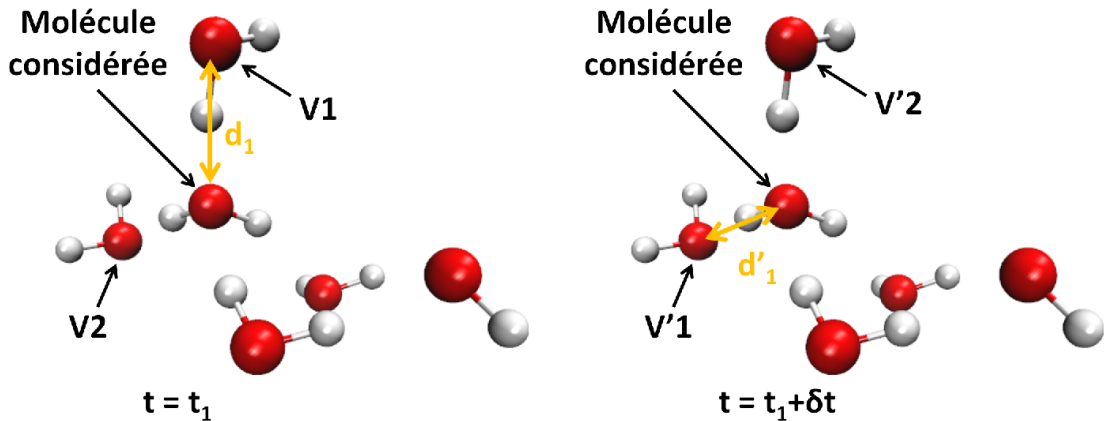


Figure 1.1 – Indexation des plus proches voisins au cours de la simulation. Entre les temps $t = t_1$ et $t = t_1 + \delta t$, la molécule d'eau étant la plus proche de celle considérée a changé.

Une fonction $g_{XY}^k(r)$ ne s'intéressant qu'à la position du k -ième voisin va ensuite être construite, en effectuant la sommation sur toutes les particules X et sur toutes les configurations étant toujours effectuée. La somme de toutes ces fonctions $g_{XY}^k(r)$ est égale à la fonction de distribution radiale partielle habituelle (voir Figure 1.2). Ce découpage est très utile afin de repérer les différentes couches de solvation ainsi que le nombre de coordination d'un complexe. Il est intéressant de noter que cette méthode permet un dénombrement de voisins sans utiliser de paramètres (tel qu'un rayon de coupure traditionnellement utilisé dans le calcul de $n(R) = 4\pi\rho \int_0^R r^2 g(r) dr$).

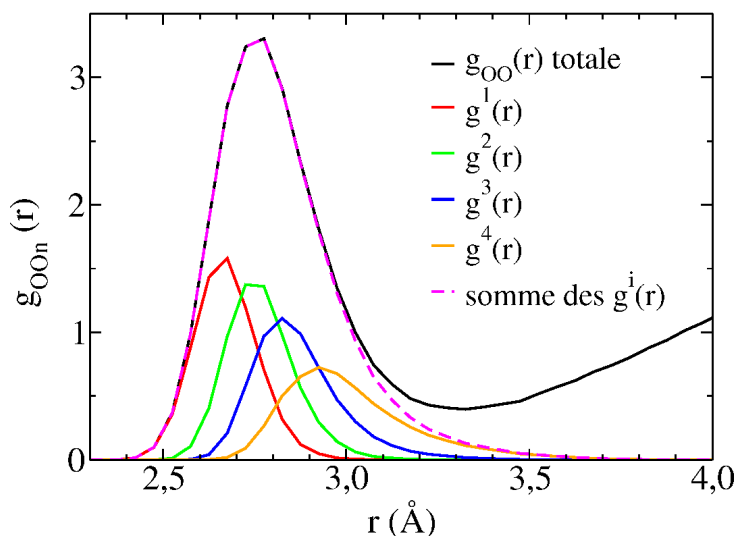


Figure 1.2 – Fonctions de distribution radiale des plus proches voisins $g^i(r)$. En sommant les différentes $g^i(r)$, la distribution radiale partielle usuelle est retrouvée.

Fonction de distribution angulaire entre voisins

L'indexation des plus proches voisins d'une particule X , vue précédemment, permet également l'élaboration de fonctions de distribution angulaire entre voisins. Il est ainsi possible d'étudier la distribution de l'angle formé par le premier voisin Y_{v1} , la particule X considérée et le deuxième voisin Y_{v2} (voir Figure 1.3a), celle de l'angle formé par Y_{v1} , X et Y_{v3} , etc.

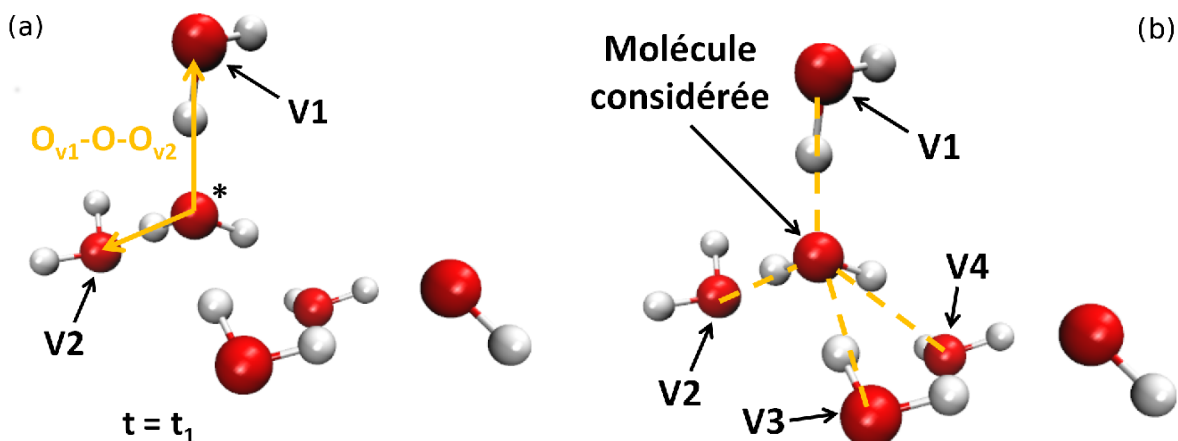


Figure 1.3 – (a) Image de l'angle formé par les deux plus proches voisins et la molécule d'eau considérée (*). (b) Image de la structure tétraédrique de l'eau à conditions ambiantes de pression et de température.

Il peut être parfois intéressant de réunir certaines de ces fonctions angulaires lorsqu'elles sont

très proches afin de faire ressortir une différence avec d'autres fonctions plus éloignées. C'est le cas, par exemple, pour une structure tétraédrique formée par une molécule d'eau (particule X) et ses quatre plus proches voisins (Y_{v1} , Y_{v2} , Y_{v3} et Y_{v4}) comme montrée Figure 1.3b et qui sera étudiée dans le chapitre 2. Les distributions des six angles formés entre ces particules sont très similaires si bien qu'elles ont été moyennées pour former une nouvelle fonction de distribution angulaire plus facile à comparer à celles impliquant le 5^{ème} voisin.

Cet outil sert à étudier en détail la structure des couches de solvation et des complexes rencontrés au cours de nos simulations.

Liaisons hydrogène et clusters

Il est impensable d'étudier l'eau ou des solutions aqueuses sans évoquer la liaison hydrogène. Il s'agit d'une interaction électromagnétique attractive entre un atome d'hydrogène, polarisé car lié à un atome fortement électronégatif (oxygène, azote, fluor, ...), et un autre atome électronégatif porteur d'un doublet d'électrons libre (un autre oxygène ou un autre azote par exemple). La molécule d'eau a la particularité de pouvoir former jusqu'à quatre de ces liaisons : deux impliquant ses hydrogènes et deux par l'intermédiaire de son oxygène qui possède deux doublets libres.

Si théoriquement cela paraît simple, il est en fait assez compliqué de définir si oui ou non, une liaison hydrogène est formée. L'IUPAC a ainsi formulée une liste de critères, caractéristiques et remarques dont une liaison hydrogène « doit » respecter le maximum de points[59].

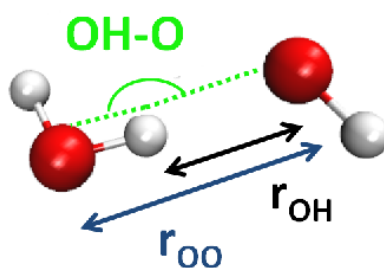


Figure 1.4 – Image de deux molécules d'eau liées par une liaison hydrogène avec les critères géométriques permettant de définir celle-ci (r_{OH} , r_{OO} et \angle_{OH-O}).

Dans le cas des simulations moléculaires de l'eau, leur détection pratique se fait principalement selon deux familles de critères. D'une part, les critères géométriques dont les plus courants sont la distance entre l'hydrogène et l'oxygène accepteur r_{OH} , la distance entre les deux oxygènes r_{OO} et l'angle formé par ces trois atomes, \angle_{OH-O} (voir Figure 1.4). D'autre part, les critères énergétiques reposant sur l'évaluation de la force de la liaison[60]. Dans notre cas, les liaisons

hydrogène seront définies géométriquement par la combinaison de deux critères : $r_{OO} < 3,5 \text{ \AA}$ et $\angle_{OH-O} > 150^\circ$, le critère angulaire ayant été relevé comme particulièrement important dans une étude récente[61].

En plus du nombre total de liaisons hydrogène présentes dans une configuration, il est ainsi possible de savoir quelle molécule est liée à quelle autre. Cela nous permet de définir la notion de *clusters* de molécules d'eau comme *l'ensemble des molécules étant reliées par un réseau continu de liaisons hydrogène*. L'étude de la taille et du nombre de ces clusters donne des informations sur la structure de l'eau simulée.

Facteur de structure

Le facteur de structure statique $S(\mathbf{k})$ est une donnée obtenue expérimentalement par diffraction de neutrons. Il s'agit de la grandeur à partir de laquelle les fonctions de distribution radiale partielles expérimentales dans le cas de l'eau sont extraites et il peut être parfois intéressant de s'y reporter directement.

Pour un fluide, le facteur de structure peut s'écrire :

$$S(\mathbf{k}) = \frac{1}{N} \langle \rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}} \rangle = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{r}_i) \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}_j) \right\rangle$$

où $\rho_{\mathbf{k}}$ est la transformée de Fourier de la densité microscopique $\rho(r)$. Pour un fluide isotrope, cette expression peut se ramener après calcul à :

$$S(k) = 1 + 4\pi\rho \int_0^\infty r^2 g(r) \frac{\sin(kr)}{kr} dr$$

où $k = |\mathbf{k}|$ et $\rho(r) = \rho g(r)$.

A partir de nos simulations, le facteur de structure peut donc se calculer de façon directe, ou bien alors en utilisant la transformée de Fourier de la fonction de distribution radiale $g(r)$. Les deux doivent donner le même résultat mais en raison des effets de taille de boîte et du nombre de molécules limitées, des différences peuvent apparaître. Par conséquent, nous avons opté pour la première méthode.

Signal EXAFS

La spectroscopie d'absorption des rayons X est une méthode expérimentale d'exploration de la structure locale qui a pris son essor en même temps que le développement des synchrotrons et qui est aujourd'hui devenue incontournable. Un rapide aperçu est présenté ici et le lecteur est invité à se reporter aux revues de Stumm von Bordwehr[62], de Lee *et al.*[63], de Rehr et

Albers[64] ou encore de Filipponi[65] pour plus de détails.

Le principe de cette méthode est simple : un rayonnement X vient interagir avec un atome et ainsi éjecter un de ses électrons de cœur. Ce photo-électron va pouvoir diffuser et interférer avec les ondes électroniques des atomes voisins produisant un phénomène d'interférence quantique, visible sur le spectre d'absorption obtenu. Cette méthode présente deux particularités qui en font une technique de choix dans l'étude de la solvation et de la complexion des ions métalliques qui nous occupe. D'une part, elle est sélective puisqu'il est possible de cibler l'espèce chimique qui absorbera le photon X en choisissant correctement l'énergie de celui-ci. D'autre part, elle fournit une information locale permettant de remonter aux distances et distributions des plus proches voisins.

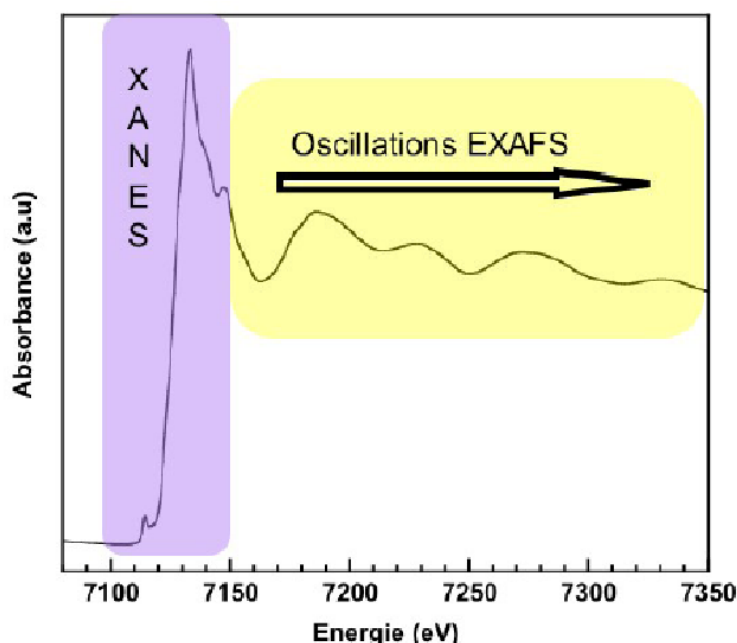


Figure 1.5 – Spectre d'absorption des rayons X dont les zones XANES et EXAFS sont délimitées. Figure de Fabien Maillot.

Le spectre d'absorption des rayons X visible Figure 1.5 présente différentes régions :

- Pour des énergies inférieures à celle de libération de l'électron de cœur (l'énergie de seuil), l'absorption est due aux autres espèces présentes ainsi qu'à une éventuelle absorption d'électrons de l'atome moins profonds.
- Au niveau du seuil, les transitions vers les premiers états inoccupés deviennent possibles et l'absorption augmente considérablement.
- Après le seuil, le photo-électron possède une énergie cinétique assez importante pour évoluer en dehors de l'atome absorbeur et interférer avec les atomes voisins.

Cette dernière région est elle-même séparée en deux sous régions :

- De quelques eV à 30-100 eV au dessus du seuil, la région XANES (pour *X-ray Absorption Near Edge Structure*). Le libre parcours moyen de l'électron est grand (jusqu'à des dizaines d'angströms), il effectue des diffusions multiples et l'interprétation du signal est ardue.
- De 25 à quelques centaines d'eV au dessus du seuil, la région EXAFS (pour *Extended X-ray Absorption Fine Structure*). Le libre parcours moyen est alors plus faible (de 5 à 10 Å) et l'électron effectue essentiellement des diffusions simples (un « aller-retour » sur l'absorbeur).

Après soustraction du fond atomique et normalisation de la hauteur du saut, il est possible d'extraire uniquement la partie oscillante de la section efficace d'absorption, appelée $\chi(k)$. Le signal EXAFS théorique correspondant peut être calculée pour chaque configuration atomique obtenue à partir d'une de nos simulations. Une fois la distribution de charges entourant l'atome absorbeur construite (par le calcul de structure électronique par exemple), l'évolution du photo-électron est résolue par l'équation de Schrödinger. Cette résolution se fait le plus souvent dans le cadre de l'approximation dite de *Muffin-Tin*[66] dans laquelle le vrai potentiel est approximé : autour des centres de diffusion, il est sphériquement moyenné, loin de ceux-ci le potentiel est a une valeur constante.

Le code FEFF[67] que nous avons choisi pour calculer nos signaux utilise un développement en chemins de diffusions selon la formule suivante :

$$\chi^\Gamma(k) = \sum_{\Gamma} S_0^2(k) \frac{1}{kR^2} |f_{eff}^\Gamma(k)| \sin\left(2kR + \phi^\Gamma(k) + 2\gamma_c(k)\right) e^{-2\sigma_\Gamma^2 k^2} e^{\frac{-2R}{\lambda(k)}}$$

où $k = \frac{\sqrt{2m(E-E_0)}}{\hbar}$ est le module du vecteur d'onde du photo électron de masse m , E_0 l'énergie de seuil, S_0^2 un facteur de réduction d'amplitude pour prendre en compte les pertes et interférences intrinsèques et $\lambda_\Gamma(k)$ le libre parcours moyen. R et f_{eff}^Γ sont respectivement la demi-distance totale parcourue et l'amplitude de diffusion effective. ϕ^Γ et $\gamma_c(k)$ correspondent au déphasage total subit par le photo-électron. $e^{-2\sigma_\Gamma^2 k^2}$ est le facteur de Debye-Waller du chemin Γ . Pour plus de détails, le lecteur peut se référer à la publication de Zabinsky *et al.*[68] ; pour une application aux systèmes désordonnés à celle de Ferlat *et al.*[69].

Afin d'avoir un signal EXAFS comparable à celui obtenu expérimentalement, il suffit de faire la moyenne des signaux calculés pour toutes les configurations. Pour économiser du temps de calcul, il a été fait le choix de ne le calculer que toutes les dix configurations, soit toutes les 5 fs. Aucun changement sur le signal final obtenu n'a été observé durant les tests effectués.

Le paramètre S_0^2 appliqué à l'amplitude nos spectres est identique à celui obtenu pour les spectres expérimentaux auxquels nous nous comparons : 0,75 pour les spectres de l'argent[70] et 0,83 pour ceux de l'or[71].

Un ΔE est également appliqué pour faire correspondre spectres calculés et spectres expérimentaux. Ce paramètre permet ainsi de prendre en compte l'indétermination expérimentale et théorique de la valeur de l'énergie du seuil d'absorption. Les valeurs ΔE utilisées sont respectivement de 14 eV dans le cas des spectres de l'argent et de 20 eV dans le cas de ceux de l'or.

1.3.2 Propriétés dynamiques et auto-corrélation des vitesses

Coefficient d'auto-diffusion

Le coefficient d'auto-diffusion D d'une particule peut être défini par deux méthodes : l'une à partir des positions et l'autre à partir des vitesses.

La première utilise l'écart quadratique moyen de la position des molécules selon la formule d'Einstein suivante :

$$D = \lim_{t \rightarrow +\infty} \frac{|\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(t_0)|^2}{6(t - t_0)}$$

où $\mathbf{r}(t)$ est le vecteur position de la particule à un temps t et t_0 , l'origine des temps. Concrètement, la fonction $|\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(t_0)|^2$ est tracée en fonction de $t - t_0$. Pour des valeurs de $t - t_0$ suffisamment élevées, la fonction doit devenir linéaire¹¹ et il est alors possible d'en extraire le coefficient directeur égal à $6D$.

La seconde méthode utilise le vecteur vitesse des particules $\mathbf{v}(t)$ et plus précisément la fonction d'auto-corrélation des vitesses $C(t) = \frac{1}{3} \langle \mathbf{v}(t_0) \mathbf{v}(t_0 + t) \rangle$, la moyenne se faisant sur l'ensemble des particules et des configurations. Cette fonction est liée à D par la formule de Green-Kubo suivante :

$$D = \int_0^\infty C(t) dt = \frac{1}{3} \int_0^\infty \langle \mathbf{v}(t_0) \mathbf{v}(t_0 + t) \rangle dt$$

Concrètement, la fonction d'auto-corrélation des vitesses s'annule rapidement après avoir fluctué autour de 0. La valeur de son intégrale sur la zone où elle n'est pas nulle est alors égale à $3D$.

Nous avons employé les deux méthodes pour calculer les coefficients de diffusion dans nos simulations.

Température

La fonction d'auto-corrélation des vitesses permet d'obtenir la température de nos systèmes. En effet pour $t = 0$, on obtient $C(0) = \frac{1}{3} \langle \mathbf{v}(t_0) \mathbf{v}(t_0) \rangle = \frac{1}{3} \langle \mathbf{v}(t_0)^2 \rangle$. La température T est alors

11. Il est en réalité plus facile de repérer cette zone de linéarité en traçant le logarithme népérien de $|\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(t_0)|^2$ en fonction de celui de $t - t_0$, la pente devant alors être égale à 1 dans cette zone.

accessible par l'intermédiaire de la formule suivante :

$$T = \frac{m \langle \mathbf{v}(t_0)^2 \rangle}{3k_B}$$

où m est la masse de la particule et k_B la constante de Boltzmann.

Cette formule nous permet de vérifier la température effective après avoir corrigé une éventuelle dérive du centre de masse, c'est à dire un mouvement d'ensemble des particules de notre boîte de simulation.

Spectre vibrationnel

Le spectre vibrationnel de notre système est obtenu en faisant la transformée de Fourier de la fonction d'auto-corrélation des vitesses (en réalité de la fonction normalisée par la valeur $C(0)$). Ce spectre permet de repérer des fréquences de vibration particulières et peut donner des informations complémentaires sur le nombre et la force des liaisons hydrogènes dans le cas de l'eau.

Chapitre 2

Simulation de l'eau : importance des forces de dispersion

2.1 L'ajout des forces de dispersion : solution à une eau DFT mal simulée ?

L'eau à l'état liquide est omniprésente sur Terre et a un rôle crucial dans de nombreux phénomènes chimiques, biologiques ou géologiques. Cette omniprésence a engendré un nombre impressionnant de travaux, tant expérimentaux que théoriques, afin de comprendre sa structure et son comportement [72]. Malgré ce fait, les propriétés au niveau microscopique de ce fluide sont encore sujettes à débat[73] et toujours sources de nombreuses études[74].

Dans le domaine de la simulation moléculaire, alors que les différentes propriétés de l'eau peuvent être décrites pour un large domaine de conditions thermodynamiques par une variété de potentiels classiques, le potentiel unique décrivant correctement toutes ces propriétés et transférable à n'importe quelle condition est encore manquant. La dynamique moléculaire *ab initio* (AIMD) qui utilise les équations de la mécanique quantique ne connaît pas ces limitations et devrait être, théoriquement, la solution toute trouvée si ce n'était son coût en temps de calcul encore prohibitif.

Comme nous l'avons vu précédemment, la méthode couramment utilisée pour contourner ce problème est de faire certaines approximations notamment en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec l'approximation de gradient généralisé (GGA) ou une fonctionnelle d'échange-corrélation dite hybride. Cette approche est malheureusement insuffisante pour l'eau.

En effet, dans le cas de l'eau liquide à conditions ambiantes, les résultats simulés diffèrent grandement des données expérimentales comme l'ont montré de nombreuses études au cours des années 2000[75–92]. Les simulations effectuées avec les fonctionnelles GGA conduisent à

des fonctions de distribution radiale trop structurées et des coefficients de diffusion trop faibles par rapport à ceux obtenus expérimentalement à même température. De façon schématique, les propriétés simulées correspondent à celles d'une eau à une température plus basse d'environ 20 % (70 K).

Un moyen simple de contourner ce problème est de procéder à des simulations en tenant compte de ce décalage en température, mais cette "astuce" ne peut être que temporaire. Cela serait en effet un contre-sens que de continuer à passer outre cet indice d'une limitation du modèle alors que l'utilisation de la dynamique *ab initio* avait pour but d'accéder à une description plus fondamentale des systèmes.

L'origine des écarts entre expérience et les résultats obtenus avec les GGA est encore en discussion : la mauvaise description des forces de dispersion à longue distance est une des hypothèses, la non-prise en compte de la nature quantique des noyaux en est une autre. Cette dernière a été étudiée par plusieurs auteurs[77, 93, 94] : un effet sur la diffusion et la structure de l'eau a pu être mis en évidence mais son importance ne fait pas l'unanimité.

En parallèle, différentes études ont été menées afin de voir l'effet de l'ajout des forces de dispersion. Les calculs réalisés que cela soit sur de petits clusters d'eau[95–98] ou des systèmes plus grands, dits *bulk*[91, 99–106], montrent clairement l'amélioration de la description de l'eau liquide apportée par la prise en compte de ces forces.

Le nombre de publications concernant la simulation *ab initio* de l'eau en conditions supercritiques est beaucoup plus limité. Les études disponibles, sur des clusters[107, 108] ou de courtes dynamiques[109–116], existent mais aucune d'elles ne s'intéressent à l'influence des forces de dispersion pour ces conditions.

Dans le cadre de cette thèse, il fallait trouver un moyen de simuler correctement l'eau pour des conditions supercritiques tout en restant efficace du point de vue du coût en temps de calcul. C'est pourquoi la dernière paramétrisation semi-empirique proposée par Grimme et al.[56] (Grimme-D3) a été étudiée afin de voir si elle permettait de décrire correctement les propriétés de l'eau pour des conditions ambiantes et supercritiques. Afin de compléter notre étude, des calculs de dynamique classique ont été faits pour essayer d'évaluer l'importance et l'influence des paramètres dans les corrections de Grimme.

La majorité de ces résultats ont fait l'objet d'une publication dans *The Journal of Chemical Physics* en 2011[117].

2.2 Simulations *ab initio* : effet de la correction de Grimme DFT-D3

Dans cette partie seront présentés les calculs *ab initio* effectués pour cette étude. Après avoir explicité les paramètres des simulations, les résultats obtenus à conditions ambiantes seront analysés avant d’être discutés. Il sera ensuite fait de même pour les résultats des conditions supercritiques.

2.2.1 Paramètres des simulations

Les calculs ont été effectués à l’aide du code CP2K[35] selon une dynamique de type Born-Oppenheimer. Après différents tests de convergence (Annexe A), un rayon de coupure de densité de charge de 400 Ry a été utilisé.

La base TZV2P (pour *triple-zeta valence doubly polarized*), connue pour fournir un bon compromis entre précision et coût de calcul, a été utilisée. Les électrons de cœur ont été remplacés par les pseudo-potentiels de Goedecker-Teter-Hutter[37, 38]. La fonctionnelle d’échange-corrélation BLYP[29, 30], couramment utilisée pour décrire l’eau liquide, a été choisie.

Les dynamiques moléculaires ont été effectuées dans l’ensemble canonique (NVT). La température ciblée, contrôlée avec une chaîne de thermostats de Nosé-Hoover, est de 673 K pour les simulations en conditions supercritiques et de 323 K pour celles correspondant à des conditions ambiantes. Cette dernière, un peu élevée par rapport à la température ambiante habituelle (298 K), a été choisie afin d’éviter tout phénomène d’eau surfondue.

Les trajectoires ont une durée minimale de 50 ps, le temps d’équilibration étant fixé à 20 ps pour les simulations à 323 K et à 10 ps pour les simulations à 673 K. Chaque système est modélisé par une boîte cubique aux conditions aux limites périodiques contenant 128 molécules d’eau deutérée (D₂O). La dimension de la boîte (paramètre a) est adaptée pour obtenir la densité désirée : $\rho = 1 \text{ g cm}^{-3}$ pour des conditions ambiantes et $\rho = 0,58 \text{ g cm}^{-3}$ pour des conditions supercritiques.

Les forces de dispersion ont été prises en compte en utilisant les corrections semi-empiriques de Grimme[43, 56]. Leurs expressions respectives peuvent comprendre uniquement des termes à deux corps en r^{-6} , comme c’est le cas dans la correction de Grimme DFT-D2[43], ou bien également des termes à deux corps supplémentaires en r^{-8} et des termes à trois corps comme dans la correction de Grimme DFT-D3[56]. Quatre simulations différentes ont été effectuées à des conditions ambiantes : une sans aucune correction dénommée par la suite « BLYP », une avec la correction de Grimme DFT-D2 dénommée « BLYP-D2 », une avec la correction de Grimme DFT-D3 dénommée « BLYP-D3 » et enfin une avec la correction de Grimme DFT-D3 sans le

terme à trois corps dénommée « BLYP-D3(2b) ». Les mêmes dénominations ont été utilisées pour les simulations en conditions supercritiques si ce n'est que la correction DFT-D2 a été abandonnée.

Pour plus de lisibilité, l'ensemble des paramètres de chaque simulation est regroupé dans la Table 2.1.

Nom	Nbre. Mol.	a (Å)	T [K]	Fonct.+ Corr.	Durée [ps]
BLYP	128 D ₂ O	15,7459	319	BLYP	57
BLYP-D2	128 D ₂ O	15,7459	325	BLYP + DFT-D2	62
BLYP-D3(2b)	128 D ₂ O	15,7459	325	BLYP + DFT-D3(2b)	126
BLYP-D3	128 D ₂ O	15,7459	325	BLYP + DFT-D3	122
BLYP	128 D ₂ O	18,7540	685	BLYP	51
BLYP-D3(2b)	128 D ₂ O	18,7540	676	BLYP + DFT-D3(2b)	92
BLYP-D3	128 D ₂ O	18,7540	675	BLYP + DFT-D3	107

Table 2.1 – Résumé des différents paramètres des simulations *ab initio* : nom de la simulation, nombre de molécules (Nbre. mol.), paramètre de maille (a), température effective (T), fonctionnelle et correction éventuelle (Fonct. + Corr.), durée de la dynamique.

2.2.2 Eau ambiante : mieux simulée car moins structurée et plus mobile

Des fonctions de distribution radiale moins prononcées

Les fonctions de distribution radiale partielles oxygène-oxygène (g_{OO}) et oxygène-hydrogène (g_{OH}) des quatre simulations ainsi que celles obtenues expérimentalement par Soper[118] sont visibles Figure 2.1. Les valeurs caractéristiques des g_{OO} sont regroupées Table 2.2.

Méthode	T [K]	$g_{OO}^{\max I}$ r \simeq 2,8 Å	$g_{OO}^{\min I}$ r \simeq 3,4 Å	$g_{OO}^{\max II}$ r \simeq 4,5 Å
BLYP	319	3,30	0,40	1,44
BLYP-D2	325	3,22	0,56	1,31
BLYP-D3(2b)	325	2,74	0,81	1,14
BLYP-D3	325	2,76	0,80	1,14
Exp. D ₂ O[118]	298	2.75	0.78	1.16

Table 2.2 – Comparaison des valeurs maximales ($g_{OO}^{\max I}$, $g_{OO}^{\max II}$) et minimale ($g_{OO}^{\min I}$) des g_{OO} obtenues à partir des différentes simulations avec une g_{OO} expérimentale issue de la diffusion de neutrons[118] à conditions ambiantes.

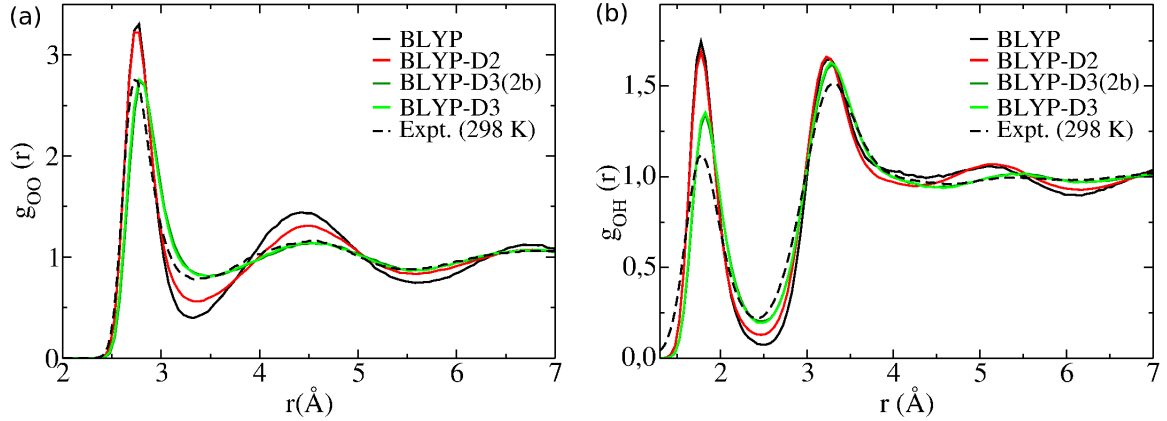


Figure 2.1 – (a) Fonctions de distribution radiale partielle oxygène-oxygène (g_{OO}) et (b) fonctions de distribution radiale partielle oxygène-hydrogène (g_{OH}) des simulations BLYP, BLYP-D2, BLYP-D3(2b) et BLYP-D3 ainsi que celles expérimentales issues de la diffusion de neutrons[118] pour des conditions ambiantes.

Les fonctions de distribution radiale obtenues avec BLYP présentent une nette sur-structuration par rapport à l’expérience comme cela a déjà été montré dans de précédentes études[78, 80, 81].

La simulation BLYP-D2 a une fonction g_{OO} moins structurée à partir du premier minimum mais cela reste encore sur-structuré par rapport aux données expérimentales tout comme pour la fonction g_{OH} qui n’est pas du tout affectée par la correction.

En revanche, les fonctions g_{OO} et g_{OH} des simulations BLYP-D3(2b) et BLYP-D3 sont beaucoup moins structurées que celles obtenues avec la simulation BLYP. Elles sont même très proches des fonctions de distribution radiale expérimentales : cela est clairement le cas pour les fonctions g_{OO} , un peu moins dans le cas des fonctions g_{OH} et de leurs deux premiers maxima. Il est intéressant de noter que ces deux simulations donnent des fonctions de distributions radiales identiques.

Des coefficients d’auto-diffusion plus élevés

Les coefficients d’auto-diffusion (D) de l’eau obtenus pour nos quatre simulations ainsi que certaines valeurs issues d’études théoriques et expérimentales sont regroupées Table 2.3.

Les valeurs calculées à partir de la formule d’Einstein et de celle de Green-Kubo donnent des résultats très similaires. Dans le cas de la simulation BLYP, la valeur de D obtenue pour l’eau lourde à $T = 323$ K ($D = 0,01-0,03 \text{ \AA}^2 \text{ ps}^{-1}$) est très faible devant la valeur expérimentale[119] à $T = 318$ K ($D = 0,30 \text{ \AA}^2 \text{ ps}^{-1}$).

Il faut toutefois noter que des effets de taille finie de la boîte de simulation peuvent avoir une influence sur les valeurs de D calculées et il faut donc les prendre en compte. Ces corrections

Méthode	T [K]	D_{Einst} [$\text{\AA}^2 \text{ps}^{-1}$]	D_{GK} [$\text{\AA}^2 \text{ps}^{-1}$]
BLYP	319	0,01	0,03
BLYP-D2	325	0,07	0,07
BLYP-D3(2b)	325	0,16	0,17
BLYP-D3	325	0,17	0,16
BLYP-DCACP[99]	325	0,21	
DRSSL-PBE[101]	303	0,21	
DRSSL[101]	300	0,26	
Expt. D ₂ O[119]	298	0,19 (0,15)	
Expt. D ₂ O[120]	303	0,21	
Expt. D ₂ O[119]	318	0,30 (0,24)	
Expt. H ₂ O[121]	298	0,23	
Expt. H ₂ O[121]	318	0,36	

Table 2.3 – Comparaison des coefficients d’auto-diffusion calculés à partir des simulations avec la formule d’Einstein (D_{Einst}) et la formule de Green-Kubo (D_{GK}) avec des données expérimentales et des valeurs obtenues lors d’autres études théoriques pour des conditions ambiantes. Les valeurs entre parenthèses correspondent aux valeurs expérimentales modifiées (voir texte).

sont inversement proportionnelles à la longueur de la boîte (paramètre a) et à la viscosité η . Cette dernière valeur nous étant inaccessible étant donné la durée de nos dynamiques, le choix a été fait, suivant la méthode préconisée dans l’article de Lee et Tuckerman[89], d’ajuster la valeur expérimentale à celle qu’elle aurait dans une hypothétique boîte expérimentale de 128 molécules d’eau selon la formule suivante :

$$D_{\text{cor}} = D_0 - \frac{k_B T \xi}{6\pi\eta a} \quad (2.1)$$

où D_0 est la valeur expérimentale mesurée, D_{cor} la valeur modifiée, T la température du système et ξ une constante égale à 2,837272.

Les valeurs modifiées ainsi obtenues sont de 0,24 $\text{\AA}^2 \text{ps}^{-1}$ à 318 K et 0,15 $\text{\AA}^2 \text{ps}^{-1}$ à 298 K. La valeur de D obtenue avec la simulation BLYP reste clairement en deçà d’au moins un ordre de grandeur. La valeur obtenue avec la simulation BLYP-D2 ($D = 0,07 \text{\AA}^2 \text{ps}^{-1}$) est plus de deux fois supérieure à celle obtenue sans aucune correction mais est encore bien en dessous des valeurs expérimentales. Les coefficients d’auto-diffusion obtenus avec les simulations BLYP-D3 et BLYP-D3(2b) sont identiques ($D \simeq 0,17 \text{\AA}^2 \text{ps}^{-1}$ dans les deux cas) et cette fois-ci du même ordre de grandeur que les valeurs expérimentales. Bien qu’encore légèrement en dessous de la valeur expérimentale modifiée à 318 K, elles sont même semblables à celle obtenue à 298 K.

Les premiers résultats montrent clairement, d’une part, que la correction des forces de dispersion de Grimme DFT-D3 est plus efficace que la correction de Grimme DFT-D2 et, d’autre

part, que la présence ou non du terme à trois corps n'a aucune influence. C'est pourquoi, dans la suite de notre étude *ab initio*, nous ne nous intéresserons plus qu'aux résultats obtenus dans le cas des simulations BLYP et BLYP-D3.

Fonctions de distributions spatiales : focus sur le 5^{ième} voisin

Afin de mieux comprendre l'origine des différences entre les simulations BLYP et BLYP-D3, une analyse détaillée de la structure locale a été menée.

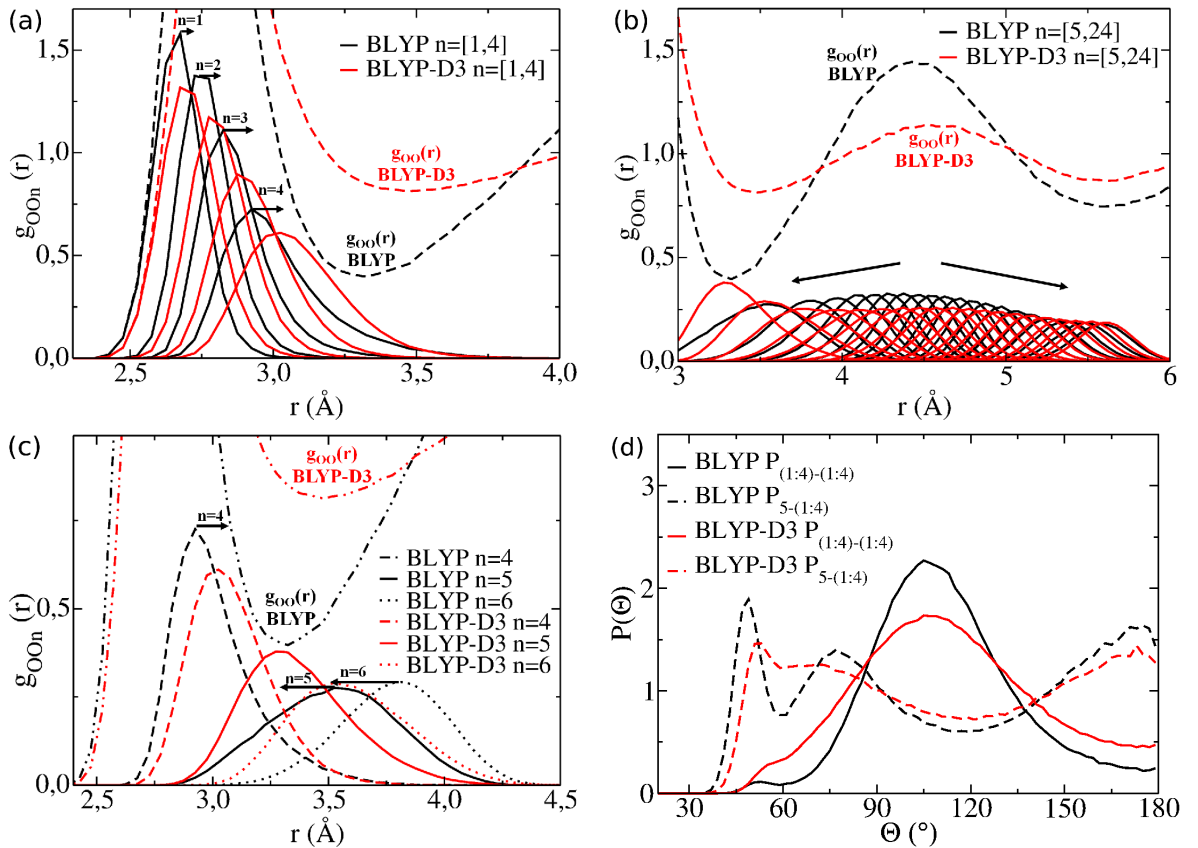


Figure 2.2 – Analyse détaillée des fonctions de distribution spatiale obtenues dans le cas des simulations BLYP et BLYP-D3 à conditions ambiantes. Fonctions de distribution radiale partielle oxygène-oxygène de chaque voisin (g_{OO_n}) pour (a) les quatre premiers voisins, (b) du cinquième au vingt-quatrième voisin et (c) des quatrième, cinquième et sixième voisins. (d) Fonctions de distribution moyenne des angles formés entre les quatre premiers voisins et la molécule d'eau considérée ($\langle P_{(1:4)-(1:4)}(\theta) \rangle$) et fonctions de distribution des angles formés entre les quatre premiers voisins, la molécule d'eau considérée et le cinquième voisin ($\langle P_{5-(1:4)}(\theta) \rangle$).

Un 5^{ème} voisin pont entre les deux premières couches de solvation Comme expliqué section 1.3.1, les fonctions de distribution radiale partielle O-O pour chaque n-ième voisin (g_{OO_n}) ont pu être construites pour nos deux simulations.

La Figure 2.2a présentent les fonctions g_{OO_n} obtenues pour les premiers voisins formant la première couche tétraédrique de solvation ($n = 1-4$). Les distributions de ces derniers, dans le cas de BLYP-D3, sont décalées vers de plus grandes distances par rapport à celles de BLYP : il en résulte un premier pic de la fonction g_{OO} moins prononcé. Il est intéressant de noter que ce décalage ne correspond qu'à une augmentation de 1 % des distances moyennes de chaque voisin (d_{OO_n}).

Le second pic de la fonction g_{OO} dans le cas de BLYP-D3 est également moins prononcée. La Figure 2.2b montre que les voisins formant la deuxième couche de solvation ($n = 5-24$) ont des distributions plus larges et que les d_{OO_n} sont elles-même plus uniformément distribuées ce qui entraîne l'atténuation observée.

Ces différences dans les d_{OO_n} sont particulièrement importants dans le cas des cinquième et sixième voisins. Dans le cas de BLYP-D3, les distributions sont décalés à plus courte distance de 0,15 Å rapport à BLYP soit justement dans la région du premier minimum de la fonction g_{OO} obtenu pour cette simulation (Figure 2.2c). Par conséquent le premier minimum est moins prononcé pour BLYP-D3.

Une structure tétraédrique désorganisée par le 5^{ème} voisin De même que la construction des fonctions de distribution radiale de chaque voisin est possible une fois l'identification de ces voisins faite pour chaque molécule d'eau considérée, la construction des angles formés entre ces voisins et la molécule d'eau est également réalisable comme expliqué section 1.3.1. Le résultat obtenu dans le cas des simulations BLYP et BLYP-D3 pour les cinq premiers voisins est visible Figure 2.2d.

La fonction de distribution angulaire $\langle P_{(1:4)-(1:4)}(\theta) \rangle$, correspondant à la moyenne des fonctions de distribution angulaire formés entre les quatre premiers voisins et la molécule d'eau considérée, est centrée autour d'un angle de 109°, c'est à dire proche de l'angle tétraédrique.

La fonction de distribution angulaire $\langle P_{5-(1:4)}(\theta) \rangle$, correspondant à la moyenne des fonctions de distribution angulaire formées entre le cinquième voisin et les quatre premiers voisins, montre que le cinquième voisin occupe de façon préférentiel les positions anti-tétraédriques avec des angles autour de 180° et 70°, le pic à 45° étant uniquement dû à des effets stériques.

Les simulations BLYP et BLYP-D3 présentent toutes deux ces caractéristiques si ce n'est que les pics sont moins marqués dans le dernier cas, signe d'une structure angulaire plus désordonnée.

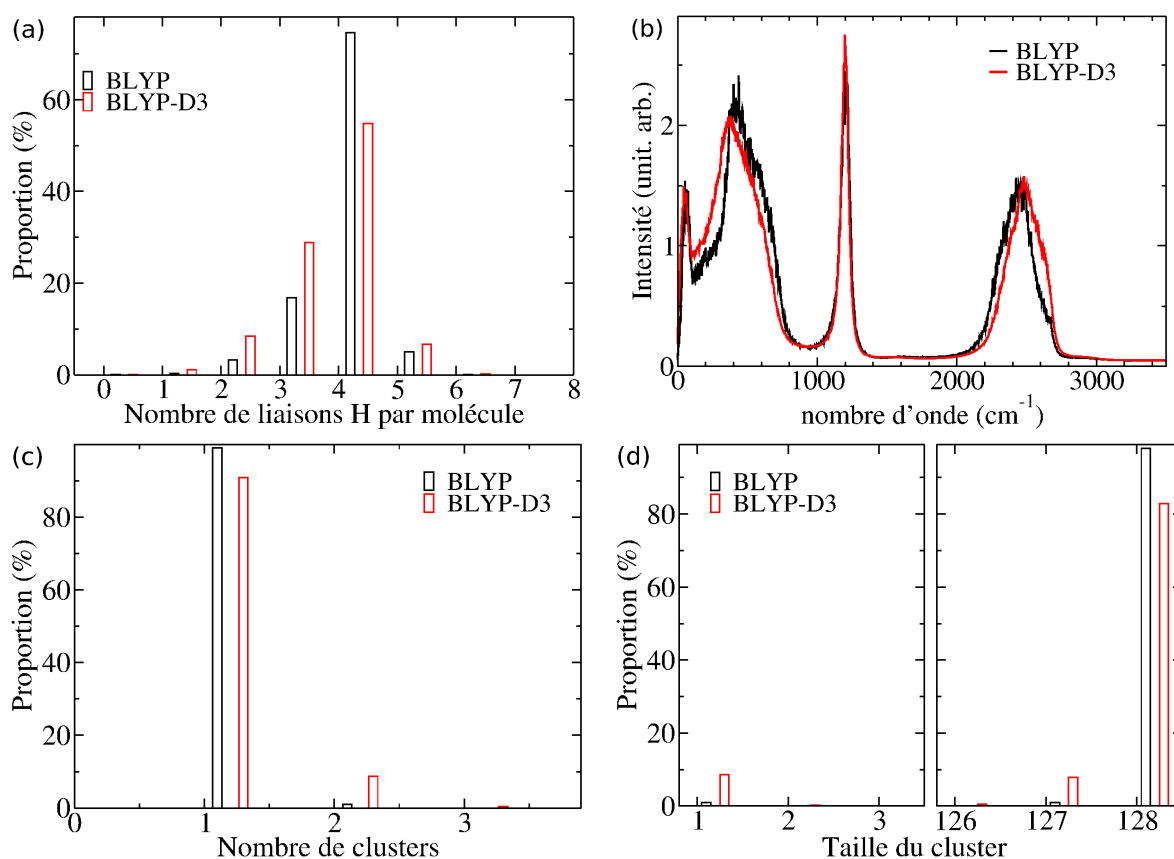


Figure 2.3 – Comparaison des simulations BLYP et BLYP-D3 à conditions ambiantes : (a) Distributions du nombre de liaisons hydrogène. (b) Spectres vibrationnels. (c) Distributions du nombre de clusters de molécule d'eau par configuration au cours de la dynamique. (d) Distributions de la taille des clusters de molécule d'eau par configuration au cours de la dynamique

Un réseau de liaisons hydrogène affaibli

L'analyse du réseau de liaisons hydrogène, si important dans l'eau liquide, peut également nous permettre d'en apprendre plus sur nos systèmes.

La distribution du nombre de liaisons hydrogène (HB pour *hydrogen bonds*) par molécule d'eau a été calculée avec comme critères géométriques quant à l'existence d'une HB : $r_{\text{OO}} < 3,5 \text{ \AA}$ et $\angle_{\text{OH-O}} < 30^\circ$ (cf. Figure 2.3).

Le nombre moyen de liaisons hydrogène est respectivement de 3,80 pour la simulation BLYP et de 3,68 pour BLYP-D3. La différence est essentiellement due au ratio entre le nombre de configurations à quatre liaisons hydrogène et celui à trois liaisons : il décroît de 4/1 pour BLYP à 2/1 pour BLYP-D3.

Le spectre vibrationnel calculé à partir de la fonction d'auto-corrélation des vitesses est une source d'information complémentaire sur la liaison hydrogène. Ceux obtenus dans le cadre de nos deux simulations sont visibles Figure 2.3.

Quatre pics sont observés autour de 50, 390 (*libration*), 1200 (*D-O-D bending*) et 2460 (*stretching*) cm^{-1} .

Le spectre obtenu avec BLYP-D3 ne diffère légèrement de celui de BLYP qu'au niveau des fréquences du pic du *stretching* O-D ($\nu \simeq 2480 \text{ cm}^{-1}$ vs $\nu \simeq 2450 \text{ cm}^{-1}$) et du second pic de libration ($\nu \simeq 380 \text{ cm}^{-1}$ vs $\nu \simeq 400 \text{ cm}^{-1}$). Ces légers décalages semblent indiquer un réseau hydrogène plus faible dans la simulation BLYP-D3. En effet la fréquence de vibration d'une liaison O-H (ici O-D) est plus élevée si la liaison hydrogène dans laquelle elle est engagée est moins forte (ou sur un spectre moyennant les vibrations de nombreuses molécules sur un grand nombre de configurations, si un plus grand nombre de liaisons O-H sont libres). De même, les pics de libration, attribués aux rotations rapides des liaisons O-H-O, voient leur fréquences diminués si les liaisons hydrogène sont moins fortes.

Une fois les liaisons hydrogène repérées grâce au critère géométrique déjà évoqué, il est possible de reconstruire les clusters constitués par les molécules d'eau liées entre elles. Les propriétés de ces clusters, comme leur nombre, leur taille ou encore le nombre de HB les constituant pour chaque configuration, peuvent ensuite être étudiées. La distribution de leur nombre et de leur taille sont présentées Figure 2.7c et Figure 2.7d respectivement.

La première constatation est que la majorité des configurations sont constituées d'un cluster de 128 molécules : le système est en fait un réseau de molécules toutes liées par des liaisons hydrogène. Il existe toutefois des événements avec deux, voire trois clusters : un gros cluster de 126 ou 127 molécules et des petits de 1 ou 2 molécules. Néanmoins leur proportion reste faible même si elle est plus élevée dans le cas de la simulation BLYP-D3 (< 1 % des clusters pour

BLYP et de l'ordre de 8 % pour BLYP-D3).

Discussion

La sur-structuration observée dans le cas de la simulation BLYP est partiellement corrigée par l'utilisation des corrections de Grimme. Si le passage de la correction de Grimme DFT-D2 à la DFT-D3(2b) avec l'ajout d'un terme en r^{-8} (voir section 1.2.2) améliore grandement la qualité de l'eau simulée, le terme à trois corps contenu dans la correction DFT-D3 ne semble lui avoir aucun effet dans le cas de notre système. De plus, si l'adéquation entre les simulations BLYP-D3 et les données expérimentales à 298 K semble excellente, notamment en ce qui concerne les fonctions g_{OO} et les coefficients d'auto-diffusion, il ne faut pas oublier que nos simulations ont, elles, été effectuées à 323 K. Un ΔT est donc toujours nécessaire pour retrouver les valeurs expérimentales même si celui-ci est réduit à 25 K. Ceci est cohérent avec les derniers travaux de Yoo et Xantheas[102] sur la températures de fusion des eaux simulées avec ou sans correction des forces de dispersion.

D'après les résultats des analyses présentées précédemment, l'effet des forces de dispersion semble donc s'apparenter à une déstructuration de l'eau simulée à des conditions ambiantes. Notre hypothèse est que l'ajout de ces forces permet une attraction mutuelle de molécules d'eau éloignées appartenant à différentes couches de solvatation venant ainsi affaiblir le réseau ordonné de liaisons hydrogène. Cet effet est particulièrement visible sur le cinquième voisin car il est le premier n'étant pas lié par une liaison hydrogène. Avec la correction des forces de dispersion il est plus proche de la molécule d'eau considérée comme le montre la Figure 2.2c et vient ainsi déformer le tétraèdre formé par les quatre premiers voisins comme le montre la Figure 2.2d.

Cet effet de déstructuration explique aussi, à notre sens, l'augmentation de la constante d'auto-diffusion. Les liaisons hydrogène étant affaiblies et le cinquième voisin plus proche, il est moins "coûteux", énergétiquement parlant, pour la molécule d'eau considérée de casser une liaison hydrogène avec l'un de ses quatre premiers voisins pour en former une nouvelle avec ce cinquième voisin. Une molécule d'eau peut donc se déplacer plus facilement dans le réseau de liaisons hydrogène formé par l'ensemble des molécules d'eau.

2.2.3 Eau supercritique : également mieux simulée car « plus structurée »

Il a été vu dans la partie précédente l'amélioration qu'apportait l'ajout de la correction de Grimme DFT-D3 dans la simulation de l'eau à conditions ambiantes. Toutefois, nous serons menés au cours de cette thèse à étudier des solutions salines à des températures et des pressions au delà de celle du point critique de l'eau. C'est pourquoi nous nous sommes intéressés dans

cette partie à la simulation *ab initio* de l'eau et à l'effet de la correction précédemment évoquée pour ces conditions dites supercritiques.

La partie du diagramme de phase pour laquelle l'eau est un fluide supercritique est étendue et trois points différents seront étudiés au cours de cette thèse (voir chapitre 3). Un seul de ces points sera étudié ici : $\rho = 0,58 \text{ g cm}^{-3}$ à $T = 673 \text{ K}$. Il s'agit de celui pour lequel des travaux expérimentaux relativement récents étaient disponibles[122]. En effet il nous fallait des données fiables auxquelles comparer les résultats des simulations avec ou sans correction des forces de dispersion.

Expérimentalement le point critique de l'eau est bien défini ($T = 647 \text{ K}$, $\rho = 0,322 \text{ g cm}^{-3}$, $P = 220 \text{ bar}$). Il est établi que la la température critique de l'eau simulée avec la fonctionnelle BLYP est sous-estimée[86]. Cependant il n'est pas impossible que la correction de Grimme DFT-D3 sur-corrige ce problème en particulier et que nous ne soyons alors plus vraiment dans des conditions supercritiques. Toutefois le but de cette partie est de comparer les performances d'une méthode pour reproduire les propriétés de l'eau à des conditions thermodynamiques données quelque soit le nom qui est donné à celles-ci. Nous continuerons donc à employer l'expression eau « en conditions supercritiques » par opposition à l'eau en conditions ambiantes.

Facteur de structure amélioré et g_{OO} plus prononcée

Les fonctions de distribution radiale partielles oxygène-oxygène (g_{OO}) et oxygène-hydrogène (g_{OH}) des trois simulations ainsi que celles obtenues expérimentalement par l'équipe de Soper[122] sont présentées respectivement Figure 2.4a et 2.4b.

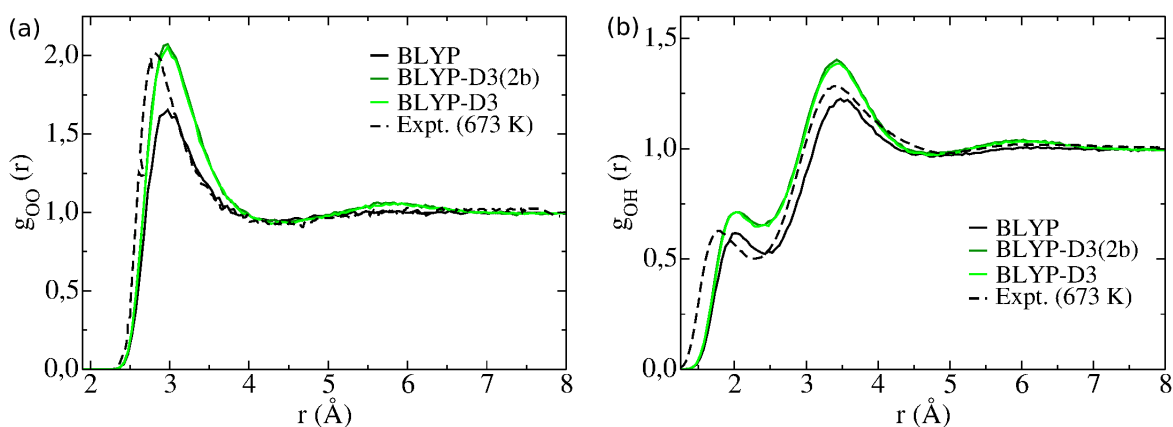


Figure 2.4 – (a) Fonctions de distribution radiale partielle oxygène-oxygène (g_{OO}) et (b) fonctions de distribution radiale partielle oxygène-hydrogène (g_{OH}) des simulations BLYP, BLYP-D3(2b) et BLYP-D3 ainsi que celles expérimentales issues de la diffusion de neutrons[122] pour des conditions supercritiques.

La première constatation est que les simulations BLYP-D3(2b) et BLYP-D3 donnent des fonctions de distributions quasi-identiques comme pour les systèmes à conditions ambiantes. En revanche le maximum de la fonction g_{OO} , situé à environ 3 Å, est plus prononcé dans les simulations BLYP-D3(2b) et BLYP-D3 que dans la simulation BLYP contrairement à ce qui était observé à plus basse température. Toujours concernant la fonction g_{OO} , un second maximum est observé à environ 5,8 Å pour les simulations avec correction des forces de dispersion, pic non visible pour la simulation BLYP.

Les fonctions g_{OH} des trois simulations présentent des maxima et minima situés aux mêmes distances. Toutefois elles diffèrent dans la valeur de leur ordonnée, celles des simulations BLYP-D3(2b) et BLYP-D3 étant « décalées » vers de plus hautes valeurs (cf. Figure 2.4b).

Comparées aux données expérimentales, les fonctions de distribution radiale issues des différentes simulations deviennent non nulles à une distance supérieure. Toutefois l'intensité du premier maximum de la fonction g_{OO} est correctement rendue pour les simulations avec correction de Grimme. Le second maximum présent avec ces dernières est en revanche absent dans la fonction g_{OO} expérimentale. La fonction g_{OH} expérimentale se situe quant à elle entre celles obtenues avec ou sans correction.

Ces résultats ambigus quant à l'apport de l'inclusion des forces de dispersion ainsi que les incertitudes existantes sur les données expérimentales nous ont incités à comparer directement les facteurs de structure.¹ Ils sont présentés Figure 2.5

Les facteurs de structure ($F(Q)$) neutroniques issus des simulations BLYP-D3(2b) et BLYP-D3, une fois encore quasi-identiques, diffèrent de celui obtenu avec la simulation BLYP dans deux régions. Une légère différence concerne le pic situé entre 1 et 3 Å⁻¹, celui de BLYP étant décalé vers les bas Q . Une différence très nette est en revanche visible pour des valeurs de Q inférieures à 1 Å⁻¹ : les $F(Q)$ des simulations avec correction de Grimme présentent une forte augmentation à mesure que Q diminue alors que celui de BLYP continue de décroître.

Cette dernière différence permet de discriminer les deux types de simulations vis-à-vis de l'expérience. En effet, le $F(Q)$ expérimental présente lui aussi cette forte augmentation à bas Q , le reste du signal étant pour le reste proche des trois simulations. Cette remontée est importante car directement liée à la compressibilité isotherme du système χ_T par la formule suivante[123] :

$$F(Q = 0) - 1 = S(Q = 0) = nk_B T \chi_T$$

où k_B est la constante de Boltzmann.

1. Le facteur de structure présente plusieurs avantages : il s'agit de la donnée obtenue expérimentalement par diffraction des neutrons, il est par ailleurs facile de le calculer à partir des trajectoires simulées et enfin, la faible contribution des oxygènes dans le signal total ($\simeq 1\%$) rend difficile l'extraction d'une fonction g_{OO} précise.

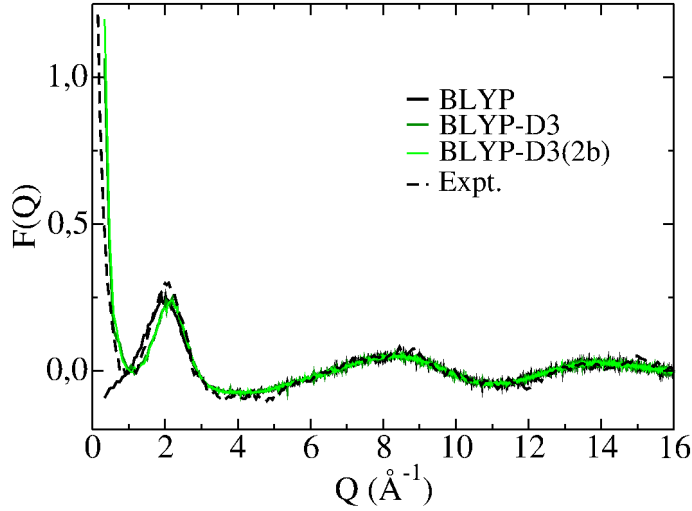


Figure 2.5 – Facteurs de structure ($F(Q)$) neutroniques des simulations BLYP, BLYP-D3(2b) et BLYP-D3 ainsi que celui expérimental issu de la diffusion de neutrons[122] pour des conditions supercritiques.

Coefficients d’auto-diffusion moins élevés

Les coefficients d’auto-diffusion (D) calculés à partir de nos simulations sont regroupés avec certaines valeurs expérimentales[120, 124] Table 2.4.

Méthode	T [K]	D_{Einst} [$\text{\AA}^2 \text{ps}^{-1}$]	D_{GK} [$\text{\AA}^2 \text{ps}^{-1}$]
BLYP	685	5,1	5,2
BLYP-D3(2b)	676	4,2	4,0
BLYP-D3	675	4,6	4,5
Expt. H ₂ O[124]	673		5,7
Expt. D ₂ O[120]	623		4,4

Table 2.4 – Comparaison des coefficients d’auto-diffusion calculés à partir des simulations avec la formule d’Einstein (D_{Einst}) et la formule de Green-Kubo (D_{GK}) avec des données expérimentales pour des données conditions supercritiques. Valeurs expérimentales non modifiées (voir texte).

Comme pour les calculs effectués à conditions ambiantes, les formules d’Einstein et de Green-Kubo donnent des résultats très similaires. En revanche la valeur du coefficient d’auto-diffusion pour la simulation BLYP est cette fois-ci supérieure à celles obtenues pour les simulations BLYP-D3(2b) et BLYP-D3 avec une valeur de $5,1 \text{ \AA}^2 \text{ps}^{-1}$ contre respectivement $4,2$ et $4,6 \text{ \AA}^2 \text{ps}^{-1}$.

Avec une valeur de $5,7 \text{ \AA}^2 \text{ps}^{-1}$, la donnée expérimentale est plus proche de celle de la simulation BLYP que des deux autres. Il faut toutefois noter qu’il s’agit d’une valeur correspondant

à de l'eau légère et non pas à de l'eau lourde comme dans nos dynamiques.²

Fonctions de distribution spatiale : des effets limités

Une analyse détaillée voisin par voisin de la structure a également été faite pour les simulations à ces conditions thermodynamiques. Comme précédemment, seules les simulations BLYP et BLYP-D3 seront comparées étant donnée la forte similarité entre BLYP-D3(2b) et BLYP-D3.

Des voisins plus proches La distribution radiale des plus proches voisins (cf. Figure 2.6a) montre que ceux-ci sont distribués de façon continue, ne montrant aucune structure en couches de solvation, comme cela pouvait être anticipé étant donné l'absence de minimum bien défini sur les g_{OO} . L'ajout de la correction DFT-D3 a pour simple effet de réduire les distances moyennes correspondantes aux distributions de chaque voisin.

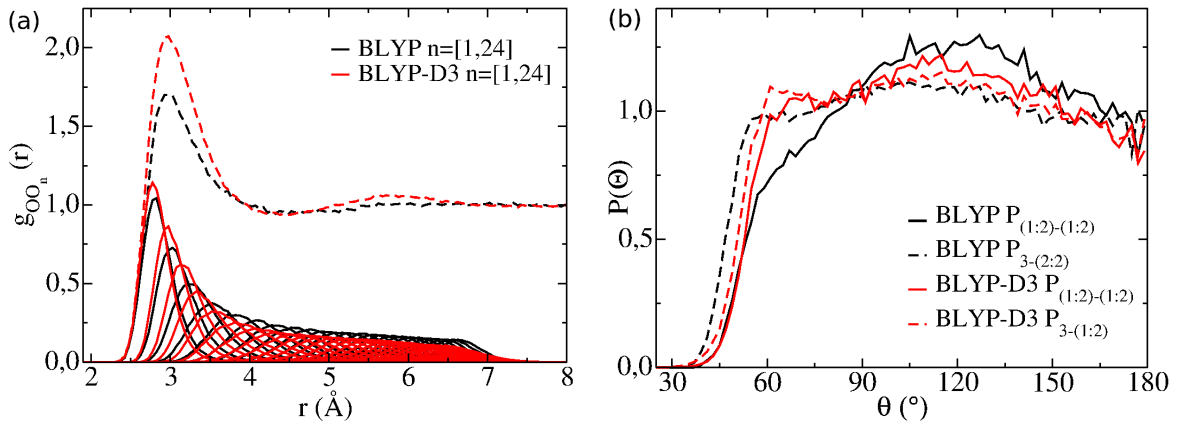


Figure 2.6 – Analyse détaillée des fonctions de distribution spatiale obtenues dans le cas des simulations BLYP et BLYP-D3 pour conditions supercritiques. (a) Fonctions de distribution radiale partielles oxygène-oxygène de chaque voisin (g_{OO_n}) pour les vingt-quatre premiers voisins. (b) Fonctions de distribution moyenne des angles formés entre les deux premiers voisins et la molécule d'eau considérée ($\langle P_{(1:2)-(1:2)}(\theta) \rangle$) et fonctions de distribution des angles formés entre les deux premiers voisins, la molécule d'eau considérée et le troisième voisin ($\langle P_{3-(1,2)}(\theta) \rangle$).

Structure angulaire : focus sur les trois premiers voisins Les fonctions de distribution angulaire des simulations BLYP et BLYP-D3 ont été calculées. Seules les fonctions de distribution angulaire impliquant les trois premiers voisins sont montrées Figure 2.6b car elles sont les seules à conserver une réminiscence d'un angle autour de 109°. Plus précisément, les deux

2. La correction à apporter du fait de la taille de boîte n'intervient dans ce cas qu'à la deuxième décimale et ne change donc pas notablement le résultat.

angles formés par le troisième voisin le plus proche, la molécule d'eau considérée et les deux plus proches voisins sont regroupés dans une distribution moyenne $P_{3-(1:2)}$. L'eau a perdu la structure tétraédrique caractéristique, présente à conditions ambiantes.

Les différences, au niveau de ce pic à 109° , entre les distributions obtenues avec la simulation BLYP et celles obtenues avec BLYP-D3 sont légères. Alors que les deux premiers voisins sont plus localisés dans le cas de BLYP, le troisième l'est plus dans le cas de BLYP-D3.

Un plus grand nombre de liaisons hydrogène

La distribution du nombre de liaisons hydrogène (HB) par molécule a été calculée (cf. Figure 2.7a). Les critères géométriques sont les mêmes que dans la partie précédente même si la liaison hydrogène en conditions supercritiques ne possèdent pas les mêmes caractéristiques. Toutefois cela permet une comparaison plus aisée avec les conditions ambiantes, et les travaux de Ma et Ma en 2011[61] ont montré que ce choix est loin d'être inadapté.

Contrairement à l'eau simulée pour des conditions ambiantes, la plupart des molécules ne sont liées que par une (environ 30 %) ou deux HB (environ 30 % également) tandis qu'une proportion non négligeable ne sont impliquées dans aucune ($> 15\%$). Par conséquent le nombre moyen de liaisons hydrogène par molécule est fortement réduit passant, par exemple, de 3,8 à 1,6 pour la simulation BLYP.

L'addition de la correction de Grimme DFT-D3 a pour effet d'augmenter légèrement ce nombre moyen à une valeur de 1,8 ainsi que de diminuer le nombre de molécules isolées.

Bernabei *et al.*[122], à l'aide de simulations classiques de type Monte Carlo, trouvent une distribution de forme identique mais avec un nombre moyen de HB plus grand (1,9). Leur critère géométrique est cependant moins strict que les nôtres (juste $r_{\text{OH}} < 2,5 \text{ \AA}$). Or s'ils montrent bien que le choix de la distance a peu d'influence sur le résultat final, les travaux de Ma et Ma[61] pointent l'importance du critère angulaire : pour notre système ($T = 666 \text{ K}$, $\rho = 0,58 \text{ g cm}^{-3}$), la valeur extrapolée varie ainsi de 2,2 (sans critère angulaire) à 1,6 (avec un critère angulaire $\angle_{\text{OH-O}} < 30^\circ$). L'application du seul critère sur r_{OH} pour notre simulation donne un nombre moyen de HB de 2,3, supérieur à ce que trouve Bernabei *et al.* mais proche de la valeur de Ma et Ma[61].

Les spectres vibrationnels obtenu en conditions supercritiques pour les simulations BLYP et BLYP-D3, montrés Figure 2.7b, sont quasi-identiques. Ils diffèrent principalement de ceux obtenus pour des conditions ambiantes au niveau des pics de libration qui sont décalés de 400 à 180 cm^{-1} et de 50 à 7 cm^{-1} , ainsi que du pic de *stretching* O-D qui est décalé de 2450 à 2600 cm^{-1} . Le pic correspondant au *bending* D-O-D n'est lui que marginalement affecté avec un très léger décalage vers de plus basses fréquences. Ces changements peuvent être expliqués par

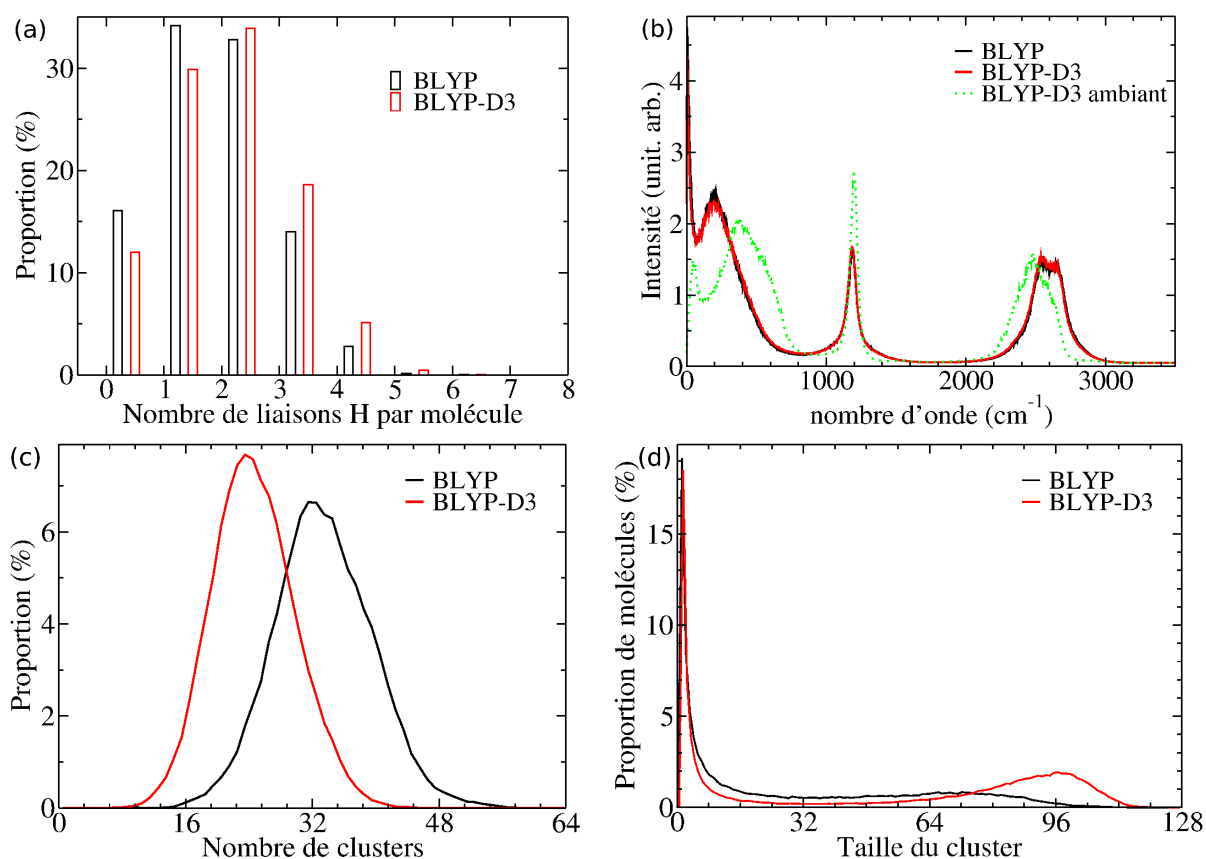


Figure 2.7 – Comparaison entre les simulations BLYP et BLYP-D3 pour des conditions supercritiques : (a) Distributions du nombre de liaisons hydrogène (HB) par molécule d'eau. (b) Spectres vibrationnels. (c) Distribution du nombre de clusters de molécule d'eau par configuration au cours de la dynamique. (d) Proportion de molécules impliquées dans un cluster de taille donnée.

un affaiblissement de la liaison hydrogène et une augmentation du nombre de molécules d'eau isolées (il n'y en avait quasiment aucune en conditions ambiantes).

L'étude des clusters de molécule d'eau a également été faite pour les conditions supercritiques. La distribution de leur nombre est l'objet de la Figure 2.7c. La distribution de leur taille a été remplacée par une donnée plus parlante : la distribution de la proportion de molécules d'eau impliquée pour une taille de cluster (cf. Figure 2.7d).

La première observation est que, pour des conditions supercritiques, la majorité des clusters, pour autant qu'ils puissent être appelés ainsi, sont constitués d'une seule molécule (> 60%). Les clusters plus gros se font plus rares, leur proportion décroissant rapidement. Toutefois, il existe des événements rares avec certaines configurations contenant des clusters constitués jusqu'à 113 (BLYP) voire 123 (BLYP-D3) molécules d'eau.³ La différence entre les deux simulations concernant la proportion de molécules pour une taille de clusters se fait principalement au niveau des plus gros clusters : une plus grande proportion de molécules sont impliqués dans ceux-ci dans le cas de BLYP-D3. Une différence est également visible quant au nombre de clusters indépendants. L'utilisation de la correction DFT-D3 provoque une diminution de ceux-ci par rapport à la simulation BLYP.

Discussion

Pour les conditions supercritiques étudiées ($T = 773$ K, $\rho = 0,58$ g cm⁻³), la discrimination de la meilleure méthode de simulation entre une fonctionnelle BLYP simple et une fonctionnelle BLYP modifiée avec la correction de Grimme DFT-D3 est plus ardue que précédemment pour les conditions ambiantes. En effet, si l'étude des g_{OO} semble en faveur des calculs incluant la correction des forces de dispersion, l'étude des g_{OH} ne permet pas de trancher et celle des coefficients d'auto-diffusion penche plutôt en faveur du calcul effectué sans. C'est la meilleure reproduction du facteur de structure à bas Q qui nous incite à trancher en faveur des simulations BLYP-D3(2b) et BLYP-D3. Une fois encore l'inclusion d'un terme à trois corps dans la correction des forces de dispersion ne semble n'avoir aucun effet en ce qui concerne la structure de l'eau simulée, même si une légère différence entre les coefficients d'auto-diffusion issus de BLYP-D3(2b) et BLYP-D3 est observée.

La correction de Grimme DFT-D3 tend juste à réduire la distance entre les molécules ce qui a pour conséquence d'augmenter le premier pic de la g_{OO} . Il semble donc, à la différence de ce qui était observé en conditions ambiantes, que l'ajout d'une correction « restructure » une eau super-

3. Il ne faut pas oublier que nos boîtes de simulation sont constitués de 128 molécules. Un cluster de 113 ou 123 molécules correspond plutôt en appliquant les conditions aux limites périodiques à un réseau continu de molécules liées par des liaisons hydrogène comme en conditions ambiantes.

critique « sous-structurée » dans la simulation BLYP. Parler de sur- ou sous-structuration peut, à première vue, être considéré comme un abus de langage, étant donné l'absence de couches de solvatation. Toutefois cette plus grande proximité en moyenne des molécules d'eau va permettre la création de plus de liaisons hydrogène et donc d'une eau plus « structurée ».

Ce phénomène est visible notamment sur les distributions angulaires du troisième plus proche voisin. Une plus grande proportion de ceux-ci étant à présent impliqué dans une liaison hydrogène, ils sont plus localisés alors que leur arrivée et leur interaction plus poussée avec les deux premiers voisins les plus proches vont désorganiser l'organisation angulaire de ceux-ci.

Cela est également visible dans l'étude des liaisons hydrogène proprement dite. Le nombre de molécules isolées ainsi que le nombre total de clusters diminuent avec la correction comme le montre les Figure 2.7c et 2.7d. Les clusters restants sont plus volumineux, avec plus de molécules d'eau liées entre elles.

La différence entre les coefficients d'auto-diffusion calculés à partir des trajectoires de BLYP, BLYP-D3(2b) et BLYP-D3 peut s'expliquer par ce même phénomène. En effet, le nombre moindre de molécules isolées et la plus grande proportion de gros clusters impliquent logiquement un coefficient d'auto-diffusion plus faible dans les simulations avec correction des forces de dispersion.

2.3 Simulations classiques : effet de la suppression des forces de dispersion

Afin de mieux comprendre le rôle et la portée des interactions de dispersion dans nos calculs *ab initio*, nous avons également effectués des simulations de dynamique moléculaire classique (ou MD pour *Molecular Dynamics*). De nombreux potentiels classiques spécialement conçus pour l'eau existent. Ils sont même tellement bons en conditions ambiantes que l'on en arrive au paradoxe suivant : utiliser des calculs classiques comme références pour des calculs *ab initio*. La plupart de ces potentiels contiennent intrinsèquement les interactions de van der Waals (vdW) à longue portée. La suppression progressive de ces dernières devrait fournir d'intéressantes informations à comparer avec celles obtenues en *ab initio*.

Tout comme pour la partie précédente, les paramètres des simulations seront explicités puis les résultats seront analysés et enfin discutés, ceci pour des conditions ambiantes et supercritiques.

2.3.1 Démarche et paramètres des simulations

Pour les simulations classiques, nous avons choisi de modéliser la molécule d'eau avec le modèle TIP4P-2005 [13]. Il s'agit d'un modèle rigide comprenant trois points portant des charges partielles et un centre de Lennard-Jones porté par l'oxygène.

Afin d'étudier l'influence des forces de dispersion, le terme attractif en r^{-6} du potentiel de Lennard-Jones classique a été modifié en utilisant une fonction de coupure (f_c^{ij}) de la façon suivante :

$$E_{LJ}^c = \sum_{i,j}^{i<j} 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - f_c^{ij} \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (2.2)$$

où la fonction de coupure, similaire à la fonction d'amortissement utilisée par Grimme[43], s'écrit :

$$f_c^{ij} \left(\frac{r_{ij}}{r_c^{ij}} \right) = 1 - \frac{1}{1 + \exp \left[-d \left(\frac{r_{ij}}{r_c^{ij}} - 1 \right) \right]} \quad (2.3)$$

Avec $d = 20$; $f_c^{ij}(r) \simeq 1$ si $r \ll r_c^{ij}$ et $f_c^{ij}(r) \simeq 0$ si $r \gg r_c^{ij}$. L'allure des potentiels obtenus avec $\epsilon_{ij} = 0,18519$ kcal et $\sigma_{ij} = 3,1589$ Å pour des rayons de coupure de 2,95; 3,2; 4; 6 et 8 Å est visible Figure 2.8a.

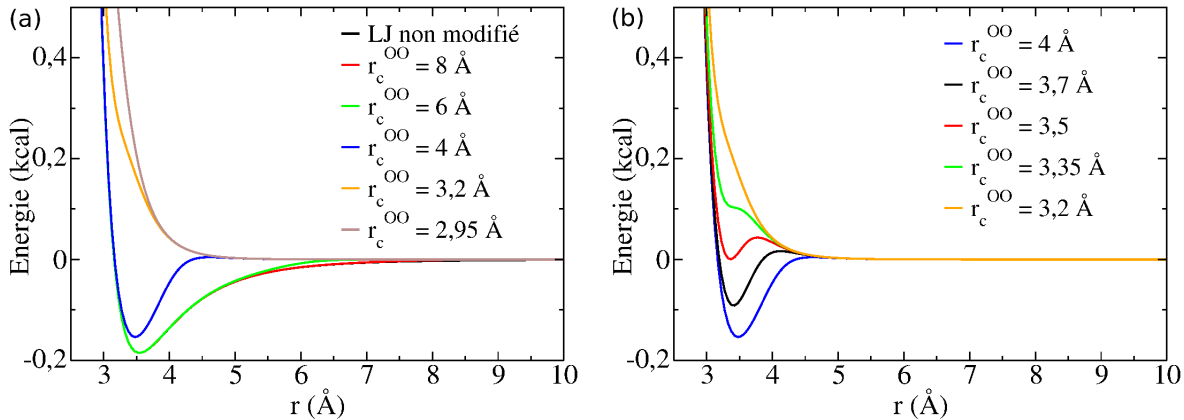


Figure 2.8 – Allure de différents potentiels : (a) Potentiels de LJ non modifié et potentiels avec un rayon de coupure égal à 2,95; 3,2; 4; 6 et 8 Å. (b) Potentiels avec un rayon de coupure égal à 3,2; 3,35; 3,5; 3,7 et 4 Å.

Les potentiels modifiés sont confondus avec le potentiel de Lennard-Jones avant le rayon de coupure puis sont ensuite purement répulsifs. Les corrections peuvent induire des variations irrégulières. Cependant, il n'y a pas de problème pour les plus petits r_c^{OO} ($< 3,2$ Å) car le terme attractif a une valeur négligeable par rapport au terme répulsif dans la courte région où il est appliqué. De même pour les r_c^{OO} les plus grands (> 4 Å) car le terme répulsif ne devient prépondérant que lorsque sa valeur absolue est faible (le potentiel est positif mais proche de

zéro).

En revanche, pour des valeurs intermédiaires ($3,2 < r_c^{OO} < 4 \text{ \AA}$), le potentiel modifié passe de valeurs non négligeables négatives à des valeurs non négligeables positives avant de tendre progressivement vers zéro comme cela est montré Figure 2.8b. Les résultats obtenus pour de telles valeurs de rayon de coupure sont donc à prendre avec précaution.

Un domaine de valeurs pour le rayon de coupure oxygène-oxygène, allant de 2,5 à 8,0 Å, a été exploré lors des dynamiques ($r_c^{OO} = 2,5 / 2,7 / 2,95 / 3,2 / 3,35 / 3,5 / 3,7 / 4,5 / 6,0 / 8,0 \text{ \AA}$). Cela a permis d'étudier son influence sur la structure et la dynamique des systèmes ainsi modélisés. Une trajectoire avec un potentiel non modifié, assimilable au potentiel précédent avec un $r_c^{OO} = \infty$, a également été produite.

Les calculs de dynamique moléculaire classique ont été faits à l'aide du code DLPOLY v2.2[125] dans l'ensemble NVT. Les trajectoires durent 10 ns avec un pas de temps de 1 fs, les propriétés de l'eau simulée étant calculées après un temps d'équilibration de 200 ps. Les températures et les densités ciblées étaient les mêmes que celles des simulations *ab initio* : $\rho = 1,00 \text{ g cm}^{-3}$ et $T = 323 \text{ K}$ pour les conditions ambiantes et $\rho = 0,58 \text{ g cm}^{-3}$ et $T = 673 \text{ K}$ pour les conditions supercritiques. Toutefois, profitant du plus faible coût computationnel associé à une description classique du système, les boîtes aux conditions périodiques contiennent $1024 \text{ H}_2\text{O}$ ⁴ pour un paramètre de maille adapté de respectivement 31,492 et 37,508 Å.

2.3.2 Eau ambiante : trois comportements en fonction du rayon de coupure

Évolution de g_{OO} et du coefficient d'auto-diffusion

Dix trajectoires avec des rayons de coupure (r_c^{OO}) variés ont été produites au total. Pour chacune d'entre elles, les propriétés de l'eau simulée ont été calculées et comparées à celles de l'eau simulée avec un potentiel de Lennard Jones (LJ) non modifié.

Trois comportements différents ont été observés pour la fonction de distribution radiale oxygène-oxygène (g_{OO}) : les résultats pour différents r_c^{OO} représentatifs sont montrés Figure 2.9a. Pour un $r_c^{OO} > 4 \text{ \AA}$, il n'y a pas de différence notable dans la fonction g_{OO} comparée à celle obtenue avec le potentiel non modifié. Pour un $r_c^{OO} < 2,7 \text{ \AA}$, la fonction g_{OO} est moins structurée par rapport à celle de référence. Enfin, pour un r_c^{OO} compris entre 2,7 et 4 Å, c'est une sur-structuration de la fonction g_{OO} qui est observée.

La Figure 2.9b présente l'évolution des coefficients d'auto-diffusion (D) obtenus en fonction des r_c^{OO} . Le coefficient d'auto-diffusion obtenu à $r_c^{OO} = 6 \text{ \AA}$ est le même que celui obtenu avec

4. Il s'agit bien cette fois-ci de molécule d'eau légère H_2O et non pas d'eau lourde D_2O , les hydrogènes n'ayant plus besoin d'être remplacés par des deutériums en simulation moléculaire classique.

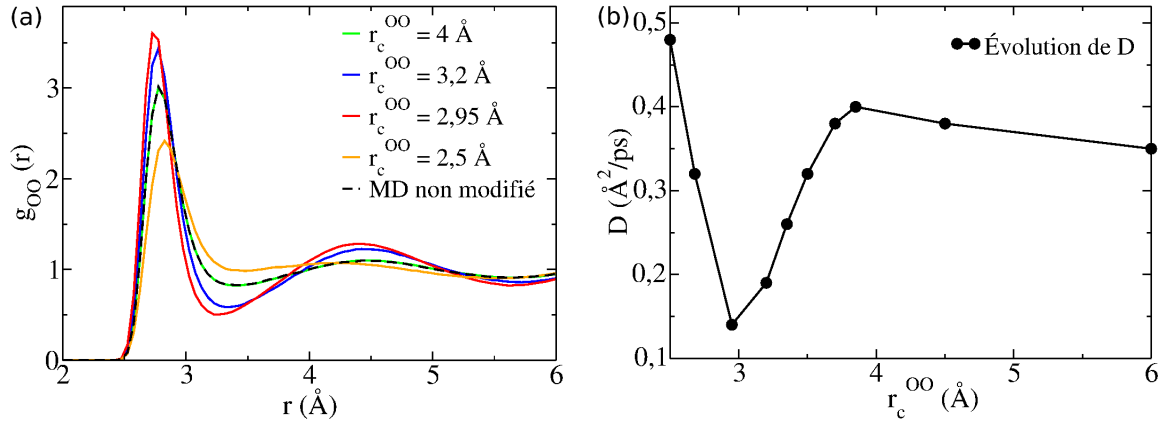


Figure 2.9 – (a) Fonctions de distribution radiale partielle oxygène-oxygène (g_{OO}) des simulations classiques avec différents rayons de coupure ainsi que celle expérimentale issue de la diffusion de neutrons[118] pour des conditions ambiantes. (b) Évolution du coefficient d’auto-diffusion calculés avec la formule d’Einstein (D) à partir des simulations classiques en fonction du rayon de coupure (r_c^{OO}) appliqué pour des conditions ambiantes.

le potentiel non modifié, $D = 0,35 \text{ \AA}^2 \text{ ps}^{-1}$. Il augmente ensuite lentement au fur et à mesure que le rayon de coupure diminue pour atteindre la valeur $D = 0,40 \text{ \AA}^2 \text{ ps}^{-1}$ à $r_c^{OO} = 3,7 \text{ \AA}$. Une baisse brutale se produit ensuite entre $r_c^{OO} = 3,7 \text{ \AA}$ et $r_c^{OO} = 2,95 \text{ \AA}$ pour atteindre la valeur minimale de $0,14 \text{ \AA}^2 \text{ ps}^{-1}$. De $r_c^{OO} = 2,95 \text{ \AA}$ à $r_c^{OO} = 2,5 \text{ \AA}$, D augmente de nouveau, cette fois-ci de manière brutale, pour atteindre finalement la valeur de $0,49 \text{ \AA}^2 \text{ ps}^{-1}$.

Il est intéressant de constater que la sur-structuration de la fonction g_{OO} et la diminution de D sont les plus prononcées pour le même rayon de coupure, $r_c^{OO} = 2,95 \text{ \AA}$.

Analyse détaillée des voisins : impactés vs non impactés

Les fonctions de distribution radiale oxygène-oxygène de chaque voisin (g_{OO_n}) ont été construites pour la simulation la plus sur-structurée ($r_c^{OO} = 2,95 \text{ \AA}$) et la plus sous-structurée ($r_c^{OO} = 2,5 \text{ \AA}$). Elles ont ensuite été comparées à celles tirées de la simulation utilisant le potentiel LJ non modifié pour obtenir les graphes de la Figure 2.10.

Dans le cas de la sous-structuration, avec un rayon de coupure petit, l’ensemble des distances moyennes de chaque voisin (d_{OO_n}) augmente par rapport à celles obtenues à partir du potentiel non modifié comme le montre la Figure 2.10d. Ce décalage est bien marqué pour les cinq premiers voisins et quasiment inexistant pour les voisins suivants. Par conséquent il n’y pas vraiment de séparation entre les deux couches mais plutôt une répartition régulière des voisins.

Dans le cas de la sur-structuration, avec un rayon de coupure intermédiaire, l’évolution par rapport au potentiel non modifié n’est pas la même selon les voisins considérés. Les quatre pre-

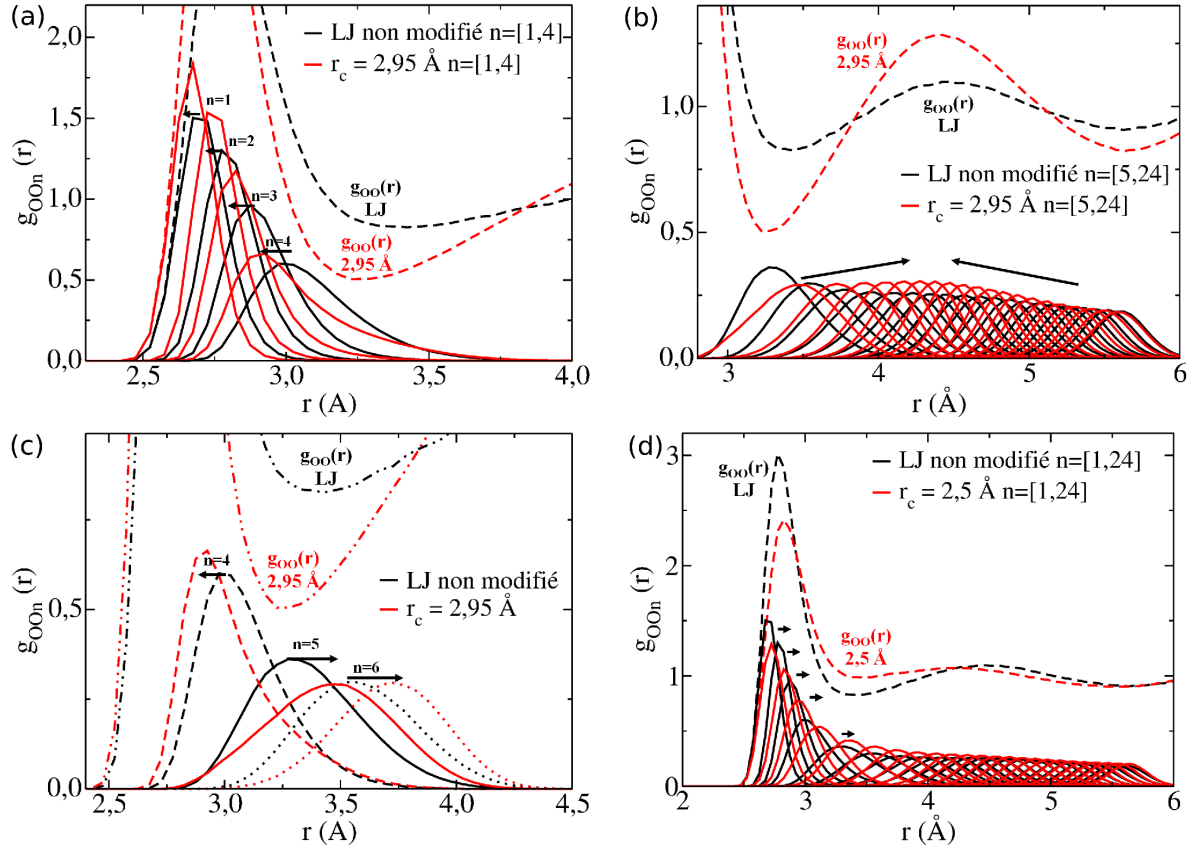


Figure 2.10 – Analyse détaillée des fonctions de distribution spatiales obtenues dans le cas des simulations classiques avec un rayon de coupure de 2,95 et 2,5 Å à conditions ambiantes. Fonctions de distributions radiale partielles oxygène-oxygène de chaque voisin (g_{OO_n}) pour (a) les quatre premiers voisins, (b) du cinquième au vingt-quatrième voisin et (c) des quatrième, cinquième et sixième voisin dans le cas de la simulation avec $r_c^{OO} = 2,95$ Å. (d) Fonctions de distribution radiale partielles oxygène-oxygène de chaque voisin (g_{OO_n}) pour les vingt-quatre premiers voisins dans le cas de la simulation avec $r_c^{OO} = 2,5$ Å.

miers voisins voient leur distance moyenne diminuer d'environ 1,5 % (cf. Figure 2.10a). Comme cela est montré Figure 2.10b, les voisins appartenant à la deuxième couche de solvation se contractent autour de la distance moyenne du douzième voisin, $d_{\text{OO}_{12}} = 4,47 \text{ \AA}$, leurs distances moyennes passant d'un intervalle de $[3,40 \text{ \AA} ; 5,62 \text{ \AA}]$ dans le cas du potentiel non modifié à un intervalle de $[3,50 \text{ \AA} ; 5,6 \text{ \AA}]$. Le cinquième voisin est le plus impacté : sa distance moyenne est en effet décalé de 3,40 à 3,50 Å. Il rentre ainsi totalement dans la seconde couche de voisins qui est alors plus nettement séparée de la première (voir la Figure 2.10c).

Confrontation entre classique et *ab initio*

Les résultats obtenu lors du passage du potentiel avec un rayon de coupure (r_c^{OO}) de 2,95 Å au potentiel de Lennard Jones (LJ) non modifié semblent faire écho à ceux obtenus *ab initio* lors du passage de la simulation BLYP à la simulation BLYP-D3. Afin de confirmer et quantifier cette similitude de comportement entre classique et *ab initio* nous avons choisi de comparer certains résultats issus de ces quatre simulations Figure 2.11. Pour plus de clarté, la simulation effectuée avec le potentiel tronqué à $r_c^{\text{OO}} = 2,95 \text{ \AA}$ sera dorénavant appelée « LJ modifié » par opposition à celle effectuée avec un potentiel de LJ non modifié.

Dans la Figure 2.11a, les fonctions g_{OO} aux maxima et minima les plus prononcés sont celles appartenant aux simulations BLYP et LJ modifié tandis que celles de BLYP-D3 et de LJ non modifié correspondent à une eau moins structurée plus proche de la fonction g_{OO} expérimentale[118].

Cette séparation, BLYP/LJ modifié vs BLYP-D3/LJ non modifié, se retrouve sur les fonctions de distribution radiale oxygène-oxygène du cinquième voisin (g_{OO_5}) montrées dans la Figure 2.11c. Il est intéressant de constater que ces fonctions g_{OO_5} s'étendent toute quatre sur le même domaine de distance allant d'environ 2,75 à 4,25 Å et que ce sont les distances moyennes (d_{OO_5}) qui sont décalées. Ainsi, les d_{OO_5} pour BLYP-D3 et LJ non modifié sont de 3,40 Å contre 3,50 Å pour LJ modifié et 3,56 Å pour BLYP. Ce petit décalage vers une plus grande distance expliquant par ailleurs le minimum légèrement plus prononcé de la fonction g_{OO} de BLYP par rapport à celle de LJ modifié (cf. Figure 2.11a).

Les fonctions de distribution angulaire confirment cette séparation même si cela est moins net. La première couche tétraédrique formée par les quatre premiers voisins est plus désordonnée avec BLYP-D3 et LJ non modifié (cf. Figure 2.11b) tandis que le cinquième voisin est plus localisé aux positions anti-tétraédriques dans les cas de BLYP et LJ modifié (cf. Figure 2.11d).

Les coefficients d'auto-diffusion suivent également cette tendance même si cela se fait seulement de façon qualitative. Les valeurs obtenues avec BLYP-D3 et LJ non modifié sont certes respectivement plus élevées que celles obtenues avec BLYP et LJ modifié. Toutefois la plus haute valeur de D en *ab initio* est de $0,17 \text{ \AA}^2 \text{ ps}^{-1}$, soit le même ordre de grandeur que la plus petite en classique, $0,14 \text{ \AA}^2 \text{ ps}^{-1}$. Il faut néanmoins se rappeler que les simulations se font à 323 K :

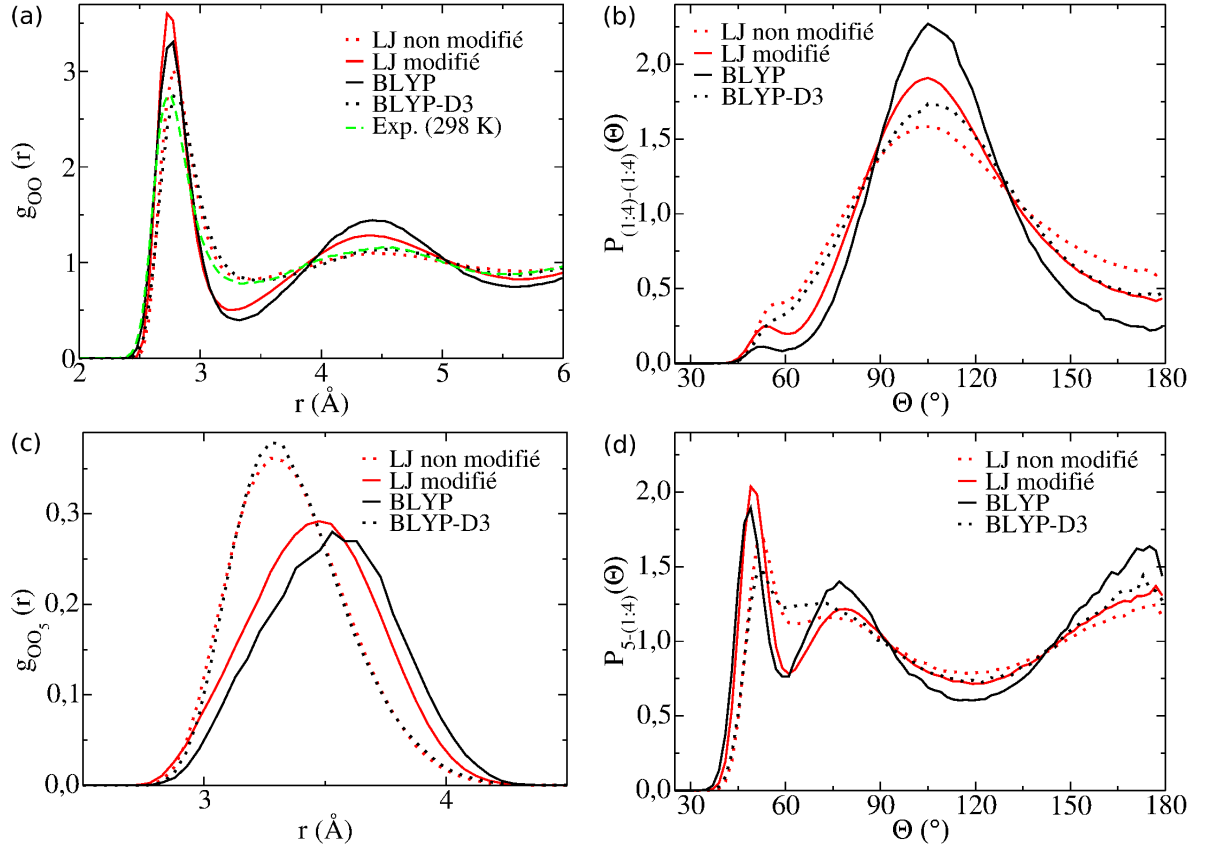


Figure 2.11 – Comparaison des fonctions de distribution spatiales obtenues avec les simulations *ab initio* BLYP et BLYP-D3 et les simulations classiques pour des conditions ambiantes. (a) Fonctions de distribution radiale partielles oxygène-oxygène (g_{OO}). (b) Fonctions de distribution moyennes des angles formés entre les quatre premiers voisins et la molécule d'eau considérée ($\langle P_{(1:4)-(1:4)}(\theta) \rangle$). (c) Fonctions de distribution radiale partielles oxygène-oxygène du cinquième voisin le plus proche (g_{OO_5}). (d) Fonctions de distribution moyennes des angles formés entre les quatre premiers voisins, la molécule d'eau considérée et le cinquième voisin ($\langle P_{5-(1:4)}(\theta) \rangle$).

cela permet de retomber en *ab initio* sur les valeurs expérimentales à 298 K mais les valeurs obtenues en classique correspondent, elles, aux valeurs expérimentales de la bonne température, 323 K.

Discussion

Trois comportements en fonction du rayon de coupure (r_c^{OO}) ont été identifiés précédemment et peuvent être expliqué assez simplement.

Le terme attractif dans un potentiel de Lennard Jones est en r^{-6} et, est donc rapidement négligeable à partir d'une certaine distance. Par conséquent, à partir d'un certain rayon de coupure ($r_c^{OO} = 6 \text{ \AA}$), aucune différence ne peut être observée entre les résultats obtenus avec les potentiels tronqués et ceux obtenus avec le potentiel non modifié. En réalité, alors que le potentiel est encore visiblement impacté, aucune différence n'est observée sur la structure dès $r_c^{OO} = 4 \text{ \AA}$ mais une différence est visible sur le coefficient d'auto-diffusion. Cette absence d'influence sur la structure peut s'expliquer par le fait que le potentiel ainsi modifié n'est fortement impacté qu'à partir de 3,7 voire 4 \AA soit après la distribution du cinquième voisin.

Pour un très petit rayon de coupure ($r_c^{OO} < 2,7 \text{ \AA}$), inférieur à la distance moyenne du premier voisin (d_{OO_1}), tous les voisins perdent leur interaction de van der Waals avec la molécule d'eau considérée. D'une part, cela entraîne le décalage de tous les voisins à plus grande distance comme constaté Figure 2.10d, l'effet étant plus marqué pour les premiers voisins car c'est dans cette zone que le terme attractif était le plus important. D'autre part, toutes les molécules étant concernées, le coefficient d'auto-diffusion ne change pas beaucoup par rapport au cas du potentiel de LJ non modifié.

Des valeurs de r_c^{OO} intermédiaires, comprises entre 2,7 et 3,2 \AA , correspondent à une zone où le terme attractif n'est pas négligeable dans un potentiel de LJ non modifié.⁵ Les voisins d'une molécule d'eau considérée situés en deçà du r_c^{OO} ne sont pas impactés mais ceux situés au-delà perdent l'interaction de van der Waals attractive qu'ils avaient avec celle-ci et sont donc décalés à plus grande distance : il y a alors deux populations différentes de molécules.

Les résultats les plus extrêmes dans cette zone apparaissent pour $r_c^{OO} = 2,95 \text{ \AA}$, c'est à dire juste avant le début de la distribution du cinquième voisin, le premier lié à la molécule d'eau considérée non par des liaisons hydrogène mais par une interaction de van der Waals. Le cinquième voisin est « repoussé » dans la deuxième couche (Figure 2.10b) et ne perturbe alors plus le réseau tétraédrique formé par la molécule considérée et ses quatre premiers voisins. Les liaisons hydrogène sont renforcées et donc les distances moyennes des quatre premiers voisins diminuent légèrement (Figure 2.10a). Le réseau hydrogène étant renforcé, les molécules d'eau

5. Le terme répulsif est certes prédominant mais le terme attractif peut contribuer à rendre le potentiel dans son ensemble « moins répulsif ».

sont plus fixes d'où le rétrécissement de la distribution des voisins entraînant un second pic de la fonction g_{OO} plus prononcé (Figure 2.10c). Une autre conséquence de ce renforcement est la chute du coefficient d'auto-diffusion également impacté par l'éloignement du cinquième voisin.

La comparaison des résultats *ab initio* et classique avec ou sans inclusion des forces de dispersion (pour $r_c^{OO} = 2,95 \text{ \AA}$) a permis de mettre en évidence une similarité de comportement tant du point de vue des propriétés structurales que des propriétés dynamiques. Cela confirme aussi le rôle de ces forces dans les phénomènes préalablement observés dans la simulation de l'eau à conditions ambiantes dans le cadre de la DFT. Toutefois la différence des comportements observés en fonction du rayon de coupure met en exergue l'extrême dépendance des corrections de type DFT-D aux paramètres les composant et notamment au choix du rayon caractéristique de la fonction d'amortissement.

Toutes ces observations doivent être à présent validées pour des conditions autres que celles ambiantes et notamment les conditions supercritiques déjà étudiées avec nos simulations *ab initio*.

2.3.3 Eau supercritique : un rayon de coupure toujours important

Un nombre moindre de trajectoires ont été faites en conditions supercritiques : seules six dynamiques avec des rayons de coupure (r_c^{OO}) différents et une avec un potentiel de Lennard-Jones non modifié ont été produites au total.

L'utilisation du même potentiel classique de l'eau pour ces nouvelles conditions thermodynamiques n'est pas trivial. En effet, les potentiels classiques sont souvent paramétrés pour des conditions ambiantes. Il a toutefois été fait le choix de le garder afin de pouvoir se concentrer seulement sur le changement de conditions.

Évolution de g_{OO} et du coefficient d'auto-diffusion

La fonction de distribution radiale partielle oxygène-oxygène (g_{OO}) pour un potentiel LJ non modifié est très proche de la g_{OO} expérimentale[122] comme le montre la Figure 2.12a. Les deux différences sont un léger décalage à plus grande distance de la fonction g_{OO} issue des calculs ainsi qu'un deuxième maximum vers 5,6-5,7 \AA , certes peu marqué, mais non présent sur la fonction g_{OO} expérimentale.

Concernant les fonctions g_{OO} issues des simulations avec rayon de coupure, trois comportements différents sont observés, les résultats pour différents r_c^{OO} représentatifs étant présentés Figure 2.12b. Pour un $r_c^{OO} > 4 \text{ \AA}$, il n'y a pas de différence notable dans la fonction g_{OO} comparée à celle obtenue avec le potentiel non modifié. Pour un $r_c^{OO} < 2,95 \text{ \AA}$, la fonction g_{OO} est moins structurée par rapport à celle de référence. Enfin une sur-structuration de la fonction g_{OO}

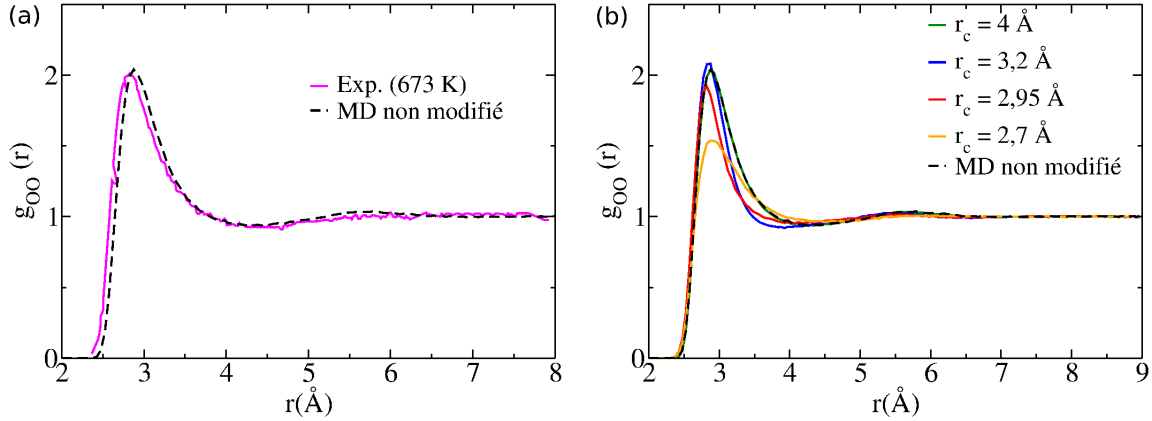


Figure 2.12 – (a) Comparaison entre la fonction de distribution radiale partielle oxygène-oxygène (g_{OO}) issue d’une simulation classique avec potentiel de LJ non modifié et celle expérimentale issue de la diffusion de neutrons[122] pour des conditions supercritiques. (b) Fonctions de distribution radiale partielle oxygène-oxygène (g_{OO}) des simulations classiques avec différents rayons de coupure ainsi que celle obtenue avec un potentiel de LJ non modifié pour des conditions supercritiques.

est observée seulement pour un seul rayon de coupure, $r_c^{OO} = 3,2\text{\AA}$.

La Figure 2.13 présente l’évolution du coefficient d’auto-diffusion (D) obtenu en fonction du r_c^{OO} . Il est stable sur une grande plage de rayons de coupure passant de $5,4$ à $5,3\text{\AA}^2\text{ps}^{-1}$ de $r_c^{OO} = 3,2$ à $r_c^{OO} = 8\text{\AA}$ à l’exception d’une valeur incongrue pour $r_c^{OO} = 6\text{\AA}$. Enfin, pour $r_c^{OO} < 3,2\text{\AA}$, D augmente au fur et à mesure que le rayon de coupure diminue pour atteindre la valeur de $5,7\text{\AA}^2\text{ps}^{-1}$ à $r_c^{OO} = 2,7\text{\AA}$.

Fonctions de distribution spatiale : une influence nuancée

Les fonctions de distribution radiale oxygène-oxygène de chaque voisin (g_{OO_n}) ainsi que les fonctions de distribution angulaire ont été construites pour la simulation sur-structurée ($r_c^{OO} = 3,2\text{\AA}$) et la sous-structurée ($r_c^{OO} = 2,7\text{\AA}$). Elles ont ensuite été comparées à celles tirées de la simulation utilisant le potentiel LJ non modifié pour obtenir les graphes de la Figure 2.14.

Les fonctions g_{OO_n} , présentées Figures 2.14a et 2.14b, rendent compte de cette différence de comportement. Dans le cas de la sous-structuration, les distances moyennes des voisins vis-à-vis de la molécule d’eau considérée (d_{OO_n}) sont toutes plus grandes que pour le potentiel non modifié, ce décalage étant plus marqué pour les plus proches voisins. En revanche, dans le cas de la légère sur-structuration, les deux premiers voisins voient leur d_{OO_n} diminuer tandis que les autres voisins voient la leur augmenter. Cette augmentation étant également plus marqué pour les voisins les plus proches (à partir du troisième donc).

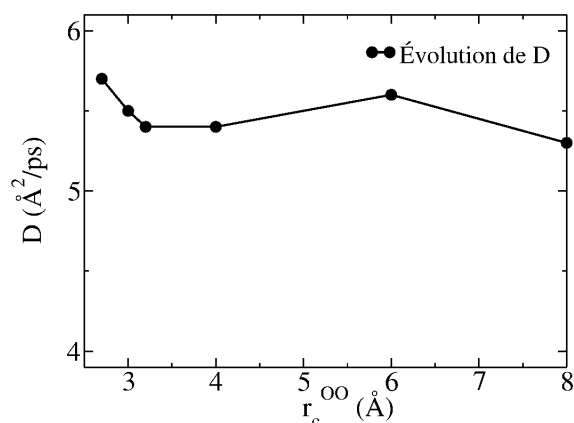


Figure 2.13 – Évolution du coefficient d’auto-diffusion calculés avec la formule d’Einstein (D) à partir des simulations classiques en fonction du rayon de coupure (r_c^{OO}) appliqué pour des conditions supercritiques.

La discrimination des deux comportements est plus difficile sur les fonctions de distributions angulaires impliquant les trois premiers voisins d’une molécule d’eau, présentées Figures 2.14c et 2.14d. En effet, dans les deux cas, l’angle entre les deux premiers voisins est plus localisé autour de 109° mais la fonction de distribution angulaire impliquant le troisième voisin ne présente aucune différence avec le cas du potentiel non modifié. Tout au plus peut-on noter que le pic aux alentours de $50\text{-}60^\circ$ est plus marqué dans le cas de la sur-structuration ($r_c^{\text{OO}} = 3,2 \text{\AA}$).

Discussion

Tout comme à conditions ambiantes, trois comportements en fonction du rayon de coupure (r_c^{OO}) ont été identifiés même si la sur-structuration n’est, cette-fois ci, que très légère et uniquement observé pour un unique r_c^{OO} , $3,2 \text{\AA}$.

Pour $r_c^{\text{OO}} \geq 4 \text{\AA}$, il n’existe aucune différence structurale avec un potentiel de Lennard-Jones non modifié, comme à conditions ambiantes.

Pour un rayon de coupure assez petit ($r_c^{\text{OO}} \leq 2,95 \text{\AA}$), de l’ordre de grandeur de la distance moyenne du premier voisin ($d_{\text{OO}_1} = 2,86 \text{\AA}$), un comportement similaire à celui observé pour des conditions ambiantes est retrouvé. Tous les voisins perdent leur interaction avec la molécule d’eau considérée et sont décalés à plus grande distance comme montré Figure 2.14a. L’effet est plus marqué pour les premiers voisins, le terme attractif étant plus important dans cette zone. Par conséquent, moins de « troisièmes voisins » sont susceptibles de créer une liaison hydrogène avec la molécule considérée et de venir désorganiser les deux premiers voisins. Ces derniers sont alors plus localisés autour de la-dite molécule comme montré Figure 2.14c. Il y a également moins de clusters de grosse taille et plus de molécules isolées et donc, un coefficient d’auto-diffusion

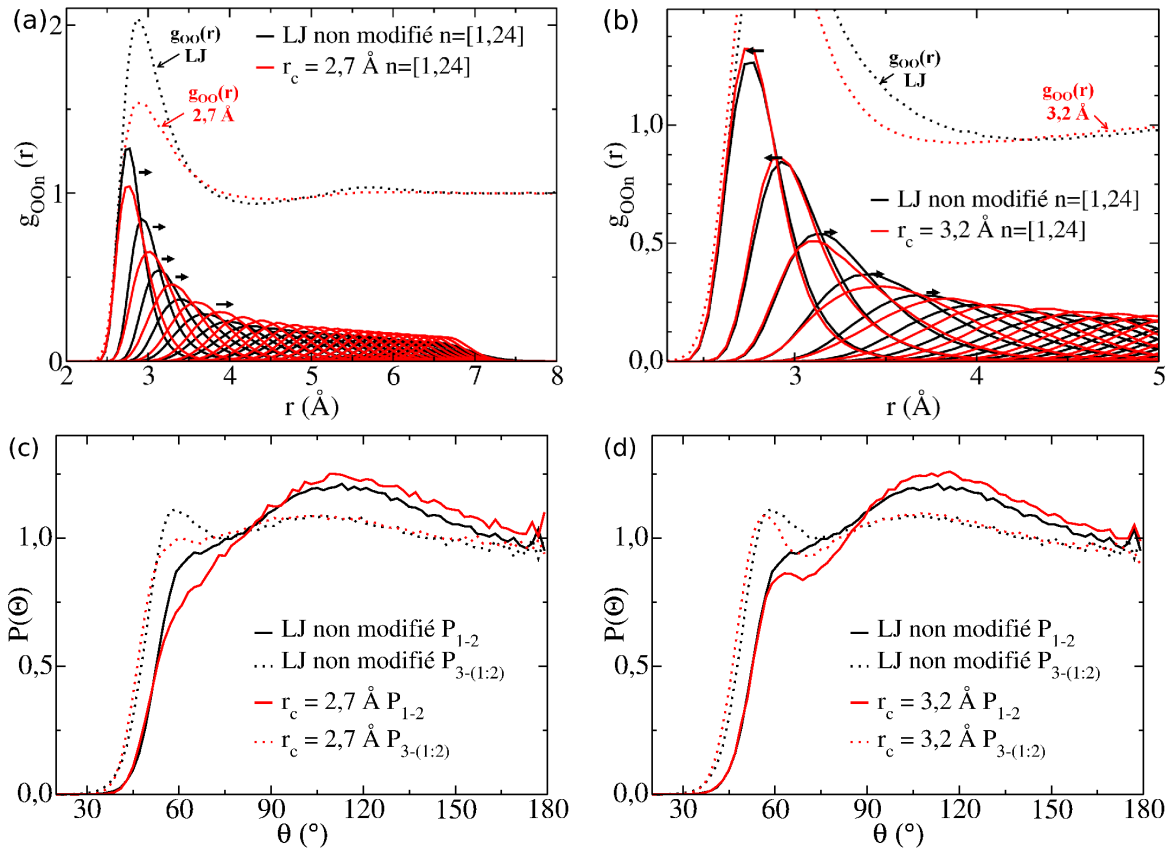


Figure 2.14 – Analyse détaillée des fonctions de distribution spatiale obtenues dans le cas des simulations classiques avec un rayon de coupure de 2,7 Å (à gauche) et 3,2 Å (à droite) comparées à celles obtenues avec un potentiel de LJ non modifié pour des conditions supercritiques. Fonctions de distribution radiale partielles oxygène-oxygène des vingt-quatre premiers voisins ($g_{OO_n}(r)$) pour (a) $r_c^{OO} = 2,7$ Å et (b) $r_c^{OO} = 3,2$ Å. Fonctions de distribution moyenne des angles formés entre les deux premiers voisins et la molécule d'eau considérée ($\langle P_{(1:2)-(1:2)}(\theta) \rangle$) et fonction de distributions des angles formés entre les deux premiers voisins, la molécule d'eau considérée et le troisième voisin ($\langle P_{3-(1:2)}(\theta) \rangle$) pour (c) $r_c^{OO} = 2,7$ Å et (d) $r_c^{OO} = 3,2$ Å.

plus élevé.

La sur-structuration observée pour $r_c^{OO} = 3,2 \text{ \AA}$ a la même origine que celle observée en conditions ambiantes. En effet, cette valeur du rayon de coupure est comprise entre la distance moyenne du deuxième voisin ($d_{OO_2} = 3,10 \text{ \AA}$) et celle du troisième ($d_{OO_3} = 3,36 \text{ \AA}$). Il existe alors deux populations de voisins. Ceux situés au delà de cette valeur sont moins attirés par la molécule considérée et sont donc « repoussés » à plus grande distance. Ceux situés en deçà de cette valeur sont moins perturbés par les autres voisins plus éloignés et donc plus proches de la molécule considérée. Logiquement, ils sont également plus localisés autour de celle-ci. Le décalage reste cependant très petit au niveau des d_{OO_n} des trois premiers voisins (respectivement -0,5 %, -0,3 % et +0,4 %) ce qui explique une sur-structuration ainsi qu'une influence sur la diffusion limitée.

La comparaison de ces résultats avec ceux obtenus *ab initio* pour les mêmes conditions est concluante. En supercritique, l'absence des forces de dispersion se traduit dans les deux cas par : une fonction g_{OO_n} au premier pic moins prononcé, un renforcement de l'organisation angulaire des deux premiers voisins et un coefficient d'auto-diffusion plus élevé. Cette similarité de comportement valide l'importance de la prise en compte de ces forces également pour des conditions supercritiques dans la cas de la simulation de l'eau.

La problématique du choix du rayon de coupure est clairement réapparue avec le cas $r_c^{OO} = 3,2 \text{ \AA}$. Il est toutefois possible de trouver un rayon de coupure pour les simulations classiques ($r_c^{OO} = 2,95 \text{ \AA}$) qui permet de « déstructurer » en conditions supercritiques tout en restructurant en conditions ambiantes, tout comme, en *ab initio*, une unique valeur du rayon caractéristique de la fonction d'amortissement permet d'obtenir des résultats différents pour des conditions ambiantes et supercritiques.

2.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'effet de plusieurs corrections des forces de dispersion de Grimme dans le cadre de la simulation *ab initio* de l'eau pour des conditions ambiantes et supercritiques. Afin de compléter ces calculs, des dynamiques classiques ont également été produites avec différents potentiels incluant totalement, partiellement ou pas du tout ces forces. Cette double approche nous conduit à affirmer que la suppression partielle des forces de dispersion dans un potentiel classique est équivalent à l'absence des forces de dispersion en dynamique moléculaire *ab initio*.

L'emploi des corrections de Grimme DFT-D permet d'obtenir des valeurs pour les propriétés de l'eau simulée plus proches des données expérimentales que celles obtenues lors de l'emploi d'une fonctionnelle BLYP seule. Cette amélioration est par ailleurs observée tant pour des condi-

tions ambiantes que supercritiques. Parmi ces corrections, la dernière en date, DFT-D3, donne de meilleurs résultats que la précédente DFT-D2. Cette amélioration semble plus venir d'une optimisation du terme d'interaction à deux corps que de l'inclusion d'un terme à trois corps qui n'a aucun effet sur les systèmes étudiés ici.

A conditions ambiantes de pression et de température, l'ajout des forces de dispersion conduit à un affaiblissement du réseau de liaisons hydrogène d'où une eau liquide moins structurée et au coefficient de diffusion plus élevé. Pour des conditions supercritiques, l'inclusion des forces de dispersion entraîne cette fois-ci la croissance des clusters de molécules d'eau menant à une eau plus « structurée » et un coefficient de diffusion moins élevé.

L'extrême dépendance au rayon de coupure vu dans le cas des simulations classiques permet de comprendre les différences observées entre les deux corrections de Grimme, DFT-D2 et DFT-D3. Il s'agit d'un point supplémentaire en faveur de la correction DFT-D3 dont le paramétrage est issu de calculs *ab initio*.

Depuis que ce travail a été mené et que notre article est paru fin 2011, de nouvelles études sont parues dans le domaine[126–129]. Les travaux de Lin *et al.*[128] en particulier ont montré que si la correction de Grimme DFT-D2 améliorait bien l'eau simulée dans le cas de la fonctionnelle BLYP, elle n'avait aucun effet avec la fonctionnelle PBE et détériorait même le résultat avec la fonctionnelle revPBE[130]. Les travaux de Ma *et al.*[129], quant à eux concluent que la correction de Grimme est optimisée pour la base TVZ2P, et serait moins bonne pour une autre base. Tous ces résultats montrent bien que la correction semi-empirique de type DFT-D n'est pas la solution sur le long terme et que les travaux visant à améliorer la fonctionnelle d'échange-corrélation sont la voie à suivre.

Suite à cette étude préliminaire, la correction de référence pour la suite de nos calculs sera la correction de Grimme DFT-D3 sans terme à trois corps que nous continuerons d'intituler DFT-D3(2b).

Chapitre 3

Les mélanges $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ en conditions supercritiques

3.1 Les systèmes $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$: des fluides suscitant beaucoup d'intérêt

Dans ce chapitre, nous étudierons les systèmes $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ pour des conditions supercritiques en tant qu'approximation des fluides hydrothermaux dans lesquels sont solvatés les ions métalliques Ag^+ et Au^+ .

Depuis maintenant un certain nombre d'années, les fluides en conditions supercritiques suscitent un vif intérêt notamment en raison de leur potentiel comme substituts respectueux de l'environnement aux solvants organiques actuels[131–134]. L'eau et particulièrement le dioxyde de carbone[135] font partie de ceux-ci. En effet, en raison de leur grande compressibilité, leurs propriétés thermodynamiques et diélectriques peuvent être fortement modulées par des variations modérées de température et de pression. Un solvant « sur-mesure » permettant d'optimiser la solubilité de composés[136] ou la cinétique de réaction[137] semble alors accessible.

Dans une première partie, nous nous attarderons sur le cas de l'eau pure en conditions supercritiques qui consistera en notre première approximation des fluides hydrothermaux. Ce sera notamment l'occasion de s'intéresser à l'évolution de ses propriétés en fonction de la température et de la pression.

De nombreuses études spectroscopiques (infrarouge, Raman, micro-ondes, diffraction de neutron, de rayons X ou encore RMN du proton) ont été menées afin de caractériser les propriétés de l'eau supercritique[118, 120, 122, 138–145]. En effet, si depuis les travaux de Gorbaty[138] il est considéré comme sûr qu'il subsiste une quantité non négligeable de liaisons hydrogène, leur

nombre, leur organisation et leur influence sur la structure et la dynamique de l'eau ne fait pas encore l'unanimité.

En parallèle, un nombre non négligeable de travaux de simulation moléculaire relatifs à ce sujet ont été publiés. Une partie, profitant de l'énorme travail effectué pour l'eau ambiante, utilise un potentiel classique pour effectuer des calculs de type Monte Carlo[146–151] ou de dynamique moléculaire[61, 116, 152–159].

La simulation *ab initio* n'est pas pour autant oubliée : que cela soit des études sur des clusters[107, 108] ou sur des dynamiques moléculaires[109–116, 160]. Toutefois dans le cas de ces dernières, il s'agit de trajectoires courtes (environ 10 ps) et concernant un nombre réduit de molécules (32-64) : les grandes fluctuations pouvant exister en conditions supercritiques ne sont donc qu'imparfaitement échantillonnées. Elles présentent également la particularité de ne pas inclure de correction des forces de dispersion qui, comme nous l'avons montré, sont importantes afin de simuler correctement les propriétés de l'eau supercritique, notamment la compressibilité. C'est pourquoi il nous semble que des simulations *ab initio* plus longues, portant sur un plus grand nombre de molécules et incluant ces forces de dispersion devraient apporter des éclaircissements intéressants[161].

Comme évoqué précédemment, l'eau pure en conditions supercritiques n'est qu'une approximation grossière du milieu dans lequel les ions métalliques auxquels nous nous intéressons évoluent. C'est pourquoi, dans une seconde partie, l'effet de la présence de dioxyde de carbone dans le système est étudié.

La teneur en CO_2 dans les fluides hydrothermaux est limitée ($< 20\%$) mais il nous a cependant semblé intéressant de simuler des solutions mixtes H_2O/CO_2 pour une gamme de compositions plus étendue. Cela sera notamment l'occasion de vérifier que la miscibilité de ces deux composés, observée expérimentalement pour les conditions considérées ici ($T = 773\text{ K}$ et $P = 1200\text{ bar}$), est bien reproduite par nos calculs.

Le système H_2O/CO_2 suscite un intérêt certain aujourd'hui. Comme solvant pour une nouvelle chimie et des technologies plus propres comme nous l'avons déjà vu[135]. En géochimie où il est une bonne approximation de la plupart des fluides du manteau[162]. Et enfin, le stockage du dioxyde de carbone est une problématique d'actualité et la principale motivation des études scientifiques sur le sujet. Toutefois les conditions thermodynamiques explorées à ce sujet sont éloignées de celles qui nous intéressent : le dioxyde de carbone avec son point critique bas ($T = 304\text{ K}$, $P = 74\text{ bar}$) est en conditions supercritiques mais l'eau y est encore liquide. De nombreux travaux, notamment de simulation moléculaire, ne sont donc pas exploitables pour nos conditions.

Dans le domaine de la géochimie, il existe des publications s'intéressant au système H_2O/CO_2

pour des conditions supercritiques proches des nôtres même si leur nombre reste limité. D'un point de vue expérimental, les travaux fondateurs sont ceux de Todheide et Franck[163] et de Takenouchi et Kennedy[164] qui malheureusement ne parviennent pas à des résultats quantitativement concordants. Cette ambiguïté n'est toujours pas définitivement levée malgré des études plus récentes[165–169]. Des modèles thermodynamiques ont également été développés afin de reproduire le comportement de ces mélanges[170–172], avec succès pour les basses températures, beaucoup moins pour des température et pression élevées correspondant à la région supercritique.

Les données concernant de façon plus précise la structure microscopique ou la dynamique de ces systèmes sont assez restreintes qu'elles soit issues d'expériences[173, 174], de simulations sur des clusters[175–177] ou sur des systèmes plus importants[178, 179]. Dans le cas de ces dernières, il s'agit de simulations classiques de type Monte Carlo et il n'existe à notre connaissance aucune dynamique moléculaire *ab initio* du système H₂O/CO₂ pour les conditions qui nous intéressent.

3.2 Paramètres des simulations

Les paramètres des simulations sont les mêmes qu'auparavant : fonctionnelle BLYP[29, 30], pseudo-potentiels de Goedecker-Teter-Hutter[37, 38], base TZV2P (pour *triple-zeta valence doubly polarized*), rayon de coupure de densité de charge de 400 Ry. Un rayon de coupure de densité de charge dans l'espace réciproque de 400 Ry et l'utilisation d'une méthode de lissage de la densité permettent une convergence acceptable (voir Annexe A).

Les forces de dispersion ont été prises en compte à l'aide du terme à deux corps de la dernière correction semi-empirique de Grimme[56], appelée DFT-D3(2b), sélectionnée après l'étude menée dans le chapitre précédent. L'influence des forces de dispersion dans le cas du dioxyde de carbone en conditions supercritiques a été étudiée par Balasubramanian *et al.*[180]. Ils ont montré qu'un effet modeste était visible sur la structure intermoléculaire, pour une densité de 0,8 g cm⁻³ et une température de 318 K. Les différences notées restent toutefois très légères par rapport à celles observées dans le cas de l'eau.

Les dynamiques moléculaires ont toujours été effectuées dans l'ensemble canonique (NVT), la température étant contrôlée par une chaîne de thermostats de Nosé-Hoover. Les trajectoires ont une durée minimale de 50 ps avec un temps d'équilibration fixé à 10 ps.

Chaque système est modélisé par une boîte cubique aux conditions aux limites périodiques contenant au total 128 molécules, mais avec des proportions différentes en D₂O et CO₂. La dimension de la boîte (paramètre a) est adaptée pour obtenir les densités désirées. Les valeurs de ces dernières pour les systèmes purs ont été obtenues à partir de la littérature existante : de la base de données NIST pour l'eau pure[181] et de la publication de Destrigneville *et al.*[178] pour

le dioxyde de carbone. Les densités des solutions mixtes ont été calculées grâce aux formules, présentées dans le même article[178], permettant de calculer le volume molaire excédentaire en fonction de la fraction de CO_2 .

Il a été fait le choix de simuler des systèmes correspondant à une pression de 1200 bar et une température de 773 K, conditions auxquelles les mélanges H_2O/CO_2 sont supposés totalement miscibles[162]. Dans le cas de l'eau pure, deux autres conditions thermodynamiques supercritiques ont été explorées : la première, $T = 673$ K / $P = 500$ bar / $\rho = 0,58$ g cm⁻³, déjà vue dans le chapitre précédent, doit permettre de voir l'influence de la température; la seconde, $T = 773$ K / $P = 600$ bar / $\rho = 0,33$ g cm⁻³, celle de la densité.

Pour plus de lisibilité, l'ensemble des paramètres de chaque simulation est regroupé dans la Table 3.1.

Système	T [K]	ρ [g cm ⁻³]	a (Å)	P (bar)
128 D ₂ O	673	0,58	18,7540	500
128 D ₂ O	773	0,58	18,7540	1200
128 D ₂ O	773	0,33	22,6329	600
32 CO ₂ + 96 D ₂ O	773	0,47	22,2618	1200
64 CO ₂ + 64 D ₂ O	773	0,49	23,7798	1200
96 CO ₂ + 32 D ₂ O	773	0,53	24,6679	1200
128 CO ₂	773	0,56	25,5002	1200

Table 3.1 – Résumé des paramètres utilisés pour simuler les différents systèmes H_2O/CO_2 : composition du système, température ciblée (T), densité équivalente du système pour de l'eau légère (ρ), paramètre de maille de la boîte de simulation (a) et pression (P).

3.3 Eau pure à différentes conditions supercritiques

Cette partie sera consacrée à l'étude de l'eau pure à différentes conditions supercritiques. Les trois systèmes modélisés dans ce cas permettent d'étudier respectivement l'influence de la température et de la densité (ainsi qu'indirectement de la pression) sur les propriétés de celle-ci.

3.3.1 Fonctions de distribution radiale et facteur de structure

Les fonctions de distribution radiale partielles oxygène-oxygène ($g_{O_w-O_w}$) et oxygène-hydrogène (g_{O_w-H}) sont présentées respectivement Figures 3.1a et 3.1b.

L'analyse directe des courbes est rendue difficile par le fait que l'un des systèmes a une densité différente des deux autres (0,33 vs 0,58). Or la normalisation par le volume de la boîte

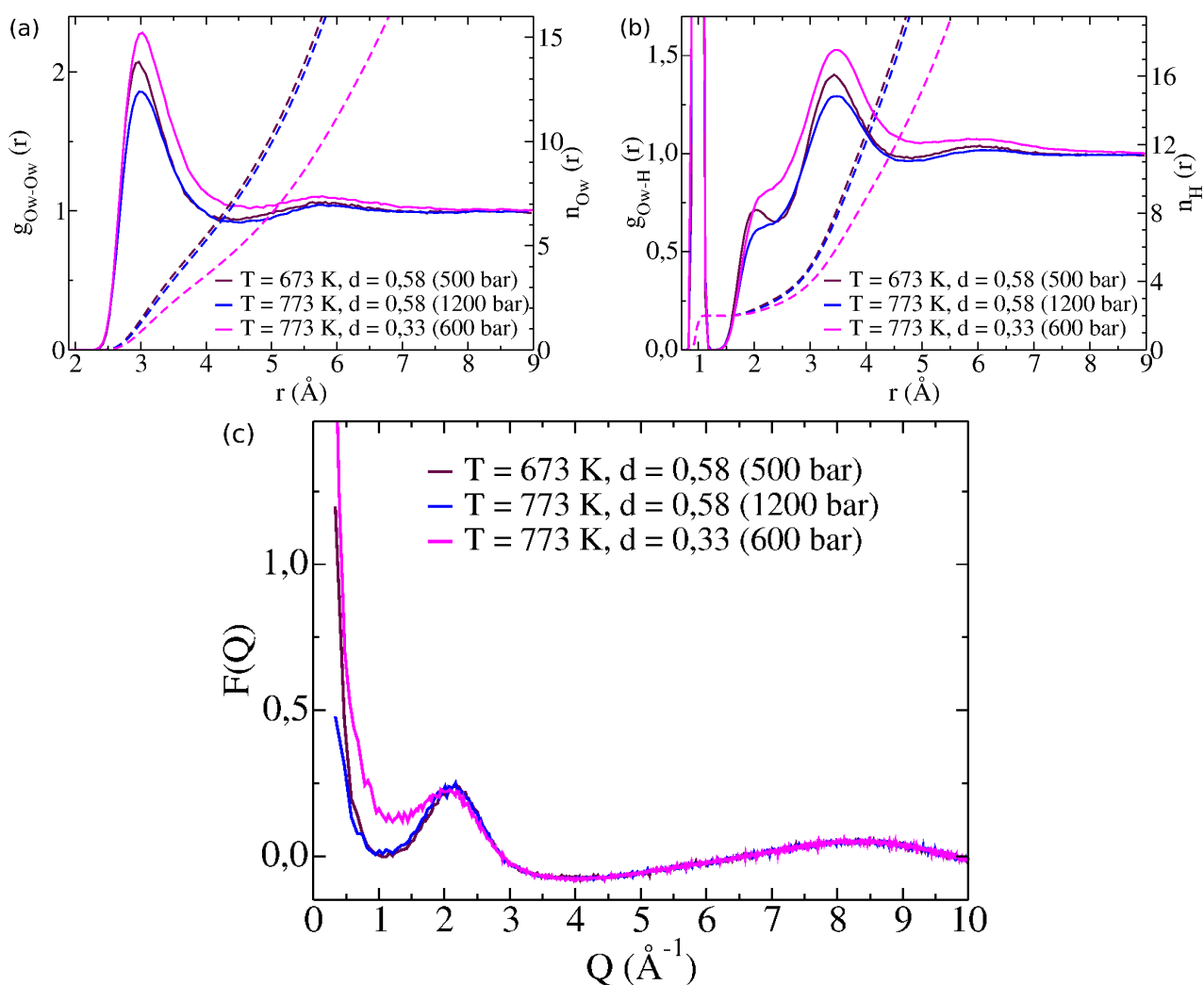


Figure 3.1 – Fonctions de distribution radiale partielles et facteurs de structures obtenues pour les différents systèmes d'eau pure en conditions supercritiques : (a) g_{Ow-Ow} . (b) g_{Ow-H} . Le pic correspondant aux hydrogènes (deutériums) intramoléculaires est coupé dans la $g_{Ow-H}(r)$ présentée ici. (c) Facteurs de structure obtenus pour les différents systèmes d'eau pure.

intervient dans le calcul des fonctions de distribution radiale.

Toutefois l'effet du passage de 673 K à 773 K pour une même densité peut être étudié. Ainsi une réduction de l'intensité du premier pic de la fonction $g_{O_w-O_w}$ est observée même si le reste de la courbe reste sensiblement identique, ce que confirme le nombre total de voisins en fonction de la distance, $n_{O_w}(r)$. Concernant la fonction $g_{O_w-H}(r)$, le premier pic, situé vers 1,9 Å, n'existe plus même si une inflexion subsiste. Les courbes restent toutefois superposées sur un large domaine. Par ailleurs, l'allure des deux fonctions g_{O_w-H} à 773 K est similaire avec une inflexion à la même distance (2,3 Å).

Afin de s'affranchir de ces problèmes de tailles de boîte différentes, les facteurs de structure, présentés Figure 3.1c, ont été calculés.

Les facteurs de structure des systèmes ayant une densité de 0,58 sont quasi-identiques. Ils ne diffèrent que pour des valeurs de Q inférieures à $0,8 \text{ \AA}^{-1}$, la pente à bas Q étant plus prononcée dans le cas du système à 673 K.

Le facteur de structure du système à $d = 0,33$, s'éloigne des deux précédents dès des valeurs de Q plus petites que 2 \AA^{-1} . Le premier minimum du facteur de structure, situé à environ 1 \AA^{-1} , est moins prononcé et la pente à bas k est plus importante que celles des systèmes à $d = 0,58$. La comparaison dans cette zone ne peut être que très qualitative étant donnée l'incertitude sur toute interpolation linéaire effectuée.

3.3.2 Liaisons hydrogène : moins nombreuses à haute température et basse densité

Comme dans le chapitre précédent, la distribution du nombre de liaisons hydrogène par molécule d'eau a été calculée pour les trois systèmes (cf. Figure 3.2a). Les critères géométriques utilisés restent les mêmes : $r_{OO} < 3,5 \text{ \AA}$ et $\angle_{OH-O} < 30^\circ$.

A densité constante (ici $d = 0,58$), le nombre moyen de liaisons hydrogène par molécule diminue en fonction de la température passant de 1,76 à 1,48. Cela se traduit par un léger décalage vers les plus faibles valeurs au niveau de la distribution.

A température constante ($T = 773 \text{ K}$), c'est le phénomène inverse qui est observé en ce qui concerne l'évolution en fonction de la densité. Le nombre de liaisons hydrogène passe ainsi de 1,48 pour $d = 0,58$ à 1,04 pour $d = 0,33$, la distribution correspondant à la plus faible densité étant logiquement décalée vers les plus faibles valeurs. Il est intéressant de noter que le nombre de molécules d'eau impliquées dans aucune liaison hydrogène, qui augmente légèrement lors du passage à plus haute température, passant de 12 à 18 %, est plus sensible au changement de densité puisqu'il passe alors de 18 à 33 %.

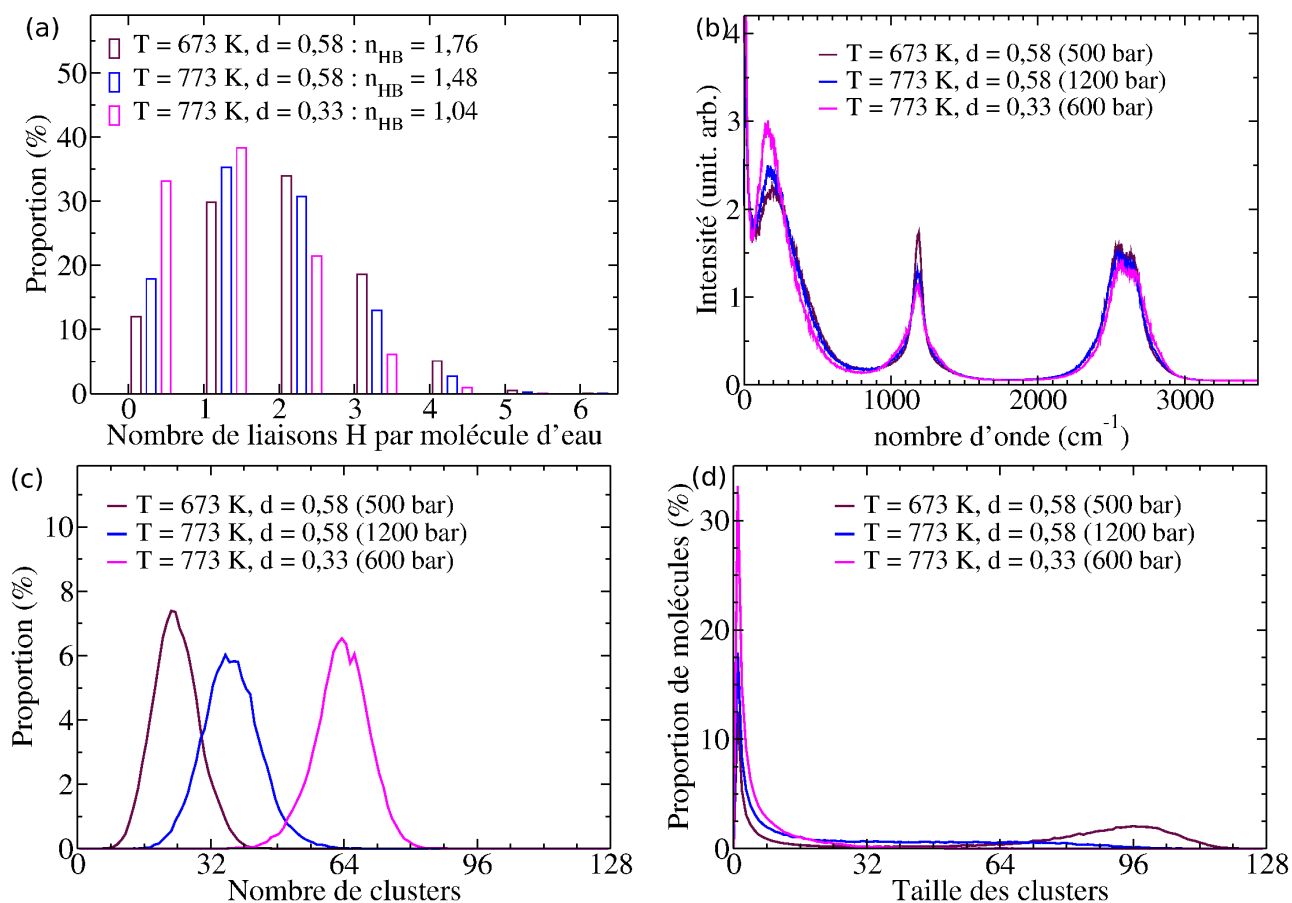


Figure 3.2 – Liaisons hydrogène et clusters de molécules pour les différents systèmes d'eau pure en conditions supercritiques : (a) Distributions du nombre de liaisons hydrogène (HB) par molécule d'eau. (b) Spectres vibrationnels. (c) Distributions du nombre des clusters de molécule d'eau par configuration au cours de la dynamique. (d) Proportion de molécules d'eau impliquées dans un cluster de taille donnée.

Les nombres moyens de liaisons hydrogène obtenus sont cohérents avec ceux extrapolés par Kalinichev et Bass[147] à partir de calculs Monte Carlo effectués à la même température pour des densités proches : respectivement environ 1,5 et 0,9. Cependant le critère géométrique était différent ($r_{OH} < 2,5 \text{ \AA}$) et nous trouvons, en toute logique des valeurs plus faibles comme explicité dans le chapitre précédent et montré par Ma et Ma[61].

Les spectres vibrationnels, visibles Figure 3.2b, peuvent donner des informations supplémentaires sur la force de la liaison hydrogène. Ils sont tous trois très similaires mais certaines différences existent.

Ainsi le passage de 673 K à 773 K à densité constante a plusieurs conséquences : une baisse d'intensité du pic de *bending* D-O-D situé vers 1200 cm^{-1} , un léger décalage vers de plus basses fréquences du pic de libration ($\simeq 200 \text{ cm}^{-1}$) qui est par ailleurs plus intense, ainsi que le décalage, là aussi ténu, vers de plus hautes fréquences du pic de *stretching* O-D ($\simeq 2600 \text{ cm}^{-1}$) à l'intensité cette fois-ci très légèrement moindre.

De même, le passage d'une densité de 0,58 à 0,33 à température fixée modifie le spectre vibrationnel obtenu. L'intensité du pic de *bending* est sensiblement la même, quoique plus faible, mais la largeur de celui-ci est plus grande. Les décalages et changements d'intensité observés lors de l'augmentation de température pour les pics de libration et de *stretching* se retrouvent lorsque la densité diminue et sont même davantage marqués.

Les clusters de molécules d'eau liées entre elles par des liaisons hydrogène ont à nouveau été reconstitués. La distribution de leur nombre est l'objet de la Figure 3.2c, tandis que la distribution de la proportion de molécules d'eau impliquée pour une taille de cluster est présentée Figure 3.2d.

La distribution du nombre de clusters est déplacée vers de plus grande valeurs pour une température plus élevée, le nombre moyen de clusters passant de 24,1 à 36,5 pour une densité fixe de 0,58. Ce déplacement est encore plus marqué lorsque la densité passe de 0,58 à 0,33, le nombre moyen étant alors de 63,0 clusters.

Ces changements se retrouvent logiquement sur la proportion de molécules d'eau impliquées dans un cluster de taille donné. Ainsi à 773 K, il y a plus de molécules d'eau appartenant à des clusters de petites tailles (c'est à dire constitués de 1 à 20 molécules) pour le système à faible densité. Le système à plus forte densité a quant à lui plus de molécules dans des clusters de plus grande taille (> 20) et la taille maximale que peuvent atteindre ceux-ci est également supérieure (113 vs 73).

A la densité de 0,58, le système à plus basse température présente un nombre plus faible de clusters (cf. Figure 3.2c) mais pouvant impliquer des tailles plus importantes (de 80 à 110). En

effet, alors que les distributions de taille (cf. Figure 3.2d) décroissent, certes plus ou moins vite, de façon continue dans les deux autres cas, celle correspondant au système à $T = 673$ K connaît un deuxième maximum aux alentours d'une taille de 96. Ce phénomène pourrait provenir du fait que les conditions thermodynamiques associées ($P = 500$ bar, $T = 673$ K) sont, parmi les trois étudiées ici, les plus proches du point critique. Des fluctuations importantes sont donc plus susceptibles de se produire dans ce système à la limite de la percolation[122].

3.3.3 Diffusion : plus élevée à densité moindre et température élevée

Les coefficients d'auto-diffusion (D) pour les trois systèmes, calculés en utilisant les formules d'Einstein et de Green-Kubo, sont regroupés Table 3.2.

	ρ [g cm ⁻³]	P [bar]	T [K]	D_{Einst}^{Ow} [Å ² ps ⁻¹]	D_{GK}^{Ow} [Å ² ps ⁻¹]
Simulation	0,58	500	676	4,2	4,0
Simulation	0,58	1200	777	5,1	4,8
Simulation	0,33	600	764	9,0	8,7
Expt. H ₂ O[124]	0,60	565	673		5,7
Expt. H ₂ O[124]	0,60	1313	773		6,2
Expt. H ₂ O[124]	0,30	551	773		12,5

Table 3.2 – Coefficients d'auto-diffusion obtenus à partir de la formule d'Einstein (D_{Einst}) et de la formule de Green-Kubo (D_{GK}) pour les différents systèmes d'eau pure en conditions supercritiques. Les températures données ici sont les températures effectives, ce qui explique les légères différences observées par rapport aux températures ciblées ($T = 673$ et 773 K). Les données expérimentales obtenues pour de l'eau « légère » sont issues de la publication de Lamb *et al.*[124].

Les valeurs du coefficient d'auto-diffusion extraites des simulations sont assez proches des valeurs expérimentales présentées ici et issues des travaux de Lamb *et al.*[124], ces dernières ayant ont été obtenues, de plus, pour de l'eau « légère ». ¹ D est plus élevé à plus haute température (4,1 vs 4,9 Å² ps⁻¹) et à plus faible densité (4,9 vs 8,9 Å² ps⁻¹), ce dernier effet semblant être plus important.

3.3.4 Discussion

Les trois conditions thermodynamiques supercritiques étudiées ($T = 673$ K, $\rho = 0,58$ g cm⁻³, $P \simeq 500$ bar / $T = 773$ K, $\rho = 0,58$ g cm⁻³, $P \simeq 1200$ bar / $T = 773$ K, $\rho = 0,33$ g cm⁻³,

1. La correction à apporter du fait de la taille de boîte n'intervient dans ce cas qu'à la deuxième décimale et ne change donc pas notablement le résultat.

$P \simeq 600$ bar) permettent d'avoir un premier aperçu de l'influence de la température et du changement de densité sur les propriétés de l'eau supercritique.

A densité fixée, le passage de 673 K à 773 K entraîne des changements limités. Les fonctions de distribution radiale sont assez semblables même si elles sont moins structurées à plus haute température. Les deux facteurs de structure sont quant à eux confondus exceptée la remontée à très bas Q ($< 0,8 \text{ \AA}^{-1}$) plus prononcée à basse température. Ceci est cohérent avec une compressibilité du système plus faible à plus haute température à volume fixé.

L'analyse des clusters formés par les molécules d'eau liées par liaison hydrogène va dans le même sens. A 773 K, il y a moins de liaisons hydrogène dans le système, les clusters sont plus petits, plus nombreux, et le nombre de molécules isolées augmente. Logiquement, le coefficient d'auto-diffusion des molécules d'eau est légèrement plus élevé passant d'environ 4 à 5 $\text{\AA}^2 \text{ ps}^{-1}$.

A température fixée maintenant, la variation de densité de 0,58 à 0,33 a plus de conséquences. L'analyse des fonctions de distribution radiale est moins pertinente étant donnée la différence de volume des boîtes de simulation mais les deux facteurs de structure présentent des différences plus marquées (dès $Q < 2 \text{ \AA}^{-1}$) et la remontée à très bas Q pour le système peu dense est la plus prononcée des trois. Une fois encore, il est compréhensible que la compressibilité d'un système moins dense soit plus élevée (pour un gaz parfait $\gamma = 1/P = V/nrT$).

L'analyse sur les clusters montre bien que les changements structuraux sont importants. Si, comme lors du cas de l'augmentation de température, le système à basse densité présente des tailles de clusters plus petites, un nombre de clusters plus grand, et moins de liaisons hydrogène, cette-fois ci, le décalage avec les deux premiers systèmes est plus visible (notamment sur la distribution du nombre de clusters Figure 3.2c). Les molécules isolées représentent ainsi plus de 30 % du système. Comme cela peut être attendu dans ce système moins structuré et moins dense, le coefficient d'auto-diffusion varie grandement passant d'environ 5 $\text{\AA}^2 \text{ ps}^{-1}$ pour $d = 0,58$ à 9 $\text{\AA}^2 \text{ ps}^{-1}$ pour $d = 0,33$.

L'image qui se dessine, dans laquelle l'influence de la température est limitée, est trompeuse. En effet, dans l'analyse précédente, les systèmes sont définis par leur température et leur densité car ce sont les grandeurs fixées dans les simulations de type NVT. Toutefois, empiriquement c'est la pression et non pas la densité qui est le plus souvent imposée en plus de la température. Fort heureusement, les densités choisies pour deux des systèmes ($T = 673 \text{ K}$, $\rho = 0,58 \text{ g cm}^{-3}$ et $T = 773 \text{ K}$, $\rho = 0,33 \text{ g cm}^{-3}$) correspondent à des pressions proches, aux alentours de 600 bar,² le troisième système ($T = 773 \text{ K}$, $\rho = 0,58 \text{ g cm}^{-3}$) correspondant à une pression de 1200 bar. Il est donc possible de reformuler en partie les résultats.

2. En réalité, selon les données du NIST[181], la densité de l'eau supercritique pour une pression de 600 bar et une température de 673 K est de 0,61 et non de 0,58.

L'effet de la variation de température de 673 K à 773 K à pression constante apparaît alors comme le plus important : la densité évolue de 0,58 à 0,33, le coefficient d'auto-diffusion fait plus que doubler passant de 4 à 9 Å²ps⁻¹ et les distributions des clusters sont transformées. Notons par ailleurs que le changement de la contrainte en température n'est que de 15 % (de 673 à 773 K) contre 100 % pour la pression (de 600 à 1200 bar).

Cette remise en perspective de nos résultats concorde bien avec l'image d'une eau supercritique aux propriétés évoluant en fonction de la pression et de la température. Évolution par ailleurs cohérente avec les travaux tant expérimentaux que théoriques ayant étudiés l'influence de ces paramètres.

Dans tous les cas, l'eau supercritique est beaucoup plus fragmentée que l'eau à conditions ambiantes avec une majorité de molécules d'eau impliquées dans des monomères, dimères ou trimères. Néanmoins la persistance de clusters de taille non négligeable, même en petite proportion, peut être cohérent avec l'existence de réseaux de molécules d'eau à une dimension en conditions supercritiques comme cela a été évoqué récemment par Partay *et al.*[148–150].

3.4 Solutions mixtes H₂O/CO₂ à P = 1200 bar et T = 773 K

Dans cette partie, les résultats extraits des dynamiques effectuées à T = 773 K et P = 1200 bar seront analysés. Cela comprend les solutions mixtes H₂O/CO₂ à différentes compositions ainsi que des solutions pures de CO₂ et H₂O. Les résultats obtenues pour la simulation d'eau pure à même température mais densité moindre seront parfois utilisés comme point de comparaison.

3.4.1 Fonctions de distribution radiale semblables, micro-structures différentes

Fonctions de distribution radiale partielles

Différentes fonctions de distribution radiale partielles ont été calculées pour tous les systèmes et sont présentées ici. Les fonctions « oxygène de l'eau-oxygène de l'eau » ($g_{O_w-O_w}$) et « oxygène de l'eau-hydrogène » (g_{O_w-H}) sont montrées Figures 3.3a et 3.3b. Les fonctions « oxygène de l'eau-carbone » (g_{O_w-C}) et « oxygène du carbone-hydrogène » sont, elles, l'objet des Figures 3.3c et 3.3d. Enfin, les fonctions « carbone-carbone » (g_{C-C}) et « carbone-oxygène du dioxyde de carbone » (g_{C-O_c}) sont respectivement présentées Figure 3.3e et 3.3f.

Les oxygènes de l'eau (O_w) ont été définis comme les oxygènes se trouvant à moins de 1,2 Å

d'un hydrogène, les oxygènes du carbone (Oc) comme ceux étant à moins de 1,3 Å d'un carbone. Ce critère géométrique, bien qu'un peu lâche, permet de distinguer les deux types d'oxygène sans ambiguïté.

Au problème évoqué dans la partie précédente (3.3), à savoir un volume de boîte différent dans chaque système, vient s'ajouter le fait que le nombre de molécules d'eau et de dioxyde de carbone change également pour chacun d'eux. Or ces deux grandeurs interviennent dans la normalisation effectuée lors du calcul des fonctions de distribution radiale. C'est pourquoi les courbes donnant le nombre de voisins en fonction de la distance ($n_X(r)$) sont données dans la Figure 3.3. Elles montrent bien que des fonctions de distribution proches peuvent correspondre à des situations différentes.

Il est toutefois possible de constater que les fonctions de distribution radiale concernant les molécules d'eau ($g_{O_w-O_w}$ et g_{O_w-H}) semblent fortement évoluer en fonction du système. L'intensité des maxima est en effet plus forte au fur et à mesure que la fraction d'eau diminue (et donc que le volume de la boîte augmente). Au contraire les fonctions du dioxyde de carbone présentées (g_{C-C} et g_{C-O_c}) sont quasi-identiques pour toutes les fractions de celui-ci. Les fonctions de distribution radiale g_{O_w-C} et g_{O_c-H} faisant intervenir les deux types de molécules affichent un comportement intermédiaire avec une intensité n'augmentant que très légèrement au fur et à mesure que le pourcentage d'eau diminue.

Un comportement particulier est observé dans le cas des systèmes à respectivement plus faible fraction en eau (25 % H_2O) et en dioxyde de carbone (25 % CO_2). Les fonctions de distribution radiale propres au type de molécule (respectivement $g_{O_w-O_w}/g_{O_w-H}$ et g_{C-O_c}) ne tendent pas vers 1 mais une valeur légèrement inférieure.

Analyse détaillée des fonctions de distribution radiale

L'analyse des fonctions de distribution radiale des plus proches voisins doit permettre de passer partiellement outre les problèmes de normalisation. Elles font l'objet de deux figures : la Figure 3.4 compare les fonctions $g_{O_w-O_{w_n}}$ et $g_{O_w-C_n}$ pour les différents systèmes tandis que la Figure 3.5 s'intéresse aux fonctions g_{C-C_n} et $g_{C-O_{w_n}}$.

Les fonctions $g_{O_w-C_n}$ et $g_{C-O_{w_n}}$ sont ici distinguées. En effet, si la fonction de distribution radiale partielle g_{O_w-C} est la même que la fonction g_{C-O_w} , les fonctions de distribution des plus proches voisins, elles, ne le sont pas. Cela est particulièrement visible en comparant les Figures 3.4b et 3.5a pour le système à 75 % de H_2O ainsi que les Figures 3.4d et 3.5c pour celui à 25 % de H_2O .

L'analyse des fonctions $g_{O_w-O_{w_n}}$ dans la Figure 3.4 montre un élargissement de celles-ci au fur et à mesure que la proportion de molécules d'eau diminue. Ainsi, si pour le premier voisin la distribution commence toujours vers 2,2 Å, sa fin passe de 4,7 Å pour l'eau pure (100 % H_2O)

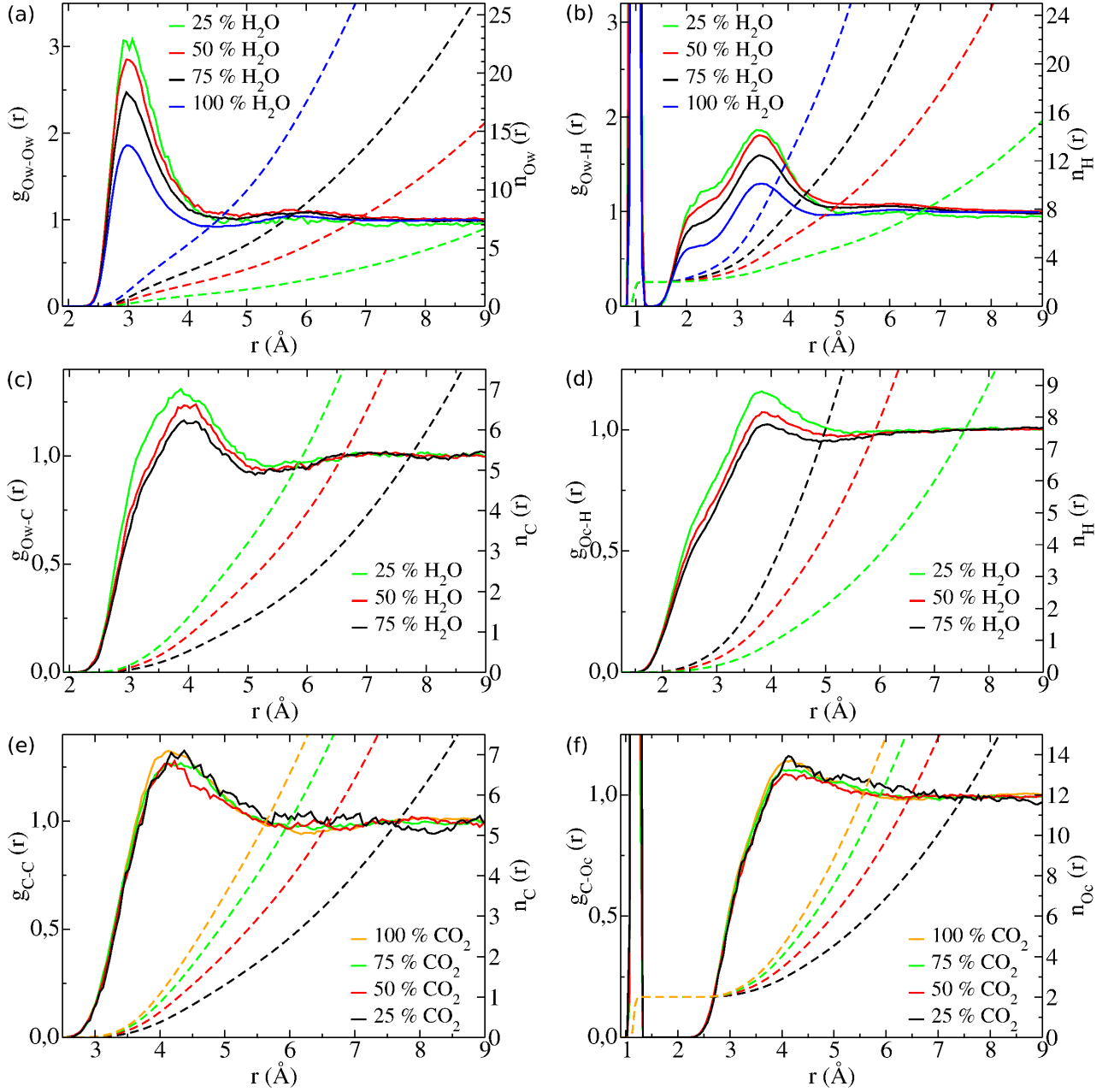


Figure 3.3 – Fonctions de distribution radiale partielles obtenues pour les différents systèmes H_2O/CO_2 à $P = 1200$ bar et $T = 773$ K : (a) g_{Ow-Ow} , (b) g_{Ow-H} , (c) g_{Ow-C} , (d) g_{C-C} et (e) g_{C-Oc} .

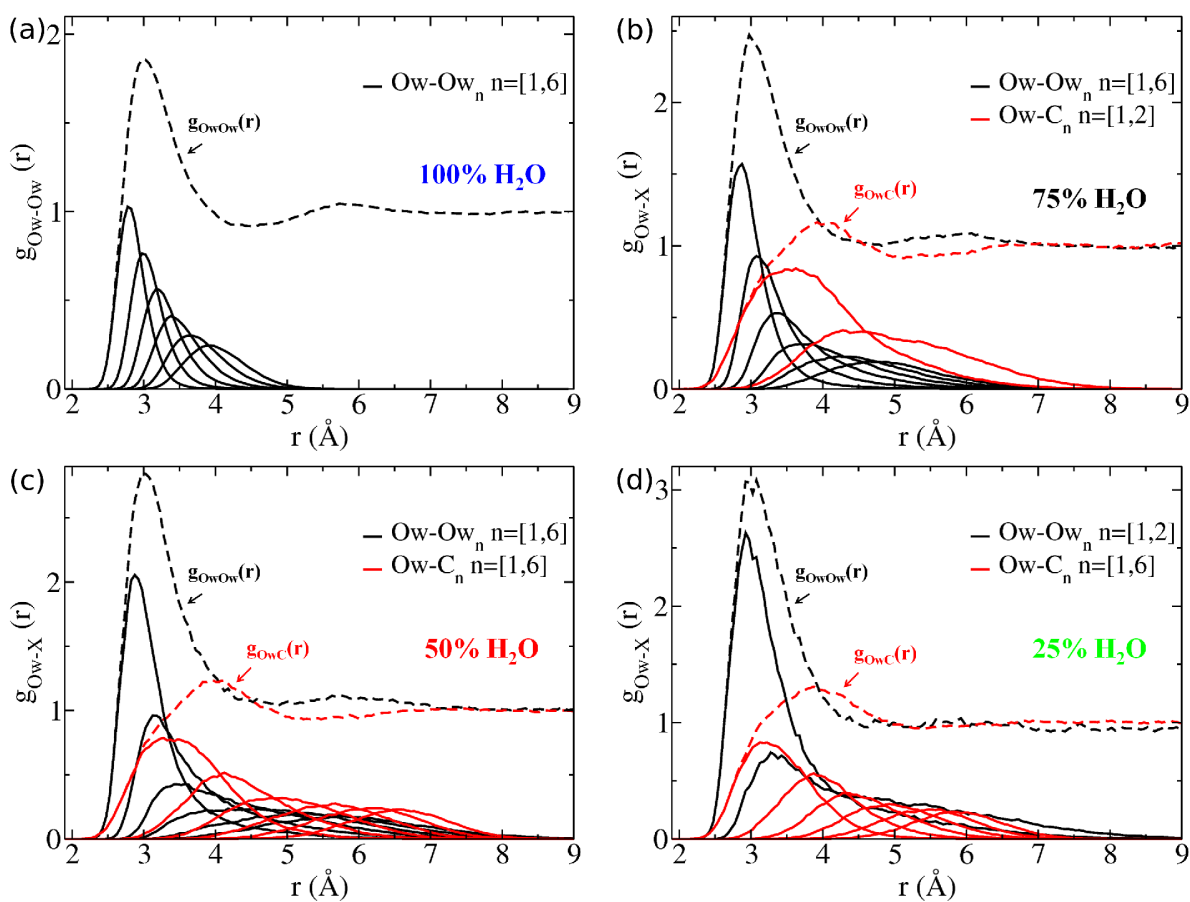


Figure 3.4 – Fonctions de distribution radiale de chaque voisin autour d'une molécule d'eau (g_{Ow-Ow_n} et g_{Ow-C_n}) pour les différents systèmes H_2O/CO_2 à $P = 1200$ bar et $T = 773$ K : (a) 100 % H_2O , (b) 75 % H_2O , (c) 50 % H_2O et (d) 25 % H_2O .

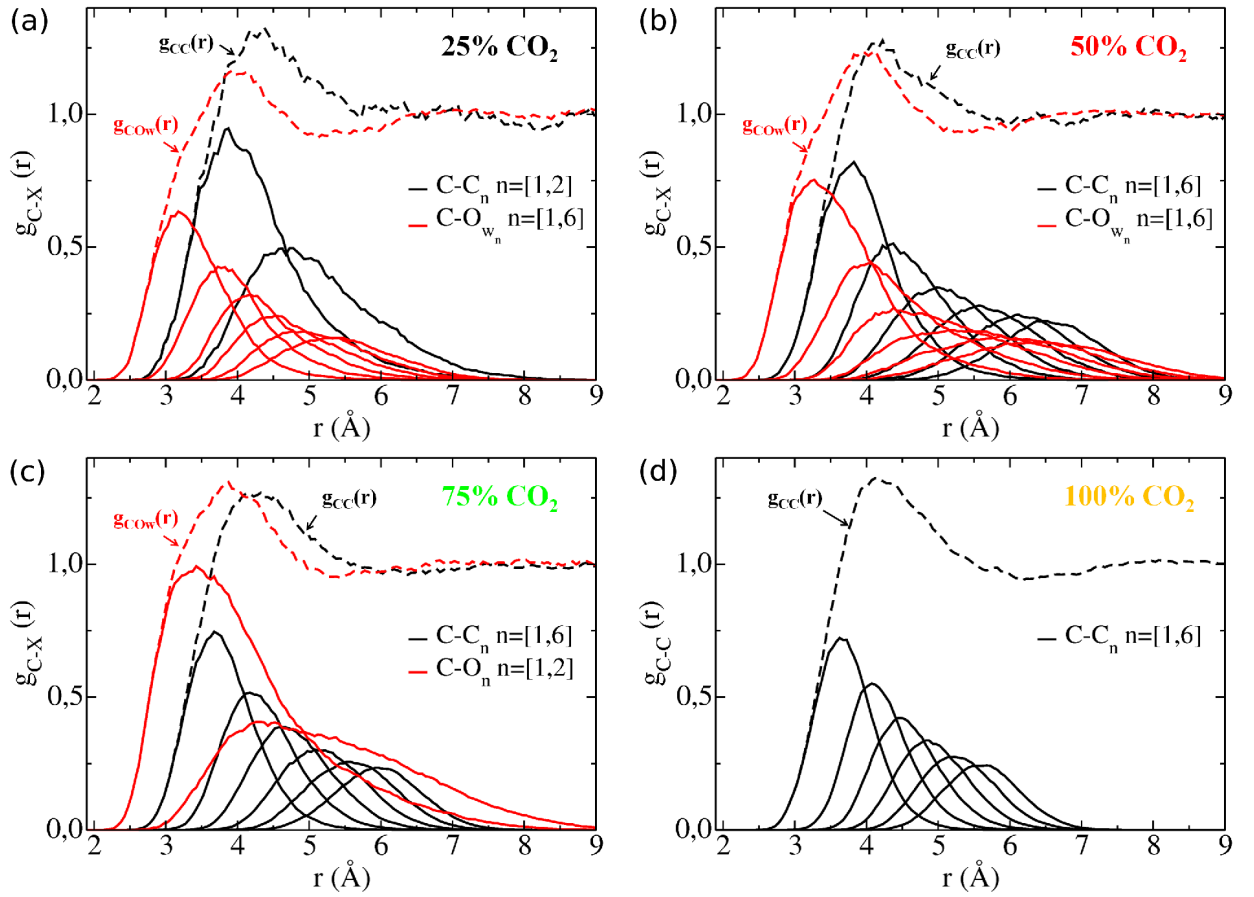


Figure 3.5 – Fonctions de distribution radiale de chaque voisin autour d’une molécule de dioxyde de carbone (g_{C-C_n} et $g_{C-O_{w_n}}$) pour les différents systèmes H_2O/CO_2 à $P = 1200$ bar et $T = 773$ K : (a) 25 % CO_2 , (b) 50 % CO_2 , (c) 75 % CO_2 et (d) 100 % CO_2 .

à 6,8 Å (75 % H_2O), puis 8,5 Å (50 % H_2O) et enfin 9,6 Å (25 % H_2O).³ Une proportion non négligeable de molécules d'eau ne présente donc pas d'autres molécules d'eau dans son voisinage.

Les fonctions g_{C-C_n} de la Figure 3.5 présentent une évolution similaire avec des distributions de plus en plus larges pour les faibles fractions de CO_2 . Débutant entre 2,3 et 2,6 Å, la fin des fonctions g_{C-C_1} évolue de 6,1 Å (100 % CO_2) à 6,6 (75 % CO_2), puis 7,6 (50 % CO_2) et enfin 8,9 Å (25 % CO_2).

Il est intéressant de noter deux petites différences par rapport au cas des fonctions g_{Ow-Ow_n} déjà abordé. Tout d'abord les fonctions g_{C-C_n} ne commencent pas exactement à la même valeur (respectivement 2,3, 2,4, 2,5 et 2,6 Å) et elles ont une forme plus symétrique. Cette différence peut s'expliquer par le fait que les molécules d'eau sont susceptibles de créer une liaison hydrogène entre elles. La distance minimale pour le premier voisin reste donc fixée par cette liaison forte quelque soit l'évolution du volume du système. De même, les fonctions g_{Ow-Ow_n} sont asymétriques vers de plus basses distances car les molécules d'eau assez proches créent spontanément une liaison hydrogène à partir d'une certaine distance minimale donnée.

Les fonctions de distribution radiales des plus proches voisins entre molécules de type différent g_{Ow-C_n} et g_{C-Ow_n} suivent, elles aussi, une logique similaire. Les distributions g_{Ow-C_n} (cf. Figure 3.4) s'élargissent lorsque la proportion de CO_2 diminue (puisqu'elles concernent les dioxydes de carbone au voisinage d'une molécule d'eau). Les distributions g_{C-Ow_n} (cf. Figure 3.5) ont le comportement contraire (puisqu'elles s'intéressent, elles, aux molécules d'eau au voisinage d'un dioxyde de carbone). Le début des distributions augmente en fonction du volume de boîte mais beaucoup plus légèrement que pour les fonctions g_{C-C_n} (les valeurs sont respectivement de 2,05, 2,15 et 2,15 Å). La création d'une liaison hydrogène $OwH-Oc$ est en effet possible même si elle est plus faible que les liaisons hydrogène entre H_2O (la distance $Oc-H$ est égale à environ 1,5Å contre 1,3Å pour la distance $Ow-H$). Les fonctions présentent d'ailleurs une légère asymétrie.

3.4.2 Facteur de structure et spectres vibrationnels : des solutions idéales ?

Afin de s'affranchir de tout problème de normalisation, les facteurs de structure ($F(Q)$) et les spectres vibrationnels ont été utilisés comme moyens directs de comparaison. Ils sont présentés respectivement Figure 3.6 et Figure 3.8.

Le facteur de structure de l'eau pure et celui du dioxyde de carbone pur sont différents l'un

3. Par début et fin, il faut comprendre ici la distance à partir de laquelle la fonction de distribution radiale devient non nulle, puis celle à partir de laquelle elle le redevient. L'emploi de ces termes est un abus de langage utilisé ici pour plus de simplicité. En réalité, la fonction de distribution radiale commence à 0 Å et se finit à une distance arbitraire correspondant à la moitié du paramètre de maille de la boîte de simulation.

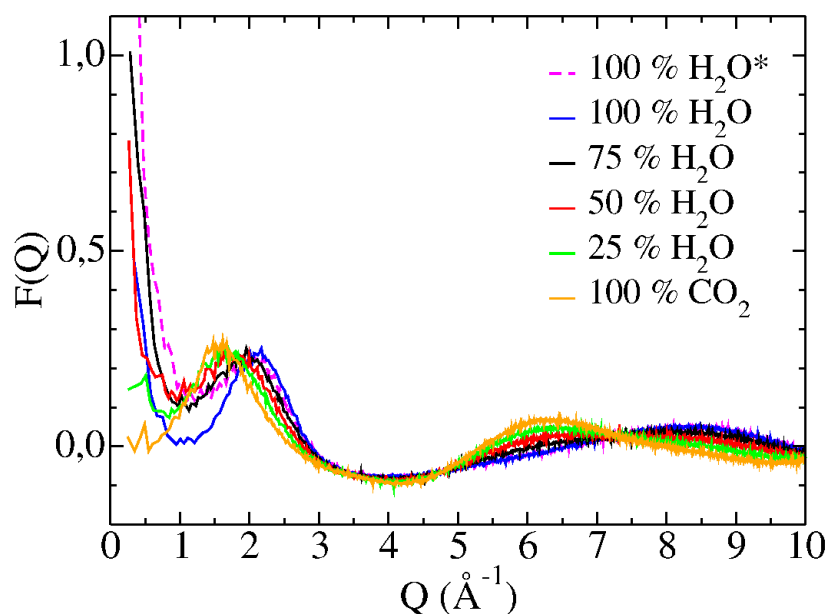


Figure 3.6 – Facteurs de structure obtenus pour les différents systèmes H₂O/CO₂ à P = 1200 bar et T = 773 K. Le facteur de structure magenta et marqué par un astérisque, correspond au système d'eau pure à P = 600 bar (d = 0,33).

de l'autre sur tout le domaine des Q présentés ici. Les maxima des deux premiers « pics » sont situés vers 2 et 8,5 Å⁻¹ dans le premier cas contre 1,5 et 6,2 Å⁻¹ pour le second. Une différence est également visible sur la remontée à très bas Q, absente dans le cas du dioxyde de carbone mais présente, comme vu dans la partie précédente, pour l'eau supercritique.

Les F(Q) des mélanges aux compositions intermédiaires se situent entre les deux facteurs de structure des systèmes purs. De Q = 10 Å⁻¹ à Q = 2 Å⁻¹, leur répartition semble régulière et dépendante de leur composition : le F(Q) du système à 75 % de H₂O est plus proche de celui de l'eau pure, celui du système à 25 % de H₂O est plus proche de celui du dioxyde de carbone pur, le F(Q) du système à 50 % de H₂O est au milieu et l'écart entre les cinq facteurs de structure est le même.

En revanche pour Q < 2 Å⁻¹, le facteur de structure de l'eau pure se différencie fortement des autres par une diminution plus marquée avant la remontée à très bas Q. Cette dernière est elle-même « mal placée » avec une pente entre celles obtenues pour les systèmes à 50 % et 25 % de H₂O.

L'introduction du F(Q) obtenu pour un système d'eau pure à même température mais densité moindre est intéressant. En effet, le facteur de structure suit alors l'évolution progressive en fonction de la composition observée sur tout le domaine des Q.⁴

Afin de confirmer cette évolution continue en fonction de la composition, les facteurs de

4. Ce facteur de structure étant par ailleurs confondu avec celui du système à la bonne densité sur un large domaine de Q comme cela est visible sur la figure et a été commenté dans la partie sur l'eau supercritique.

structure pour les trois solutions mixtes (75 % de H_2O , 50 % de H_2O , 25 % de H_2O) ont été comparés à ceux obtenus par une combinaison linéaire des systèmes purs de dioxyde de carbone et d'eau supercritique de densité 0,33 (cf. Figure 3.7). Cette densité a été choisie car la taille de la boîte de simulation (22,6329 Å), liée au volume molaire du système, est très proche de celle du système contenant 75 % de H_2O (22,2618 Å).

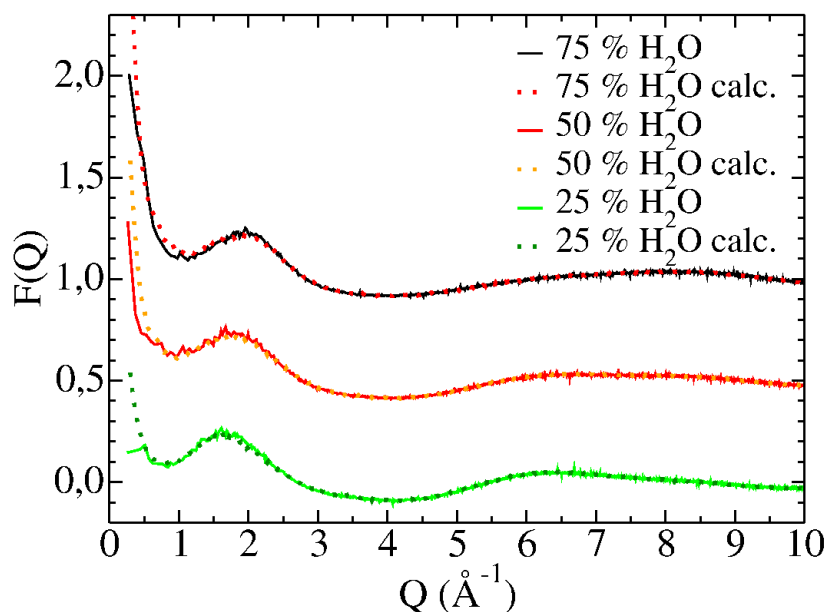


Figure 3.7 – Facteurs de structure obtenus pour les différents systèmes H_2O/CO_2 à $P = 1200$ bar et $T = 773$ K à partir des simulations et à partir des combinaisons linéaires des facteurs de structure de l'eau et du dioxyde de carbone pur. Le système d'eau pure choisi est celui de densité égale à 0,33.

L'adéquation entre les $F(Q)$ extraits des dynamiques et ceux issus des combinaisons linéaires est excellente dans un large domaine de Q . Seule la remontée à très bas Q est surestimée mais étant donnée que le $F(Q)$ de l'eau est celui d'une densité « arbitraire », le résultat reste très satisfaisant.

Les spectres vibrationnels calculés à partir de la fonction d'auto-corrélation des vitesses sont présentés Figure 3.8. Avec l'ajout de dioxyde de carbone, de nouveaux pics devraient apparaître et potentiellement donner des informations sur nos systèmes.

Les pics caractéristiques de l'eau pure ont déjà été évoqués dans la partie précédente (3.3) : les fréquences du pic de libration vers 200 cm^{-1} , le pic de *bending* D-O-D situé vers 1200 cm^{-1} et le du pic de *stretching* O-D vers 2600 cm^{-1} .⁵

5. Dans nos simulations *ab initio* les atomes d'hydrogène sont remplacés par des deutériums pour des raisons de découplage entre le mouvement des électrons et celui des noyaux comme cela a été expliqué dans le chapitre 1. Cela est supposé ne pas avoir d'influence sur les propriétés de l'eau ainsi simulée mais cela n'est pas vrai dans le

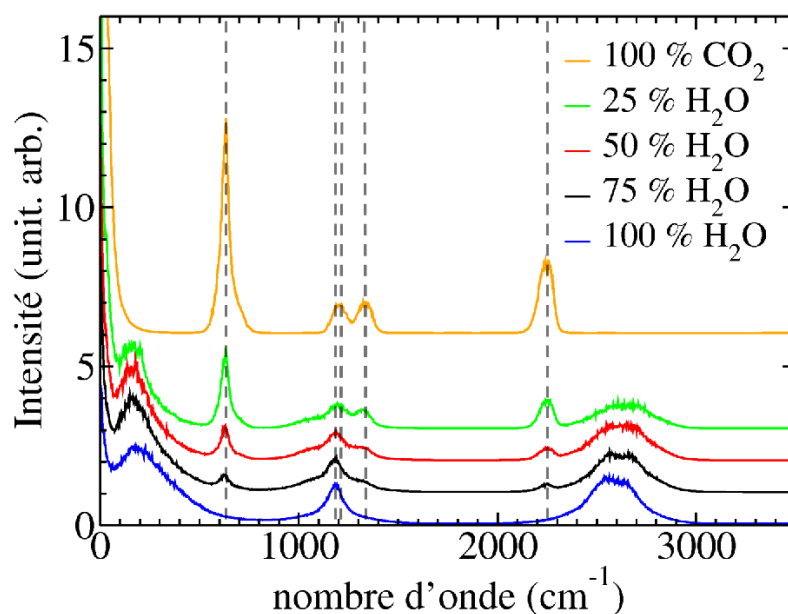


Figure 3.8 – Spectres vibrationnels obtenus pour les différents systèmes H₂O/CO₂ à P = 1200 bar et T = 773 K.

Pour le dioxyde de carbone pur, le pic autour de 630 cm⁻¹ est attribué au *bending* O-C-O, tandis que celui autour de 2250 cm⁻¹ est attribué au *stretching* asymétrique C-O. Le double pic situé à 1210 et 1330 cm⁻¹ est quant à lui caractéristique de la résonance de Fermi se produisant dans le cas du CO₂. Ce phénomène résulte de la similarité de la fréquence du *stretching* symétrique avec celle de la première harmonique du *bending*. Le lecteur peut se reporter aux références [182–185] pour plus d'informations sur ce phénomène.

La lecture de la Figure 3.8 du bas vers le haut, à teneur en dioxyde de carbone croissante, montre l'apparition des pics caractéristiques du dioxyde de carbone dès le système ne contenant que 25 % CO₂. Cela est particulièrement vrai pour les pics situés à 630 cm⁻¹ et 2250 cm⁻¹, moins pour la résonance de Fermi. En effet, le pic de *bending* de l'eau deutérée se trouve dans la même région que le doublet caractéristique de celle-ci. Un épaulement à 1330 cm⁻¹ est toutefois visible dès la plus petite proportion de CO₂.

Un décalage des pics de libration et de *stretching* de l'eau sont observés, respectivement vers de plus basses et de plus hautes fréquences, sans doute signe de molécules d'eau moins liées entre elles par liaison hydrogène.

cas du spectre vibrationnel. La position des pics sont donc ceux de l'eau lourde et non de l'eau légère.

3.4.3 Liaisons hydrogène : des clusters d'eau de plus en plus petits et isolés

L'analyse des liaisons hydrogène (HB) et des clusters formés par les molécules d'eau liées entre elles a été fait en utilisant les mêmes paramètres géométriques que ceux précédemment utilisés dans la partie 3.3 et le chapitre 2.

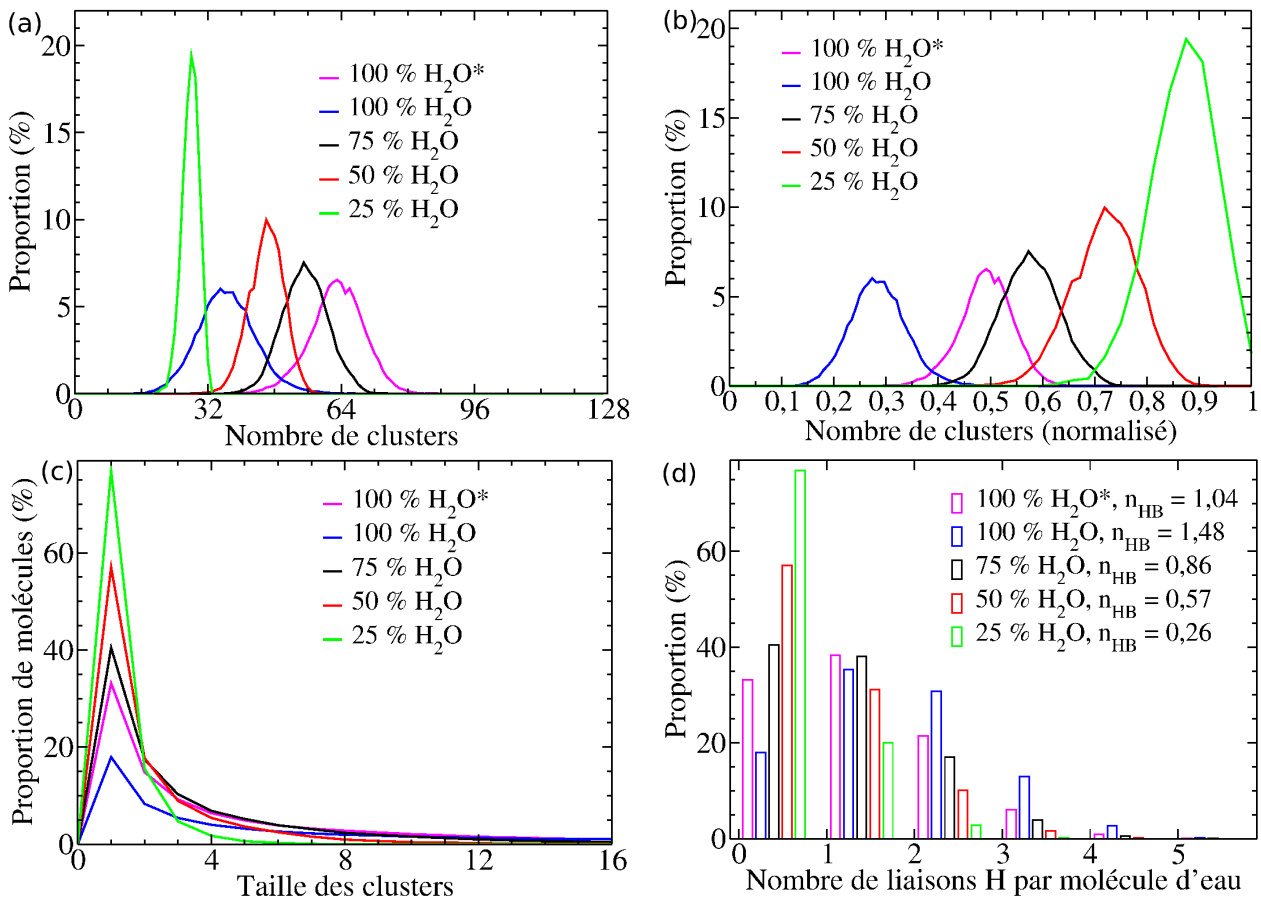


Figure 3.9 – Liaisons hydrogène et clusters de molécules d'eau pour les différents systèmes H_2O/CO_2 à $P = 1200$ bar et $T = 773$ K : (a) Distributions du nombre des clusters de molécule d'eau par configuration au cours de la dynamique. (b) Distributions du nombre des clusters de molécule d'eau par configuration au cours de la dynamique normalisé par le nombre de molécules d'eau dans le système. (c) Proportion de molécules d'eau impliquées dans un cluster de taille donnée. (d) Distributions du nombre de liaisons hydrogène par molécule d'eau. Les données magenta et marquées par un astérisque, correspondent au système d'eau pure à $P = 600$ bar ($d = 0,33$).

L'étude de la distribution du nombre moyen de liaisons hydrogène par molécule (cf. Figure 3.9d) montre que celui-ci diminue au fur et à mesure que la fraction en eau du système diminue également, passant de 1,48 pour 100 % de H_2O à 0,86 (75 % H_2O), 0,57 (50 % H_2O),

et 0,26 (25 % H₂O). Un écart significatif est visible entre les histogrammes des systèmes mixtes et ceux de l'eau pure (à l'exception du cas 1 HB), signe d'un changement important lorsque la fraction d'eau passe de 75 à 100 % à $P = 1200$ bar et $T = 773$ K. L'ajout de la distribution correspondant au système avec 100 % de H₂O à une densité moindre permet de constater que cette dernière est plus proche de celle à 75 % H₂O avec notamment un nombre moyen de HB de 1,04.

La distribution du nombre de clusters pour les différents systèmes est l'objet de la Figure 3.9a. A première vue, la répartition des distributions présente des anomalies. En effet, si les trois systèmes mixtes semblent évoluer de façon continue (c'est à dire que la distribution à 50 % de H₂O est entre celle à 25 % et 75 %), ce n'est pas le cas du système d'eau pure dont la distribution est à cheval sur les distributions des systèmes à 25 % et 50 % de H₂O. Les données obtenues pour la densité plus basse semblent elles plus « cohérentes ».

Toutefois les distributions présentées dans la Figure 3.9a ne prennent pas en compte le nombre de molécules d'eau total qui est différent pour chacun des systèmes. C'est pourquoi il a été décidé de les normaliser par ce nombre pour obtenir les résultats présentés Figure 3.9b. Dans cette figure, l'abscisse est comprise entre 0 et 1. Cette dernière valeur correspond aux événements où le nombre de clusters est égal au nombre de molécules d'eau présentes dans le système, c'est à dire quand toutes les molécules sont isolées.

L'analyse de cette figure montre que plus la fraction en eau est petite, plus le taux de fragmentation est élevé. Il y a un écart marqué entre la distribution normalisée du système à 75 % de H₂O et celle du système à 100 % de H₂O à $P = 1200$ bar et $T = 773$ K. Toutefois cet écart se réduit si c'est la distribution à densité moindre ($d = 0,33$) qui est considérée.

La Figure 3.9c présente la proportion de molécules d'eau du système impliquées dans un cluster de taille donné. De façon cohérente avec la distribution du nombre de clusters, une plus grande proportion de molécules est impliquée dans des clusters de petite taille pour les fractions les plus faibles en eau. Une fois encore, la distribution du système à 100 % de H₂O et densité faible présente des résultats très similaire à celui à 75 % de H₂O.

3.4.4 Diffusion : une évolution pour H₂O, pas pour CO₂

Les coefficients d'auto-diffusion, calculés avec les formules d'Einstein et de Green-Kubo, sont présentés Table 3.3. Alors que celui du dioxyde de carbone reste aux alentours de 6,7-6,8 Å² ps⁻¹ quelque soit de la fraction de CO₂, celui de l'eau évolue sensiblement. Ainsi d'environ 5 Å² ps⁻¹ pour 100 % de H₂O, il augmente à 7 (75 % H₂O), puis environ à 7,4 (50 % H₂O) et enfin à environ 8,3 Å² ps⁻¹ (25 % H₂O). Le coefficient d'auto-diffusion obtenu pour le système d'eau pure à température égale et densité de 0,33 est d'environ 8,9 Å² ps⁻¹, soit proche du système à

25 % de H_2O mais assez éloigné du système à 75 % dont les précédentes analyses semblaient le rapprocher.

Système	T [K]	D_{Einst}^{Ow} [$\text{\AA}^2 \text{ps}^{-1}$]	D_{GK}^{Ow} [$\text{\AA}^2 \text{ps}^{-1}$]	D_{Einst}^C [$\text{\AA}^2 \text{ps}^{-1}$]	D_{GK}^C [$\text{\AA}^2 \text{ps}^{-1}$]
100 % H_2O	777	5,1	4,8	-	-
75 % H_2O	770	6,8	7,2	6,8	6,9
50 % H_2O	780	7,1	7,6	6,6	6,9
25 % H_2O	773	8,5	8,0	7,1	6,6
100 % CO_2	788	-	-	6,7	6,7

Table 3.3 – Coefficients d’auto-diffusion obtenus à partir de la formule d’Einstein (D_{Einst}) et de la formule de Green-Kubo (D_{GK}) obtenus pour les différents systèmes H_2O/CO_2 à $P = 1200$ bar et $T = 773$ K.

3.4.5 Discussion

Les cinq systèmes à $P = 1200$ bar et $T = 773$ K peuvent être analysés de deux façons : en partant du système d’eau pure (H_2O) avec une fraction de dioxyde de carbone (CO_2) croissante, ou bien en partant du CO_2 pur avec une fraction en H_2O augmentant.

Dans le premier cas, au fur et à mesure que la proportion en CO_2 s’élève, les molécules de dioxyde de carbone viennent affaiblir et casser les liaisons hydrogène (HB) comme cela est montré par l’évolution du spectre vibrationnel (cf. Figure 3.8) et surtout par celle du nombre moyen de HB par molécule (cf. Figure 3.9d). Il en résulte une organisation des molécules d’eau de plus en plus morcelée avec des clusters indépendants en nombre plus élevé et de taille plus petite (cf. Figures 3.9a, 3.9b et 3.9c), susceptibles alors de diffuser plus rapidement (voir Table 3.3).

Dans le second cas, l’analyse d’hypothétiques clusters de molécules de dioxyde de carbone n’a pas été menée. En effet, il n’existe pas de moyen aussi aisé que la liaison hydrogène afin de définir les molécules connectées entre elles. Néanmoins l’évolution des fonctions de distribution radiale des plus proches voisins du CO_2 , objet de la Figure 3.5, ainsi que sa similarité avec ce qui était observé dans le cas de l’eau (cf. Figure 3.4), laisse à penser que celles-ci sont, elles aussi, de plus en plus isolées lorsque la fraction d’eau augmente. Le fait que le coefficient d’auto-diffusion reste constant (voir Table 3.3) quelque soit la fraction en H_2O est un signe indiquant, à notre avis, qu’il n’y a pas de clusterisation dans le cas du dioxyde de carbone.

Les résultats obtenus pour les cinq systèmes à $P = 1200$ bar et $T = 773$ K renvoient l’image de solutions idéales évoluant continûment en fonction de la fraction de dioxyde de carbone si ce n’est le cas du système d’eau pure. En effet, un écart important est présent entre les propriétés structurales de ce système et celle du plus proche, contenant 25 % de CO_2 . En réalité les caractéristiques d’un système d’eau pure extrapolées à partir des données des solutions mixtes

sont plus proches de celle d'un système de densité moindre, notre point de comparaison étant ici $d = 0,33$. Cela est particulièrement visible sur la Figure 3.7 où l'emploi du facteur de structure de ce dernier système permet de reproduire par combinaison linéaire les $F(Q)$ des systèmes mixtes, et ceci avec une grande précision. Cette particularité se retrouve également lors de l'étude menée sur les clusters de molécules d'eau mais ce n'est pas le cas en ce qui concerne le coefficient d'auto-diffusion.

L'explication avancée est que l'ajout de dioxyde de carbone, même en quantité limitée, en brisant les liaisons hydrogène, provoque une croissance importante du volume molaire du système. Ainsi la dimension de nos boîtes de simulation passe de 18,7540 à 22,2618 Å, ce qui est très proche de la dimension de notre système d'eau pure à densité égale à 0,33 : 22,6329 Å. Les molécules d'eau dans les solutions mixtes adopteraient donc une structure « conforme » au volume du système.

Dans leur étude de 2008[174], Botti *et al.* arrivent à des conclusions différentes. Ils y étudient l'effet de CO₂ pour des systèmes à $T = 673$ K et $P \simeq 1400$ bar, leur système référence à plus basse densité étant celui à $T = 673$ K et $P \simeq 500$ bar dont l'analyse a été publiée la même année[122]. Comme dans notre cas, la percolation est encore observée pour un tel système et ils en déduisent donc que la fragmentation observée en présence de CO₂ ne peut pas se réduire à un simple effet de volume. Notre explication n'est donc qu'une vision simplifiée valable pour nos systèmes en particulier mais qu'il faut se garder de généraliser à d'autres conditions.

3.5 Conclusion

Ce chapitre a été l'occasion d'étudier l'eau pure pour différentes conditions supercritiques. L'influence de la pression, de la température ou de la densité sur les propriétés structurales et dynamiques de l'eau simulée a ainsi été étudiée. Il a été constaté que si un changement de pression ou de température à respectivement température et pression fixée induit un grand changement des propriétés des systèmes modélisés, l'augmentation de la température de 673 K à 773 K à densité fixée a un impact beaucoup plus limité.

Des systèmes H₂O/CO₂ à $T = 773$ K et $P = 1200$ bar ont également été étudiés, et ce, pour différentes compositions en eau et dioxyde de carbone. Les résultats ont permis de confirmer que ces deux composés étaient bien miscibles dans nos simulations comme ils le sont expérimentalement pour ces conditions thermodynamiques. Il a été observé que l'ajout de dioxyde de carbone, dès une fraction égale à 25 %, brisait de nombreuses liaisons hydrogène. L'organisation des molécules d'eau est alors beaucoup plus fragmentée que celle présente dans un système d'eau pure à température et pression identiques.

Chapitre 4

Solvatation de l'argent et de l'or dans l'eau pure

4.1 Des éléments nouveaux différents pour chacun des deux systèmes

Dans ce chapitre, nous allons nous intéresser au comportement des ions Ag^+ et Au^+ , et de leurs complexes respectivement chlorés et hydrosulfurés, dans l'eau pour des conditions de pression et de température supercritiques.

La solvatation de Ag^+ est un sujet toujours d'actualité, loin d'être résolu. Dans l'eau pure, cela concerne le nombre de molécules exact entourant l'ion. Pour des conditions ambiantes les études expérimentales les plus anciennes [186, 187] concluent à quatre molécules quand les plus récentes [188] donnent plutôt un nombre proche de six.

Ces deux écoles se retrouvent dans les travaux théoriques en fonction de la méthode utilisée : la DFT conclut plutôt à un nombre de quatre [188, 189] quand les simulations classique [188] ou mixtes classique/quantique [190, 191] donnent un résultat entre cinq ou six molécules. La raison avancée pour expliquer cette différence est la non prise en compte des forces de dispersion en DFT, ce que nos calculs vont pouvoir confirmer ou infirmer. Les conditions supercritiques sont moins étudiées même si l'étude théorique récente de Liu *et al.* [189] utilisant la DFT sans correction des forces de dispersion donne un nombre moyen de trois molécules d'eau.

En présence d'ions chlorures, des complexes chlorés peuvent spontanément se former et ont déjà été identifiés : AgCl , AgCl_2^- , AgCl_3^{2-} et AgCl_4^{3-} [192, 193]. Ces complexes sont connus pour jouer un rôle majeur dans le transport de l'argent mais leur structure et leur stabilité restent controversées.

De nombreuses études[194–197] ont montré que AgCl_2^- est l'espèce prédominante pour un large domaine de pressions, températures et concentrations en ions chlorure, AgCl n'étant présent que dans des solutions diluées, alors que les complexes AgCl_3^{2-} et AgCl_4^{3-} ne sont observés qu'à concentration élevée et température modérée.

L'existence et la contribution de ces derniers complexes pour des conditions supercritiques n'est pas claire[194]. En effet, les deux modèles thermodynamiques utilisés donnent des espèces prédominantes extrapolées différentes, AgCl_4^{3-} [198] vs. AgCl_2^- [199], dont il résulte une solubilité de l'argent différente d'un facteur 10 voire 100.

Les travaux théoriques les plus récents [189] semblent exclure l'existence du complexe AgCl_4^{3-} tout en limitant celle de AgCl_3^{2-} à des conditions ambiantes. Comme cela a été évoqué précédemment, ces résultats sont issus de simulations DFT sans correction des forces de dispersion avec un nombre de molécules d'eau limité (33) et des dynamiques très courtes (10 ps). Dans le cadre d'une collaboration avec les équipes d'expérimentateurs du laboratoire Geosciences Environnement Toulouse (GET) et de l'institut Néel, nous avons procédé à de nouvelles simulations à partir desquelles des signaux EXAFS ont pu être extraits et comparés directement à ceux obtenus expérimentalement. Une partie de ce travail a fait l'objet d'une publication dans *Geochimica et Cosmochimica Acta*[70].

L'autre ion métallique étudié est Au^+ . Celui-ci n'existe pas seul dans l'eau pure pour les conditions qui nous intéressent et c'est pourquoi il y a peu d'études expérimentales sur le sujet.¹ Il existe néanmoins quelques simulations[200–203] même si elles se cantonnent à des optimisations de géométrie ou des dynamiques à conditions ambiantes. Nous avons procédé à une simulation sur ce système en conditions supercritiques pour avoir un point de comparaison avec les complexes sulfurés de l'or.

En effet, contrairement à l'argent, le soufre est une espèce importante dans le processus de solvatation de l'or[204] même si les ions chlorures interviennent aussi [205]. Or la spéciation du soufre pour les conditions supercritiques auxquelles nous nous intéressons est elle-même sujette à débat. Toutefois, jusqu'à récemment, l'ion hydrosulfure, HS^- , et son pendant protoné, le sulfure d'hydrogène H_2S , semblaient être les espèces soufrées privilégiées à haute température[187, 206].

L'étude de nos collaborateurs sur ces systèmes est déjà parue en 2009 [71] mais les calculs dans cette publication se limitent à des optimisation de géométrie sur de petits clusters et aucune comparaison avec des signaux EXAFS calculés n'est proposée. De même les travaux théoriques les plus récents[207], de Liu *et al.* toujours, qui étudient des systèmes similaires à l'aide de courtes dynamiques *ab initio* avec une DFT n'incluant pas les forces de dispersion, ne vont pas

1. La faible stabilité de l'ion Au^+ a pour origine l'effet relativiste déjà évoqué et entraînant la contraction de l'orbitale 6s de l'or. Il en résulte une énergie d'ionisation plus élevée que dans le cas de l'argent.

jusqu'à l'extraction de signaux EXAFS pouvant être confrontés directement à l'expérience. Les conclusions dans les deux cas sont très similaires avec l'identification des complexes $\text{Au}(\text{HS})_2^-$, $\text{Au}(\text{HS})(\text{H}_2\text{S})$ et $\text{Au}(\text{HS})(\text{H}_2\text{O})$, présentant une géométrie linéaire aux dimensions très proches dans les deux cas.

Depuis, l'hypothèse d'une nouvelle espèce soufrée prédominante dans ces conditions, le radical S_3^- , pouvant oxyder l'or pour former un ion Au^+ solvaté par l'anion S_3^{2-} , a été avancée[208]. Des calculs ont par ailleurs montré que cet anion avait une affinité pour l'or équivalente à celle de HS^- [209]. Nous avons effectué de nouvelles simulations DFT sur les complexes hydrosulfurés de l'or avec des dynamiques plus longues, des systèmes plus grands et en incluant les forces de dispersion afin d'en extraire notamment des signaux MD-EXAFS. Leur comparaison avec les signaux EXAFS expérimentaux issus des anciens travaux de Pokrovski *et al.*[71] devraient apporter un début de réponse; ne serait-ce qu'en montrant si les complexes hydrosulfurés sont suffisants pour expliquer ces données expérimentales.

4.2 Paramètres des simulations

La plupart des paramètres des simulations (fonctionnelle, pseudo-potentiels, ensemble thermodynamique, pas de temps) restent les mêmes que dans le chapitre précédent. Toutefois le rayon de coupure de densité de charge a été fixé à 600 Ry, valeur plus élevée nécessaire à l'obtention d'une convergence acceptable en présence de sodium (voir Annexe A). De même, si la base TZV2P[81] (pour *triple-zeta valence doubly polarized* en anglais) est toujours utilisée dans le cas de l'oxygène, du chlore, et de l'hydrogène, la base DZVP-MOLOPT[210] (pour *double-zeta valence plus polarization*) a été préférée pour le sodium, l'argent et l'or.

Dans nos premiers calculs sur l'argent, les forces de dispersion avaient été prises en compte à l'aide de la correction de Grimme DFT-D2[43]. Afin de garder une certaine cohérence, cette correction a été gardée pour toutes nos simulations à l'exception notable des dynamiques concernant Ag^+ dans l'eau pure qui ont été faites avec la correction de Grimme DFT-D3[56].

Comme précédemment, chaque système est modélisé par une boîte cubique dont la dimension (paramètre a) a été adaptée pour obtenir les densités désirées[211, 212]. Étant donnée la durée limitée de nos simulations, nous avons choisi des configurations initiales dans lesquelles les complexes étaient déjà formés,

La géométrie hypothétique des complexes chlorés (par exemple tétraédrique pour AgCl_4^{3-}) étant fixée, une première équilibration du système est opérée à l'aide d'une dynamique moléculaire classique où les paramètres de Ag^+ sont remplacés par ceux de Na^+ . Néanmoins, une fois la dynamique moléculaire *ab initio* lancée, les complexes chlorés sont libres de se déformer ou de se dissocier.

Les systèmes contenant de l'or ont été construits à partir de ceux de l'argent. Dans un premier temps, la configuration finale de la simulation contenant un Ag^+ dans l'eau pure a été prise comme configuration initiale de la simulation de Au^+ dans l'eau pure (Ag^+ étant substitué par Au^+). Ensuite, la configuration finale de cette nouvelle simulation est à son tour devenue la configuration de départ pour les complexes soufrés, les atomes d'oxygène des molécules d'eau étant remplacés par des atomes de soufre pour former les ions hydrosulfure ou le sulfure d'hydrogène. C'est pourquoi ce sont les seuls systèmes ne contenant pas 128 molécules d'eau.

La température ciblée dans ces calculs est de 650 K, ce qui est très proche de celle du point critique ($T = 647$ K). En revanche les densités étudiées sont elles assez éloignées.

Trois dynamiques particulières ont été produites. Deux à conditions ambiantes dans le cadre de notre collaboration avec les équipes d'expérimentateurs, sur la solvatation de l'argent, qui disposaient de données à ces température et pression. Elles fournissent des informations intéressantes sur la spéciation de celui-ci en fonction de la température, raison pour laquelle elles sont également présentées ici. Une autre simulation sur un système très concentré en conditions supercritiques a également été faite pour essayer de reproduire les conditions expérimentales et de ne pas se limiter à l'étude de complexe isolé.

Pour plus de lisibilité, l'ensemble des paramètres de chaque simulation, ainsi que le nom de chacune d'entre elles, sont regroupés dans la Table 4.1.

Nom	Composition du système	T (K)	ρ (g cm^{-3})	a (\AA)	Durée (ps)
Ag-1	Ag^+	323	0,99	15,6244	52
Ag-2	AgCl_4^{3-} + Na^+	323	1,05	15,7267	103
Ag-3	Ag^+	650	0,61	18,4278	49
Ag-4	AgCl_2^- + Na^+	650	0,67	18,0292	47
Ag-5	AgCl_3^{2-} + Na^+	650	0,72	17,7076	17
Ag-6	AgCl_3^{2-} + 2 Na^+	650	0,72	17,7608	51
Ag-7	AgCl_4^{3-} + Na^+	650	0,72	17,7895	15
Ag-8	AgCl_3^{2-} +13 Na^+ + 11 Cl^-	650	0,91	17,7951	55
Au-1	Au^+	650	0,73	18,4278	51
Au-2	$\text{Au}(\text{HS})(\text{H}_2\text{S})$	650	0,74	18,4278	53
Au-3	$\text{Au}(\text{HS})(\text{H}_2\text{S})$	650	0,74	18,4278	52
Au-4	$\text{Au}(\text{HS})_2^-$	650	0,74	18,4278	50

Table 4.1 – Résumé des paramètres utilisés pour simuler les différents systèmes : nom de la simulation, composition du système, température ciblée (T), densité équivalente du système pour de l'eau légère (ρ), paramètre de maille de la boîte de simulation (a) et durée de la trajectoire.

4.3 Solvation de l'argent en présence d'ions chlorure

Dans cette partie seront présentés les résultats obtenus dans le cas des systèmes de l'argent. Ceux-ci seront ensuite discutés et interprétés dans la partie 4.3.5.

4.3.1 Identification et stabilité des complexes

L'identification des complexes a été réalisée par l'analyse visuelle des trajectoires ainsi que de l'évolution des distances Ag-Cl et Ag-O. En dépit de fluctuations importantes au cours de la trajectoire, il a été possible dans la plupart des simulations d'identifier des intervalles de temps (de l'ordre de quelques ps) pendant lesquels les distances Ag-Cl (et/ou Ag-O) fluctuent autour d'une même valeur moyenne. Ces dispositions stables autour de l'ion argent sont en nombre limité et correspondent à ce que nous appelons des complexes. Cette analyse, effectuée sur l'ensemble des dynamiques, nous a permis d'identifier cinq de ces complexes chlorés : $\text{AgCl}(\text{H}_2\text{O})$, AgCl_2^- , AgCl_3^{2-} , $\text{AgCl}_3^{2-}(\text{H}_2\text{O})$ et AgCl_4^{3-} . De plus, il nous a été possible d'étudier qualitativement leur proportion respective lorsque différents complexes étaient présents durant la même simulation.

La Figure 4.1 présente les données obtenues pour les simulations Ag-2, Ag-4 et Ag-8 où tous les complexes identifiés sont représentés. Pour chacun de ces trois systèmes, les différentes périodes d'existence des complexes sont délimitées sur les graphes montrant l'évolution des distances Ag-Cl (panneaux à gauche) et leur poids respectifs sur l'ensemble de la trajectoire sont représentés dans un histogramme (panneaux à droite). L'identification des complexes peut devenir difficile lorsque le nombre de chlorures devient élevé comme le montre la Figure 4.1e. Par conséquent, les géométries transitoires ne pouvant être attribuées à aucun complexe ont été regroupées, dans nos histogrammes, sous l'appellation « transitoire ».

La Table 4.2 résume les contributions respectives de tous les complexes pour toutes nos simulations. La molalité théorique présentée dans cette table est uniquement donnée pour évaluer l'influence de la concentration. Elle n'est pas directement comparable à la molalité expérimentale car il n'y a pas de réservoir d'ions chlorures en équilibre avec notre système. Par conséquent nos molalités théoriques sont toujours surévaluées.

Dans le cas des simulations de l'argent dans l'eau pure, les échanges entre première et deuxième couche de solvation sont trop rapides pour pouvoir définir des complexes et réaliser des histogrammes de leur stabilité. Néanmoins, la visualisation directe des trajectoires Ag-1 et Ag-3 nous a permis d'identifier des complexes instantanés de l'argent hydraté avec 4, 5 ou 6 molécules d'eau pour des conditions ambiantes et supercritiques (cf. Figure 4.4e).

La Table 4.2 révèle de précieuses informations sur la spéciation de l'argent en fonction de la température et de la molalité en ions chlorures. Les complexes $\text{Ag}(\text{H}_2\text{O})_n^+$ ne sont observés qu'en absence de chlorure. $\text{AgCl}(\text{H}_2\text{O})$ n'est quant à lui présent que pour la concentration en

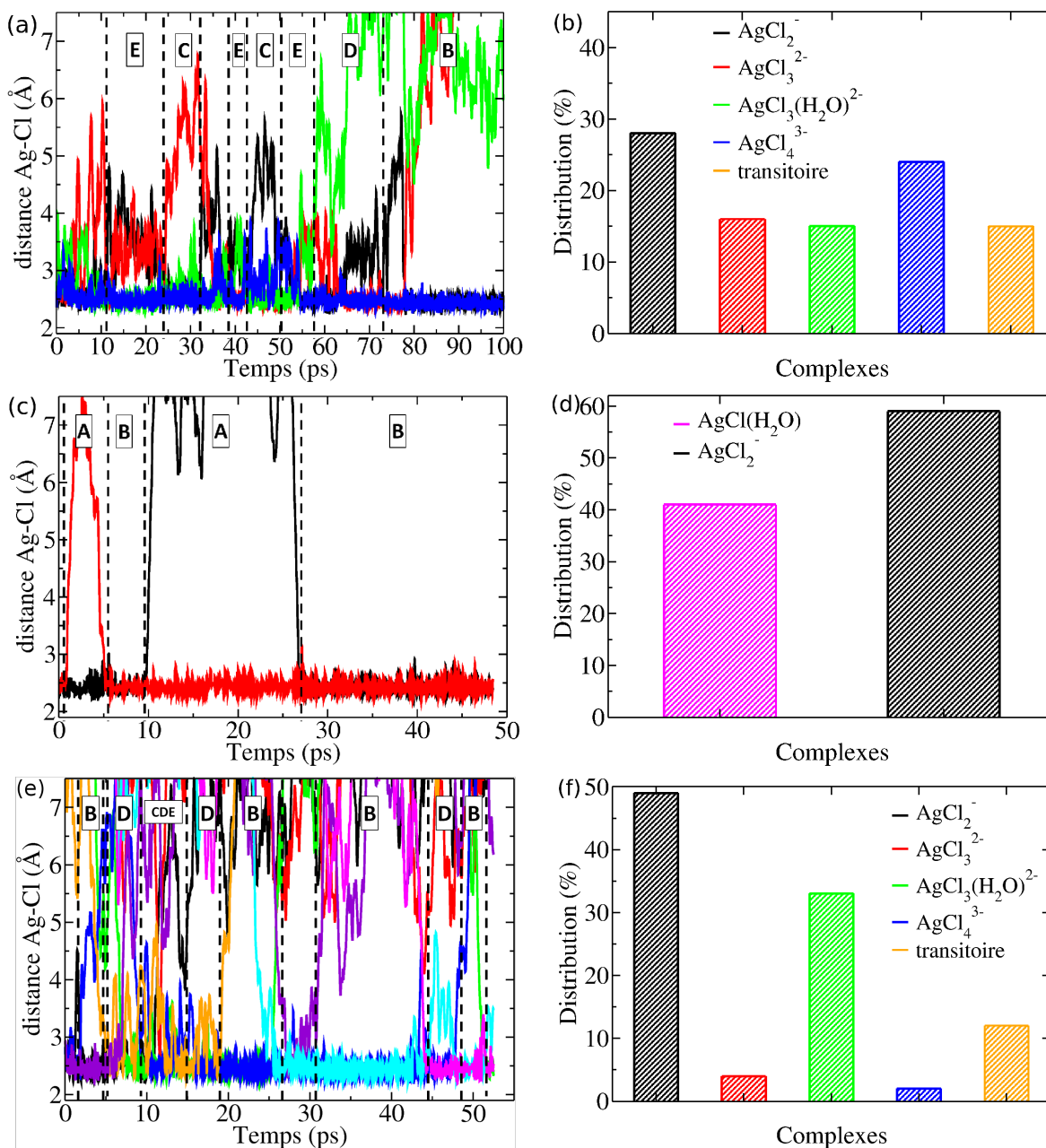


Figure 4.1 – Identification des complexes chlorés de l'argent (A : $\text{AgCl}(\text{H}_2\text{O})$, B : AgCl_2^- , C : AgCl_3^{2-} , D : $\text{AgCl}_3(\text{H}_2\text{O})^{2-}$, E : AgCl_4^{3-}) : (a) Évolution des distances Ag-Cl au cours de la trajectoire pour la simulation Ag-2. (b) Proportion relative des différents complexes identifiés dans la simulation Ag-2. (c) Évolution des distances Ag-Cl au cours de la trajectoire pour la simulation Ag-4. (d) Proportion relative des différents complexes identifiés dans la simulation Ag-4. (e) Évolution des distances Ag-Cl au cours de la trajectoire pour la simulation Ag-8. (f) Proportion relative des différents complexes identifiés dans la simulation Ag-8. La barre nommée « transitoire » sur les histogrammes correspond aux géométries transitoires non attribuées à un complexe en particulier.

Nom	m_{Cl^-}	$\text{Ag}(\text{H}_2\text{O})_n^+$	$\text{AgCl}(\text{H}_2\text{O})$	AgCl_2^-	AgCl_3^{2-}	$\text{AgCl}_3(\text{H}_2\text{O})^{2-}$	AgCl_4^{3-}	transitoire
Ag-1	0	100 %	-	-	-	-	-	-
Ag-2	1,74	0 %	0 %	28 %	16 %	15 %	24 %	17 %
Ag-3	0	100 %	-	-	-	-	-	-
Ag-4	0,87	0 %	41 %	59 %	-	-	-	0 %
Ag-5	1,30	0 %	0 %	100 %	0 %	0 %	-	0 %
Ag-6	1,30	0 %	0 %	100 %	0 %	0 %	-	0 %
Ag-7	1,74	0 %	0 %	100 %	0 %	0 %	0 %	0 %
Ag-8	6,08	0 %	0 %	49 %	4 %	33 %	2 %	12 %

Table 4.2 – Proportion relative des différents complexes chlorés de l'argent en fonction de la molalité d'ions chlorures (m_{Cl^-}) en mol/kg $_{\text{H}_2\text{O}}$. Les données en gras correspondent aux contributions jugées non négligeables. Les tirets indiquent les complexes ne pouvant se former étant donné le nombre de chlorures dans la boîte de simulation.

Cl^- explorée la plus basse avec un poids de 41 % contre 59 % pour l'autre complexe présent dans la même trajectoire (cf. Figures 4.1c et 4.1d).

Le complexe AgCl_2^- est toujours présent quelque soit la concentration en ions chlorures à des conditions ambiantes comme supercritiques. Son poids n'est jamais négligeable et représente même 100 % des complexes présents dans certaines simulations. Lorsque le système contient plus de deux Cl^- , un échange entre un ion libre et un ion lié à l'argent peut être observé.

Les complexes AgCl_3^{2-} , $\text{AgCl}_3^{2-}(\text{H}_2\text{O})$ et AgCl_4^{3-} ont été identifiés pour des conditions ambiantes et supercritiques. Ces trois complexes sont présents dans une proportion comparable à celle de AgCl_2^- pour une concentration modérée en Cl^- à conditions ambiantes (autour de 15-20 %), En revanche, ils ne sont observés en conditions supercritiques qu'à très haute concentration, la proportion en AgCl_3^{2-} et AgCl_4^{3-} restant négligeable malgré tout.

4.3.2 Localisation de l'ion sodium Na^+

Les ions Ag^+ et Cl^- ne sont pas les seuls ions présents dans nos boîtes de simulation, il y a également des ions Na^+ . Il sont également présents dans les fluides hydrothermaux et il est intéressant d'étudier leur interaction avec les complexes chlorés de l'argent formés au cours de nos simulations. Pour ce faire nous avons suivi les distances Ag-Na au cours de la trajectoire comme nous l'avons fait précédemment dans le cas des chlorures pour identifier les différents complexes.

Les résultats obtenus pour toutes les simulations ne sont pas tous présentés ici mais ils peuvent être résumés comme suit. Quelque soient les systèmes, les ions Na^+ sont très mobiles et ne se contentent pas de rester au voisinage du complexe chloré comme le montrent les Figures 4.2a

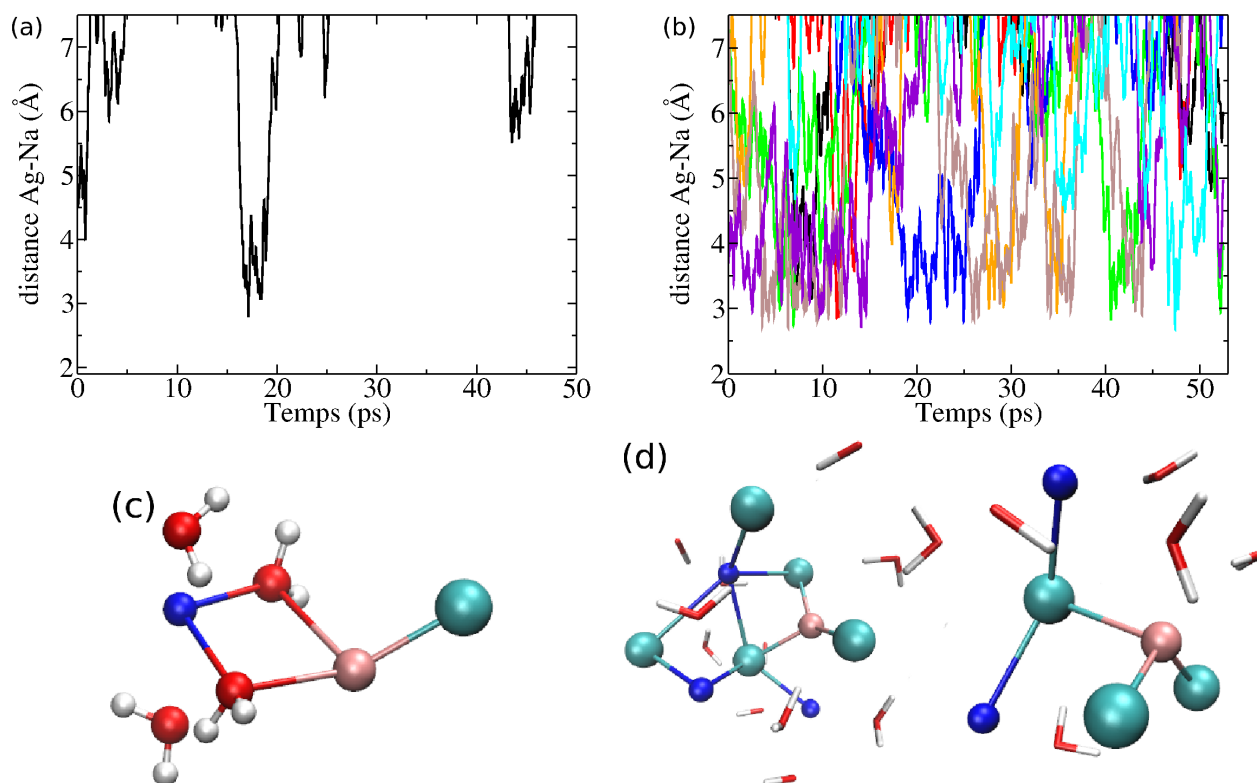


Figure 4.2 – Localisation de l'ion sodium Na^+ au cours de la dynamique : (a) Évolution des distances Ag-Na au cours de la trajectoire pour la simulation Ag-4. (b) Évolution des distances Ag-Na au cours de la trajectoire pour la simulation Ag-8. (c) Image d'un complexe $\text{Na}^+(\text{H}_2\text{O})_2\text{AgCl}$ formé au cours de la simulation Ag-4. (d) Images de deux complexes contenant au moins un ion Na^+ formés au cours de la simulation Ag-8. N.B. : Les atomes de sodium sont en bleu foncé, ceux d'argent en rose, ceux de chlore en turquoise, ceux d'oxygène en rouge et ceux d'hydrogène en blanc.

et 4.2b.

A concentration en ions chlorures faible ou modérée, des entités impliquant l'ion Ag^+ ou les Cl^- du complexe sont susceptibles de se former (cf. Figure 4.2c) mais leur temps de vie est court (3-4 ps). Pour notre système le plus concentré en conditions supercritiques, le nombre d'ions Na^+ est important (13), si bien que de nombreux complexes impliquant des ions sodium se forment au cours de la dynamique comme montré Figure 4.2d. Des paires Na-Cl se forment également dans la boîte de simulation ce qui peut être le signe que la saturation en ions est proche. Toutefois les complexes et paires en question se dissocient assez rapidement.

4.3.3 Géométries des complexes : une première couche de solvataion compliquée

Les géométries moyennes des complexes, montrées Figure 4.3, sont déduites de l'analyse des fonctions de distribution spatiale (radiale et angulaire). Cette analyse présentée, dans cette section, sera menée par nombre croissant d'ions chlorures (de 0 à 4) complexant l'argent.

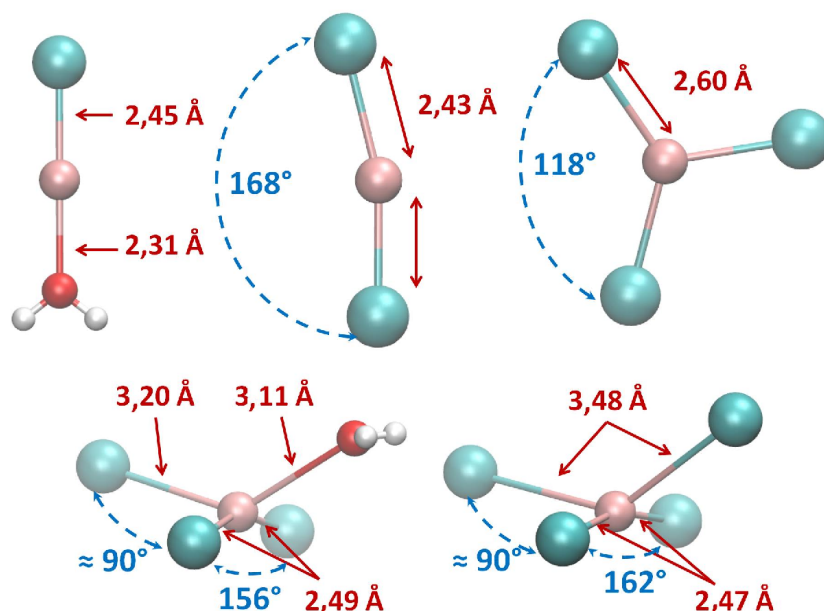


Figure 4.3 – Géométrie moyenne des complexes $\text{AgCl}_n^{(n-1)-}$ ($n = 2-4$). A l'exception du complexe $\text{AgCl}(\text{H}_2\text{O})$, les valeurs données sont celles obtenues pour des conditions ambiantes. N.B. : Les atomes de sodium sont en bleu foncé, ceux d'argent en rose, ceux de chlore en turquoise, ceux d'oxygène en rouge et ceux d'hydrogène en blanc.

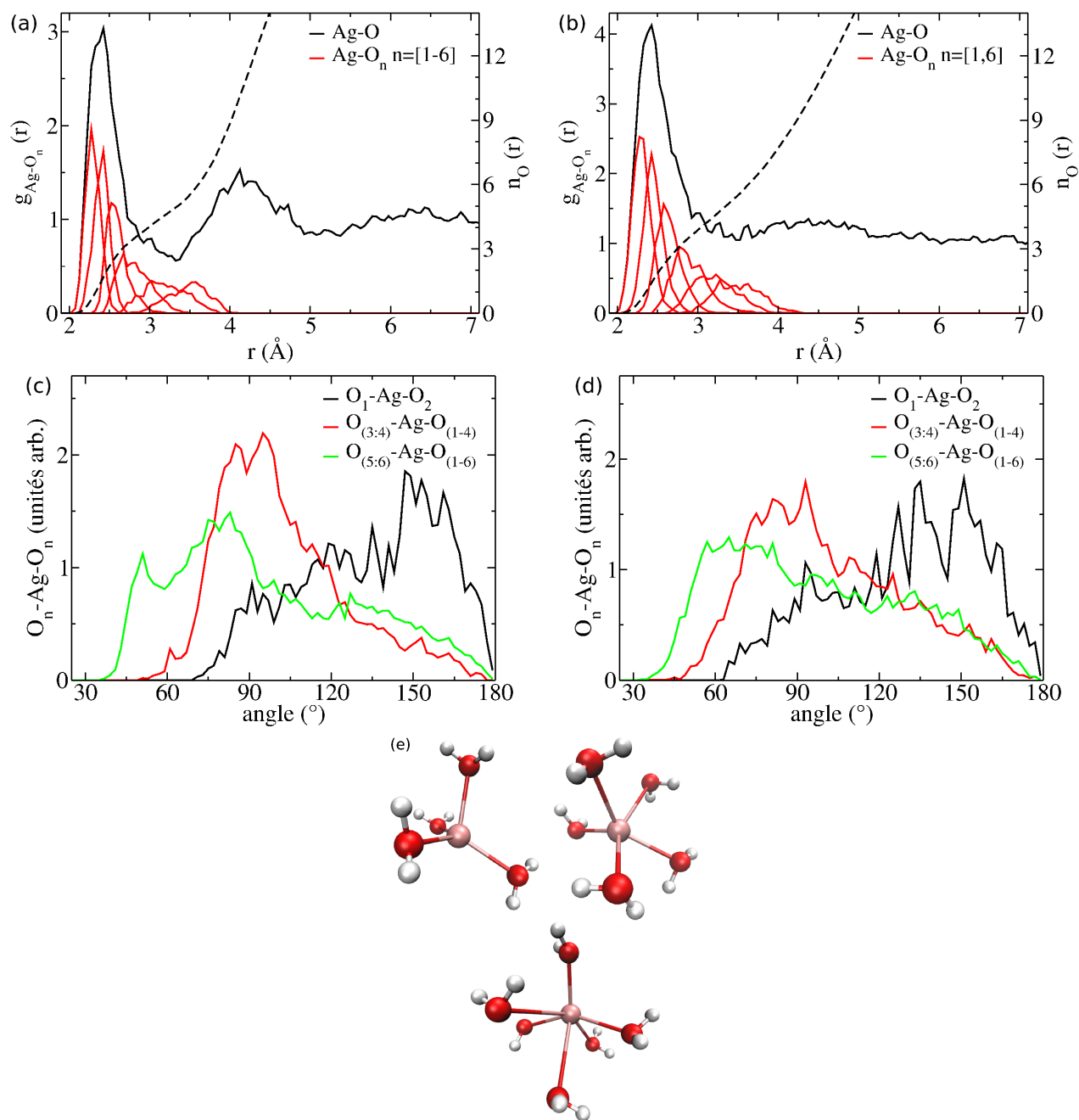


Figure 4.4 – Structure de Ag^+ dans l'eau pure : Fonction de distribution radiale partielle Ag-O ($g_{\text{Ag-O}}$) et fonctions de distribution radiale Ag-O de chaque voisin ($g_{\text{Ag-O}_i}$) pour des conditions ambiantes (a) et supercritiques (b). Fonctions de distribution angulaire moyennes de l'angle impliquant les deux premiers voisins ($\text{O}_1\text{-Ag-O}_2$), des angles formés avec les troisième et quatrième voisins avec l'ensemble des quatre premiers voisins ($\text{O}_{(3,4)\text{-Ag-O}_{(1-4)}}$) et enfin des angles formés avec les cinquième et sixième voisins avec l'ensemble des six premiers voisins ($\text{O}_{(5,6)\text{-Ag-O}_{(1-6)}}$) pour des conditions ambiantes (c) et supercritiques (d). (e) Images des complexes $\text{Ag}(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n = 4-6$) prises au cours de la trajectoire. N.B. : Les atomes d'argent sont en rose, ceux d'oxygène en rouge et ceux d'hydrogène en blanc.

Ag(H₂O)_n⁺

Pour des conditions ambiantes, le premier pic de la fonction de distribution radiale Ag-O ($g_{\text{Ag-O}}$), montrée Figure 4.4a, s'étend de 2,0 à 3,35 Å pour un nombre moyen de molécules d'eau de 5 ($n_{\text{O}}(3,35 \text{ \AA}) = 5,0$). Toutefois la fonction de distribution radiale du sixième voisin ($g_{\text{Ag-O}_6}$) contribue à la première couche d'hydratation, ce qui est cohérent avec l'observation de complexes instantanés de l'argent avec six molécules d'eau.

Pour des conditions supercritiques, la fonction $g_{\text{Ag-O}}$ ne présente pas de minimum bien défini (cf. Figure 4.4b). La fonction $g_{\text{Ag-O}_6}$ semble toujours contribuer à la première couche de solvation comme l'observation de complexes à quatre, cinq ou six molécules d'eau le confirme.

Les fonctions de distributions angulaires $\text{O}_i\text{-Ag-O}_j$ sont présentées pour des conditions ambiantes Figure 4.4c et pour des conditions supercritiques Figure 4.4d. Après observation préalable elles ont été regroupées en trois groupes.

Premièrement, la distribution $\text{O}_1\text{-Ag-O}_2$ est asymétrique avec une valeur moyenne de 134° (respectivement 129°) pour un maximum obtenu pour un angle de 147° (respectivement 140°) à conditions ambiantes (respectivement supercritiques). Deuxièmement, les distributions impliquant les troisième et quatrième voisins, moyennées dans la distribution $\text{O}_{(3,4)\text{-Ag-O}_{(1-4)}}$ sont centrées autour de 90°. Enfin, les distributions impliquant les cinquième et sixième voisins, moyennées dans la distribution $\text{O}_{(5,6)\text{-Ag-O}_{(1-6)}}$, semblent faiblement centrées autour d'un angle de 75-80° et elles suivent la fonction sinus de 130 à 180°. La différence entre les $\text{O}_{(3,4)\text{-Ag-O}_{(1,4)}}$ et les $\text{O}_{(5,6)\text{-Ag-O}_{(1,6)}}$ est moins marquée en conditions supercritiques.

Les images des complexes $\text{Ag}(\text{H}_2\text{O})_n^+$ extraites des trajectoires sont montrées Figure 4.4e.

AgCl(H₂O)

$\text{AgCl}(\text{H}_2\text{O})$ est un complexe quasi-linéaire présentant un angle $\text{Cl}_1\text{-Ag-O}_1$ moyen de 150°, la distribution correspondante étant par ailleurs asymétrique avec un maximum atteint pour un angle de 165° (cf. Figure 4.5b). Les distances moyennes $d_{\text{Ag-Cl}}$ et $d_{\text{Ag-O}_1}$ valent respectivement 2,45 Å and 2,31 Å et les fonctions de distribution radiale Ag-Cl ($g_{\text{Ag-Cl}}$) et Ag-O ($g_{\text{Ag-O}}$), montrées Figures 4.5a et 4.5c ne sont pas nettement séparées contrairement à ce qui pourra être observé pour les autres complexes.

Une seconde molécule d'eau pénètre parfois dans la première couche de solvation comme cela peut être vu, Figure 4.5c, sur la fonction $g_{\text{Ag-O}_2}$. L'angle $\text{O}_1\text{-Ag-O}_2$ alors formé est autour de 90° (cf. Figure 4.5d). Dans tous les cas, cette seconde molécule ne reste pas longtemps et peut être attribuée à un phénomène d'échange.

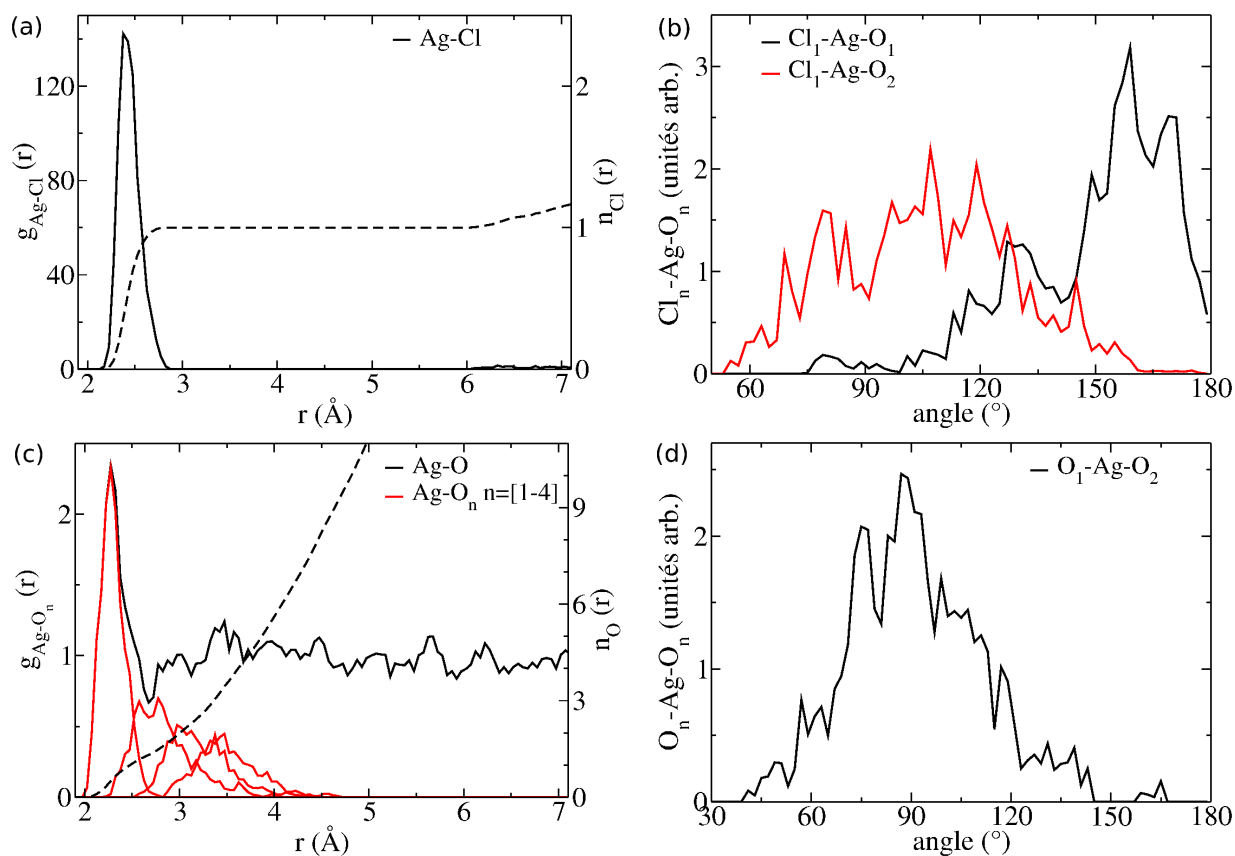


Figure 4.5 – Fonctions de distribution spatiale de AgCl(H₂O) dans l'eau pour des conditions supercritiques : (a) Fonction de distribution radiale partielle Ag-Cl ($g_{\text{Ag-Cl}}$). (b) Fonction de distribution radiale partielle Ag-O ($g_{\text{Ag-O}}$) et fonctions de distribution radiale Ag-O de chaque voisin ($g_{\text{Ag-O}_i}$). (c) Fonctions de distribution angulaire de l'angle formé avec le chlorure et l'oxygène le plus proche ($\text{Cl}_1\text{-Ag-O}_1$) et de l'angle formé avec le chlorure et le deuxième oxygène le plus proche ($\text{Cl}_1\text{-Ag-O}_2$). (d) Fonctions de distribution angulaire de l'angle formé avec les deux oxygènes les plus proches ($\text{O}_1\text{-Ag-O}_2$).

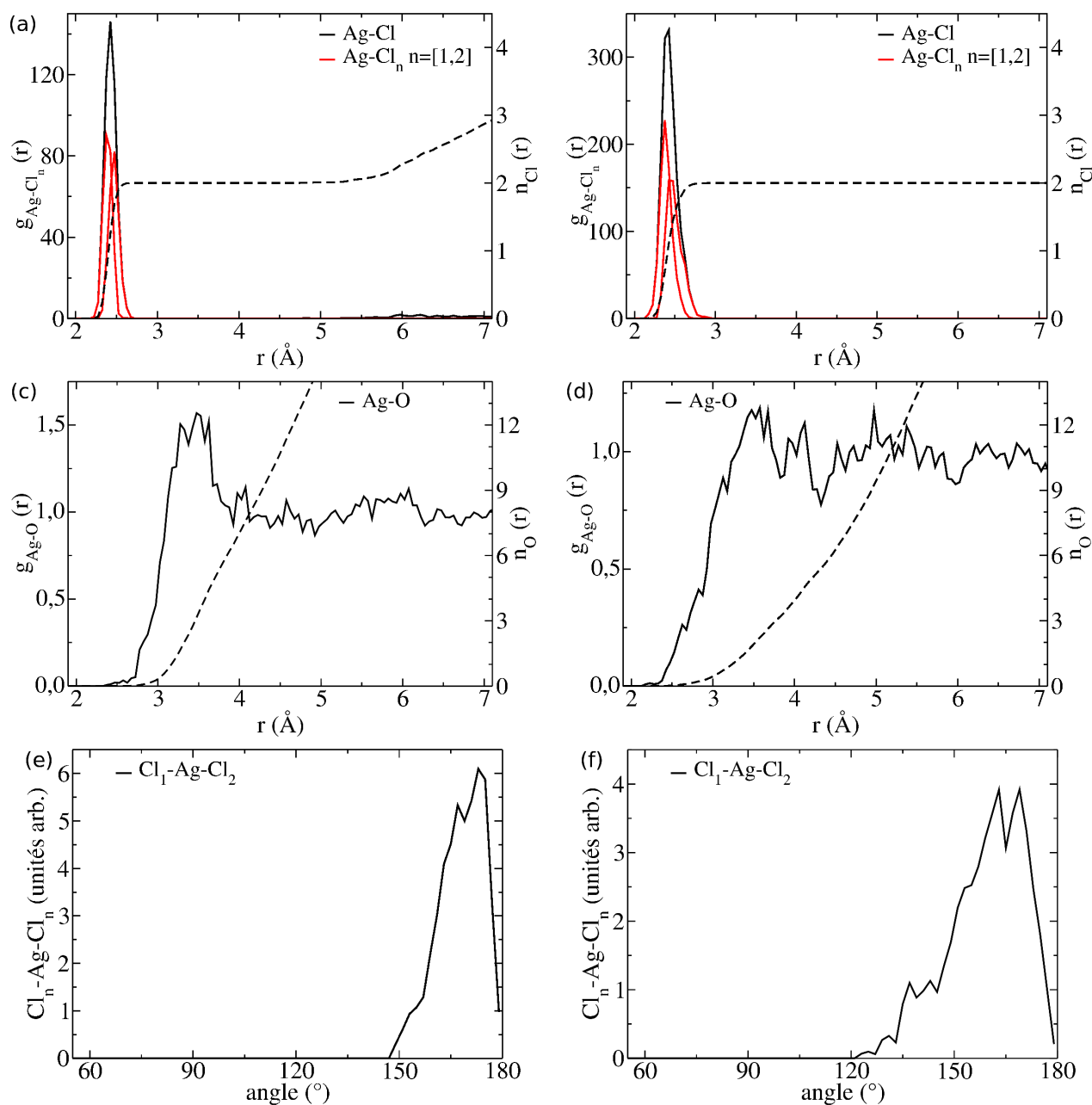


Figure 4.6 – Fonctions de distribution spatiale de AgCl_2^- dans l'eau : Fonction de distribution radiale partielle Ag-Cl ($g_{\text{Ag-Cl}}$) et fonctions de distribution radiale Ag-Cl de chaque voisin ($g_{\text{Ag-Cl}_i}$) pour des conditions ambiantes (a) et supercritiques (b). Fonction de distribution radiale partielle Ag-O ($g_{\text{Ag-O}}$) pour des conditions ambiantes (c) et supercritiques (d). Fonction de distribution angulaire de l'angle formé avec les deux chlorures les plus proches ($\text{Cl}_1\text{-Ag-Cl}_2$) pour des conditions ambiantes (e) et supercritiques (f).

AgCl_2^-

AgCl_2^- est également un complexe linéaire avec un angle Cl-Ag-Cl moyen de 168° à conditions ambiantes et 159° en conditions supercritiques. Comme pour le complexe précédent, les distributions angulaires entre les deux premiers voisins ($\text{Cl}_1\text{-Ag-Cl}_2$) sont asymétriques avec un maximum obtenu pour des angles de 173° et 163° respectivement (cf. Figures 4.6e et 4.6f). La fonction $\text{Cl}_1\text{-Ag-Cl}_2$ est par ailleurs plus étendue en conditions supercritiques ($122^\circ\text{-}180^\circ$ vs $148^\circ\text{-}180^\circ$).

L'analyse des fonctions $g_{\text{Ag-Cl}}$ pour les deux conditions thermodynamiques (cf. Figures 4.6(a) et 4.6(b)) donne une distance moyenne $d_{\text{Ag-Cl}}$ de respectivement 2,43 et 2,45 Å. Ici aussi la distribution obtenue pour des conditions supercritiques est la plus étendue (2,1-2,9 Å vs 2,2-2,7 Å). Les fonctions $g_{\text{Ag-O}}$, montrées Figures 4.6c et 4.6d, sont décalées vers des valeurs plus élevées de r par rapport à celles extraites dans le cas de Ag^+ hydraté ou du complexe $\text{AgCl}(\text{H}_2\text{O})$, et clairement spatialement séparées des fonctions $g_{\text{Ag-Cl}}$.

AgCl_3^{2-}

Le complexe AgCl_3^{2-} forme une pyramide trigonale quasi-plane, très différente des structures précédentes avec une distance Ag-Cl moyenne de 2,60 Å et un angle moyen de 118° . La $g_{\text{Ag-Cl}}$ s'étend de 2,3 à 3,4 Å (cf. Figure 4.7) et la fonction de distribution angulaire moyenne entre les trois chlorures ($\text{Cl}_{(1-3)\text{-Ag-Cl}_{(1-3)}}$) s'étend de 79° à 167° (cf. Figure 4.7). Les fonctions $g_{\text{Ag-O}}$ et $g_{\text{Ag-Cl}}$ sont clairement séparées comme pour AgCl_2^- .

$\text{AgCl}_3^{2-}(\text{H}_2\text{O})$

$\text{AgCl}_3^{2-}(\text{H}_2\text{O})$ possède une géométrie assez particulière. Les fonctions de distribution radiale des plus proches voisins Cl ($g_{\text{Ag-Cl}_i}$) montre la présence de deux types de voisins. Les deux premiers sont situés entre 2,2 et 2,9 Å avec une $d_{\text{Ag-Cl}}$ de 2,49 Å alors que le troisième est localisé entre 2,5 et 4,0 Å avec une $d_{\text{Ag-Cl}}$ de 3,20 Å (cf. Figure 4.8a).

La fonction $g_{\text{Ag-O}}$ et la fonction de distribution radiale du premier voisin oxygène ($g_{\text{Ag-O}_1}$) montrent que la molécule d'eau se situe entre 2,3 et 3,7 Å avec une $d_{\text{Ag-O}_1}$ moyenne de 3,11 Å (cf. Figure 4.8c). Par ailleurs, sa distribution recouvre celle du troisième chlorure.

La distribution angulaire de $\text{Cl}_1\text{-Ag-Cl}_2$ est similaire à celle trouvée dans le cas de AgCl_2^- : toujours asymétrique avec un angle moyen de 162° et un maximum autour de 161° (cf. Figure 4.8b). La distribution moyenne $\text{Cl}_{(1,2)\text{-Ag-Cl}_3}$ est centrée autour d'un angle de 90° tandis que la $\text{Cl}_3\text{-Ag-O}_1$ (non présentée ici) ne montre pas d'angle particulier.

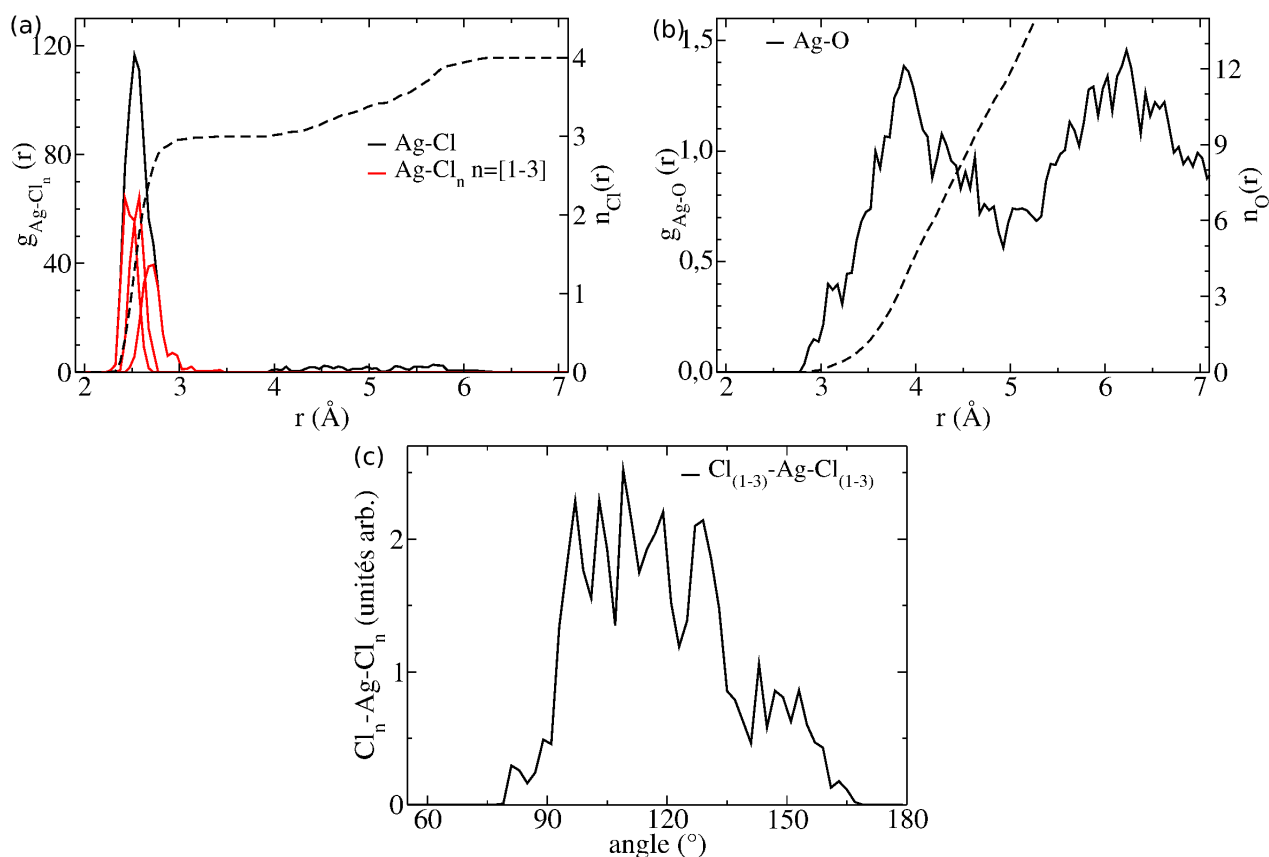


Figure 4.7 – Fonctions de distribution spatiale de AgCl_3^{2-} dans l'eau pour des conditions ambiantes : (a) Fonction de distribution radiale partielle Ag-Cl ($g_{\text{Ag-Cl}}$) et fonctions de distribution radiale Ag-Cl de chaque voisin ($g_{\text{Ag-Cl}_i}$). (b) Fonction de distribution radiale partielle Ag-O ($g_{\text{Ag-O}}$) pour des conditions ambiantes. (c) Fonction de distribution angulaire moyenne des angles formé avec les trois chlorures les plus proches ($\text{Cl}_{1-3}\text{-Ag-Cl}_{1-3}$).

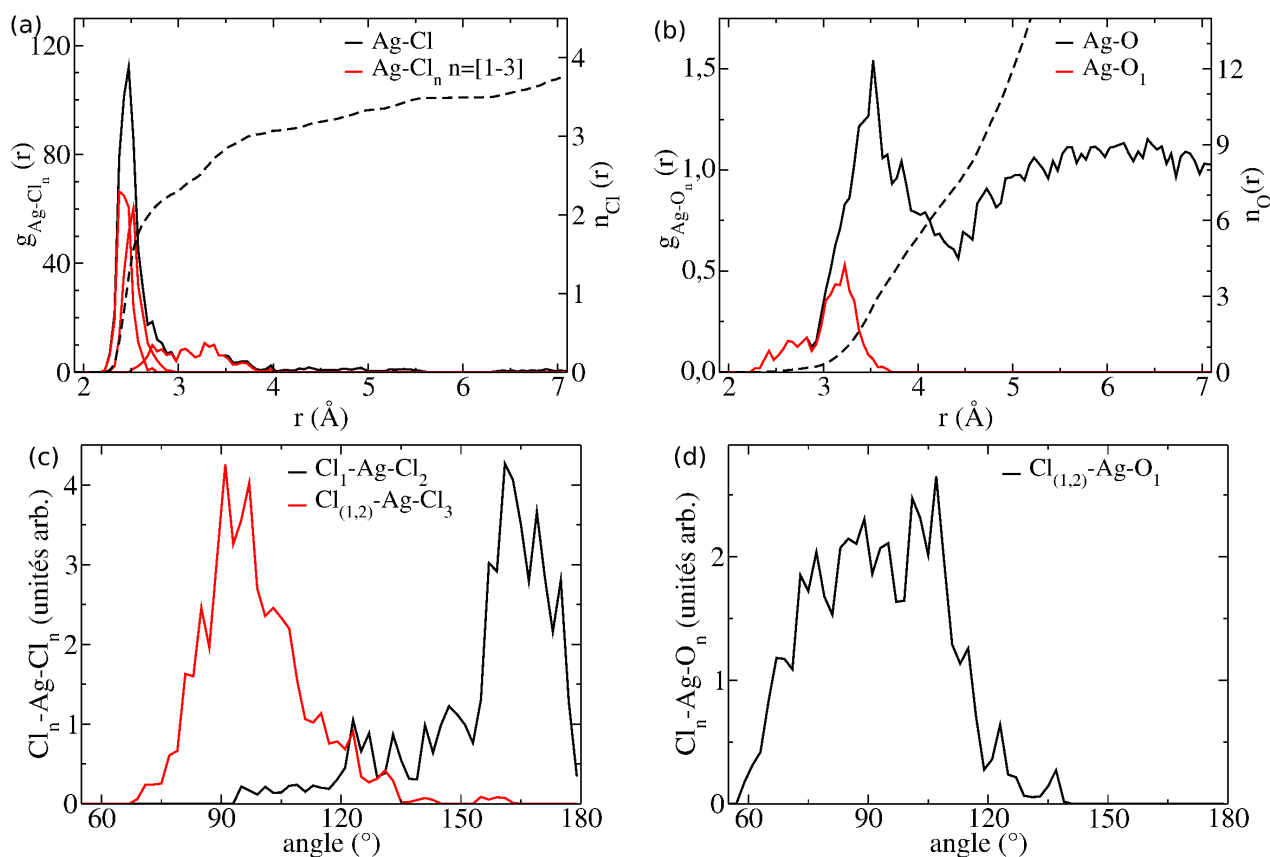


Figure 4.8 – Fonctions de distribution spatiale de $\text{AgCl}_3^{2-}(\text{H}_2\text{O})$ dans l'eau pour des conditions ambiantes : (a) Fonction de distribution radiale partielle Ag-Cl ($g_{\text{Ag-Cl}}$) et fonctions de distribution radiale Ag-Cl de chaque voisin ($g_{\text{Ag-Cl}_i}$). (b) Fonction de distribution radiale partielle Ag-O ($g_{\text{Ag-O}}$) et fonctions de distribution radiale Ag-Cl de chaque voisin ($g_{\text{Ag-O}_i}$). (c) Fonctions de distribution angulaire moyennes de l'angle formé avec les deux chlorures les plus proches ($\text{Cl}_1\text{-Ag-Cl}_2$) et des angles impliquant le troisième chlorure le plus proche avec les deux premiers ($\text{Cl}_3\text{-Ag-Cl}_{(1,2)}$). (d) Fonction de distribution angulaire moyenne des angles impliquant les deux chlorures les plus proches et l'oxygène le plus proche ($\text{Cl}_{(1,2)}\text{-Ag-O}_1$).

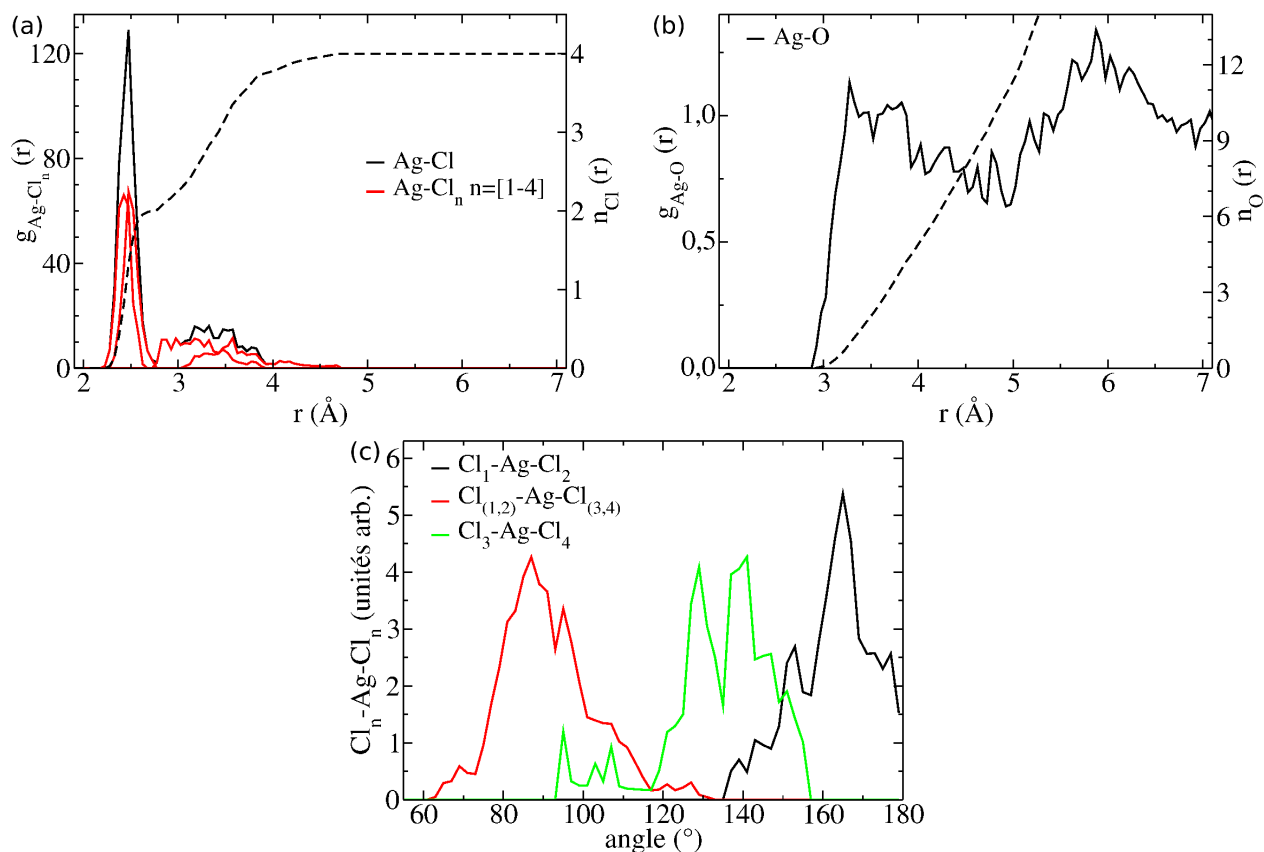


Figure 4.9 – Fonctions de distribution spatiale de AgCl_4^{3-} dans l'eau pour des conditions ambiantes : (a) Fonction de distribution radiale partielle Ag-Cl ($g_{\text{Ag-Cl}}$) et fonctions de distribution radiale Ag-Cl de chaque voisin ($g_{\text{Ag-Cl}_i}$). (b) Fonction de distribution radiale partielle Ag-O ($g_{\text{Ag-O}}$). (c) Fonctions de distribution angulaire moyennes de l'angle formé avec les deux chlorures les plus proches ($\text{Cl}_1\text{-Ag-Cl}_2$), des angles impliquant les troisième et quatrième chlorure les plus proches avec les deux premiers ($\text{Cl}_{3,4}\text{-Ag-Cl}_{(1,2)}$) et de l'angle formé avec les troisième et quatrième chlorures les plus proches ($\text{Cl}_3\text{-Ag-Cl}_4$).

Le complexe AgCl_4^{3-} forme un tétraèdre distordu avec une fois encore deux types de chlorures. Les fonctions $g_{\text{Ag-Cl}_i}$ montrent que les deux premiers chlorures sont localisés entre 2,2 et 2,7 Å pour une $d_{\text{Ag-Cl}}$ de 2,47 Å tandis que les troisième et quatrième ont une distribution plus étendue de 2,8 à 4,6 Å avec une $d_{\text{Ag-Cl}}$ de 3,48 Å plus grande (cf. Figure 4.9a). La fonction $g_{\text{Ag-O}}$, montrée Figure 4.9b, ne devient non nulle qu'à partir d'environ 3 Å. Cela correspond au même domaine de distance que les fonctions $g_{\text{Ag-Cl}_3}$ et $g_{\text{Ag-Cl}_4}$ mais les molécules d'eau correspondantes hydratent les deux premiers chlorures et non pas Ag^+ .

Les $\text{Cl}_i\text{-Ag-Cl}_i$ sont l'objet de la Figure 4.9c. La $\text{Cl}_1\text{-Ag-Cl}_2$ est, une fois encore, similaire à

celle observée pour AgCl_2^- : asymétrique avec un angle moyen de 162° et un maximum obtenu pour 165° . La distribution angulaire moyenne entre les deux plus proches chlorures et les deux plus éloignés ($\text{Cl}_{(1,2)}\text{-Ag-Cl}_{(3,4)}$) s'étend de 63° à 131° mais semble être centrée autour d'un angle de 90° . L'angle $\text{Cl}_3\text{-Ag-Cl}_4$ a quant à lui une valeur moyenne de 133° .

4.3.4 Signaux EXAFS : comparaison avec l'expérience

Les signaux EXAFS issus de nos simulations (MD-EXAFS) ont été calculés à l'aide du code FEFF comme cela est expliqué dans la section 1.3.1 du chapitre 1.

Les résultats obtenus pour l'ion Ag^+ dans l'eau pure sont montrés Figure 4.10a. La comparaison avec le signal expérimental, disponible uniquement à conditions ambiantes, est clairement insatisfaisante (notamment en ce qui concerne l'amplitude des signaux). Ce désaccord sera discuté dans la partie 4.3.5.

La Figure 4.10b présente les signaux MD-EXAFS des différents complexes identifiés. Le signal de AgCl_2^- a été pris comme référence à laquelle comparer les autres signaux car ce complexe est présent dans toutes nos dynamiques contenant des ions chlorures. Son signal a été calculé pour des conditions ambiantes et supercritiques : la différence principale réside en une amplitude plus petite à haute température, une légère variation de fréquence étant aussi perceptible.

Les signaux de AgCl_4^{3-} et $\text{AgCl}_3^{2-}(\text{H}_2\text{O})$ sont très proches de celui de AgCl_2^- , excepté un décalage vers les plus basses valeurs de k et un léger resserrement des oscillations du signal (Δk plus petit).

Ces différences (décalage des oscillations aux basses valeurs de k et variations de la fréquence du signal) sont beaucoup plus marqués pour les complexes $\text{AgCl}(\text{H}_2\text{O})$ ou AgCl_3^{2-} . Les amplitudes des signaux des différents complexes ne sont pas très différentes, à l'exception de celle de $\text{AgCl}(\text{H}_2\text{O})$ qui est nettement réduite.

Dans la Figure 4.10c, nous avons choisi de comparer les signaux MD-EXAFS de nos complexes chlorés avec deux données expérimentales particulières, correspondant respectivement à des conditions de basse et haute concentration en Cl^- à $T = 673 \text{ K}$.

Premièrement, le signal du complexe AgCl_2^- en conditions supercritiques a été comparé à celui obtenu expérimentalement à 673 K pour une solution contenant une molalité en ions chlorure de $0,7 \text{ mol/kg}_{\text{H}_2\text{O}}$. Dans ces conditions (hautes températures, basses concentrations), tous les modèles[198, 199] prédisent que AgCl_2^- est l'espèce largement prédominante. Cela peut sembler en contradiction avec nos résultats précédents obtenus pour une molalité théorique de $0,87 \text{ mol/kg}_{\text{H}_2\text{O}}$ où $\text{AgCl}(\text{H}_2\text{O})$ est présent dans une proportion non négligeable. Toutefois, comme cela a déjà été expliqué, nos molalités théoriques sont toujours surestimées et dans notre

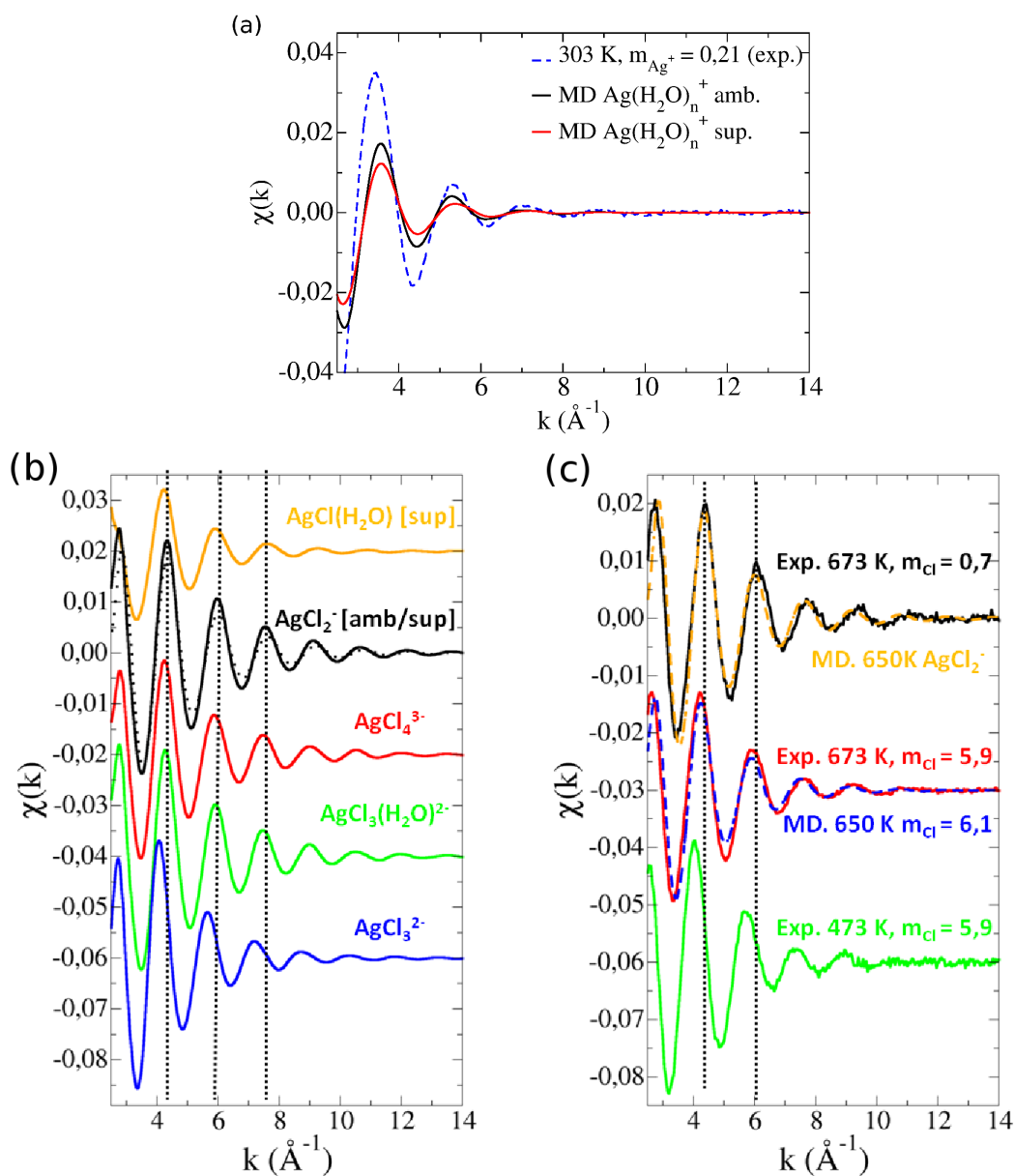


Figure 4.10 – Signaux EXAFS de complexes de l'argent issus de nos simulations (MD-EXAFS) et comparaison avec des signaux expérimentaux : (a) Signaux MD-EXAFS issus de nos simulation pour Ag^+ dans l'eau sans ions chlorures et comparaison avec l'expérience. (b) Signaux MD-EXAFS de chacun des complexes chlorés. (c) Signaux EXAFS expérimentaux et comparaison avec les signaux MD-EXAFS.

simulation effectuée à $m_{\text{Cl}^-} = 1,3 \text{ mol/kg}_{\text{H}_2\text{O}}$, AgCl_2^- est l'unique espèce présente. Quoiqu'il en soit, l'accord entre signal expérimental et calculé est très bon (amplitude et fréquence).

Le seconde comparaison a été faite entre le signal obtenu pour notre système le plus concentré de molalité théorique $m_{\text{Cl}^-} = 6,1 \text{ mol/kg}_{\text{H}_2\text{O}}$ (Ag-8) et un signal expérimental correspondant à une solution de molalité égale à $5,9 \text{ mol/kg}_{\text{H}_2\text{O}}$ à $T = 673 \text{ K}$. Malgré la complexité du système, où de nombreux et rapides échanges ont lieu à proximité de l'ion Ag^+ , les deux signaux sont en très bon accord (cf. Figure 4.10c).

Un troisième signal expérimental ($T = 473 \text{ K}$, $m_{\text{Cl}^-} = 5,9 \text{ mol/kg}_{\text{H}_2\text{O}}$) est présenté Figure 4.10c, correspondant à un régime de haute concentration mais de plus basse température que les précédents. Les évolutions observées seront discutées à l'aide des signaux théoriques dans la partie 4.3.5.

4.3.5 Discussion

Nous discuterons d'abord le cas de Ag^+ dans l'eau pure.

A conditions ambiantes, le nombre moyen de molécules dans la première couche de solvation trouvé, $n_{\text{O}}(r) = 5$, se situe entre ceux obtenus par la DFT *ab initio*[188, 189, 213] ($n_{\text{O}}(r) \simeq 4$) et ceux obtenus par des calculs mixtes quantique/classique ou de dynamique moléculaire classique[188, 190, 191] ($n_{\text{O}}(r) \simeq 6$). Cela semble valider les résultats classiques par rapport aux résultats DFT *ab initio* et l'hypothèse, proposée par Fulton *et al.*[188], que cette différence entre les deux serait due à la non-prise en compte des forces de dispersion. Toutefois notre signal MD-EXAFS est éloigné du signal expérimental correspondant, signe que la correction de Grimme DFT-D3 n'est pas encore suffisante pour décrire correctement la couche d'hydratation d' Ag^+ dans l'eau pure.

Notre nombre moyen de molécules ne signifie pas que l'argent est toujours complexé par cinq molécules d'eau mais plutôt par un mélange de complexes à quatre, cinq et six molécules. Ces molécules ne sont pas toutes équivalentes : les deux plus proches sont plus localisées autour de l'argent comme cela est montré par les distributions angulaires $\text{O}_i\text{-Ag-O}_j$ (cf. Figures 4.4c et 4.4d). Ces complexes sont donc constitués par (2+2), (2+3) ou (2+4) molécules d'eau comme décrit par Armunanto *et al.* [190].

Pour des conditions supercritiques, notre fonction g_{AgO} ne présente pas de minimum clair permettant de définir clairement une première couche de solvation et un nombre moyen de molécules d'eau dans celle-ci (cf. Figure 4.4b). Ce résultat contraste avec les récents travaux de Liu *et al.*[189] où un minimum est toujours observé à 573 ou 750 K. Quoiqu'il en soit, nous observons au cours de notre dynamique les mêmes complexes en conditions ambiantes.

Pour les deux conditions thermodynamiques étudiées ici, les échanges de molécules d'eau

sont rapides et la structure au voisinage de Ag^+ n'est pas clairement définie.

Nos calculs nous ont fournis des informations intéressantes sur la spéciation de l'argent en présence de chlorures.

Le complexe AgCl_2^- a été observé pour toutes les conditions de température et de concentration explorées ici, ce qui est cohérent avec les études récentes ou plus anciennes existantes[189, 194]. En conditions ambiantes, trois autres complexes stables ont été identifiés : AgCl_3^{2-} , $\text{AgCl}_3^-(\text{H}_2\text{O})$ et AgCl_4^{3-} . Si le complexe trigonal AgCl_3^{2-} était déjà connu à basse température[189], AgCl_4^{3-} était jusqu'à présent considéré comme instable et $\text{AgCl}_3^-(\text{H}_2\text{O})$ comme un complexe à temps de vie très court.

Or, si à plus haute température le complexe AgCl_4^{3-} est instable, $\text{AgCl}_3^-(\text{H}_2\text{O})$ est toujours présent à concentration élevée et en proportion supérieure à celle du complexe trigonal AgCl_3^{2-} . $\text{AgCl}(\text{H}_2\text{O})$ n'est observé que pour la concentration en chlorure la plus faible ce qui confirme de précédents résultats expérimentaux[194]. Nous n'avons étudié cette concentration que pour des conditions supercritiques et il n'est donc pas possible de conclure quant à la stabilité de ce complexe en fonction de la température.

La structure linéaire de AgCl_2^- est peu impactée par la température ce qui explique la similarité des signaux EXAFS obtenus Figure 4.10b.

Les signaux MD-EXAFS de $\text{AgCl}_3^-(\text{H}_2\text{O})$ et AgCl_4^{3-} sont très proches de celui de AgCl_2^- , excepté un léger décalage en fréquence, ce qui peut rendre difficile la détection de leurs contributions dans les signaux expérimentaux. Ceci s'explique par la structure linéaire, très proche de celle de AgCl_2^- , formée par les deux plus proches chlorures, et par la sensibilité de l'EXAFS au voisinage immédiat de l'atome absorbeur. Le léger décalage de fréquence observé, plus prononcé pour $\text{AgCl}_3^-(\text{H}_2\text{O})$ que pour AgCl_4^{3-} peut être relié aux différentes distances Ag-Cl (2,43 Å pour AgCl_2^- vs 2,47 Å pour AgCl_4^{3-} et 2,49 Å pour $\text{AgCl}_3^-(\text{H}_2\text{O})$).

Pour les mêmes raisons, le signal MD-EXAFS du complexe trigonal AgCl_3^{2-} , avec une distance moyenne d_{AgCl} de 2,60 Å et une structure non linéaire, présente un décalage en fréquence beaucoup plus marqué. Dans le cas de $\text{AgCl}(\text{H}_2\text{O})$, dont le signal présente lui aussi un décalage accompagné par ailleurs d'une baisse d'amplitude, le même raisonnement n'est pas applicable car l'espèce d'un des atomes rétro-diffuseurs change.

Les distances moyennes issues de nos calculs sont supérieures d'environ 10 % à celles trouvées par Liu *et al.*[189]. Ainsi dans le cas de AgCl_2^- , leur distance Ag-Cl moyenne, quelque soient les conditions, se situe autour de 2,2 Å. Cette différence peut être attribuée au plus grand nombre de molécules d'eau dans nos systèmes et à la correction des forces de dispersion. Dans tous les cas, le bon accord entre expérience et simulation dans le cas du signal EXAFS de AgCl_2^- nous laisse à penser que nos valeurs sont correctes.

Ce bon accord nous permet également d'utiliser nos résultats afin d'interpréter les signaux EXAFS expérimentaux présentés Figure 4.10c. Le décalage observé lorsque la concentration en ions chlorure augmente ou lorsque la température diminue est attribué à la proportion grandissante de AgCl_3^{2-} et AgCl_4^{3-} . Ceci est notamment confirmé par la bonne adéquation entre les deux signaux (expérimental et théorique) pour le système à concentration et température élevée.

4.4 Solvation de l'or en présence d'ions hydrosulfure

Dans cette section les résultats obtenus pour Au^+ seront présentés avant d'être ensuite discutés. L'étude sur les complexes de l'or en présence d'ions sulfures est plus concise que celle présentée dans le cas de l'argent pour deux principales raisons : d'abord les résultats expérimentaux de nos collaborateurs avaient déjà fait l'objet d'une publication[71], ensuite il existait déjà une étude de dynamique *ab initio* sur ces systèmes[207]. Toutefois les simulations effectuées dans cette dernière présentaient des limitations comme déjà évoqué et il nous semblait indispensable de procéder à nos propres dynamiques ne serait-ce que comme point de comparaison avant de passer à des systèmes plus complexes dans le chapitre 5 suivant.

4.4.1 Identification des complexes

Tout comme pour les complexes chlorés de l'argent, en plus de l'examen visuel de la trajectoire, nous nous sommes particulièrement intéressés à l'évolution de la distance entre l'ion d'intérêt et le ou les atomes ligands (distance Au-S ou Au-O ici) afin d'identifier les différents complexes.

Contrairement au cas précédent, aucun échange n'a été observé entre les ions ou molécules formant la première couche de solvation et le reste du système une fois le temps d'équilibration (10 ps) passé. Par conséquent, le complexe initial est le plus souvent le même que le complexe final, comme cela est montré Table 4.3, même si sa géométrie peut fluctuer légèrement au cours de la dynamique.

La seule simulation dans laquelle le complexe final est différent du complexe initial est la simulation Au-2 où le complexe $\text{Au}(\text{HS})(\text{H}_2\text{S})$ se dissocie dès le début de la dynamique pour former un complexe $\text{Au}(\text{HS})(\text{H}_2\text{O})$ et un H_2S libre comme cela est montré Figure 4.11a. Afin de vérifier que cette dissociation soudaine ne venait pas du choix de notre complexe initial, c'est-à-dire la configuration finale de Au-1 où les oxygènes de $\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_2^+$ ont été remplacés par des soufres, une autre dynamique (Au-3) a été lancée, le complexe initial étant extrait de la configuration finale de Au-2 où l'oxygène de $\text{Au}(\text{HS})(\text{H}_2\text{O})$ est remplacé par un soufre.

Nom	Complexe de départ	Complexe de fin
Au-1	$\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_2^+$	$\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_2^+$
Au-2	$\text{Au}(\text{HS})(\text{H}_2\text{S})$	$\text{Au}(\text{HS})(\text{H}_2\text{O})$
Au-3	$\text{Au}(\text{HS})(\text{H}_2\text{S})$	$\text{Au}(\text{HS})(\text{H}_2\text{S})$
Au-4	$\text{Au}(\text{HS})_2^-$	$\text{Au}(\text{HS})_2^-$

Table 4.3 – Complexe de départ et complexe de fin pour les différentes simulations contenant l'ion Au^+ .

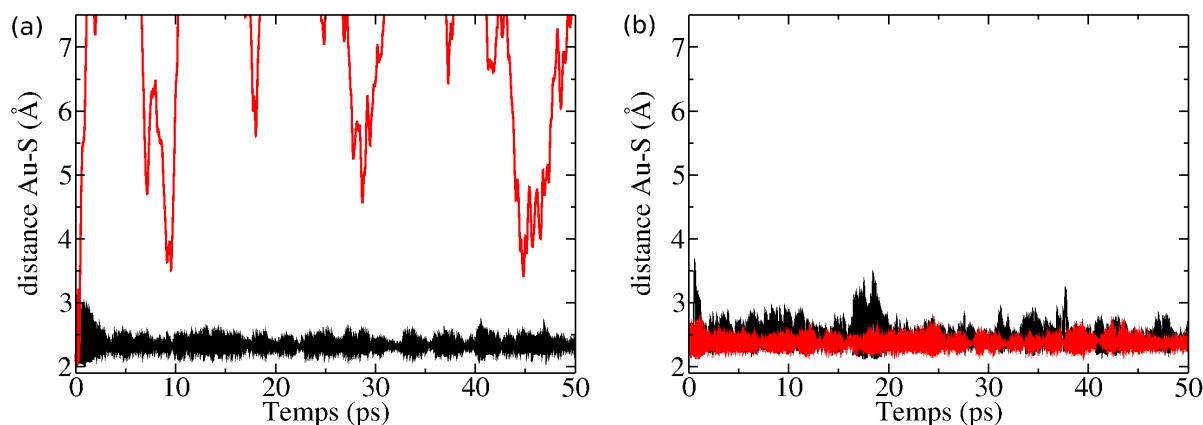


Figure 4.11 – Identification des complexes soufrés de l'or : (a) Évolution des distances Au-S au cours de la trajectoire pour la simulation Au-2. (b) Évolution des distances Au-S au cours de la trajectoire pour la simulation Au-3.

Dans ce cas-ci le complexe $\text{Au}(\text{HS})(\text{H}_2\text{S})$ initial ne se dissocie alors pas (cf. Figure 4.11b). Le complexe $\text{Au}(\text{HS})_2^-$ de la simulation Au-4, issu pourtant de la même configuration que le complexe $\text{Au}(\text{HS})(\text{H}_2\text{S})$ de la simulation Au-2, ne se dissocie pas non plus.

Cette sensibilité aux conditions initiales et le fait qu'aucun échange n'est observé au cours de nos trajectoires rend toute estimation sur la stabilité relative des complexes impossible contrairement à ce qui avait été fait dans le cas de l'argent. Quoiqu'il en soit quatre complexes ont tout de même pu être étudiés : $\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_2^+$, $\text{Au}(\text{HS})(\text{H}_2\text{O})$, $\text{Au}(\text{HS})(\text{H}_2\text{S})$ et $\text{Au}(\text{HS})_2^-$.

4.4.2 Géométries des complexes : une structure très linéaire

$\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_2^+$

Le complexe $\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_2^+$ a été étudié même si il n'est pas observé expérimentalement pour nos conditions.

Il s'agit d'un complexe linéaire avec un angle O-Au-O ayant une valeur moyenne de 168° mais dont la distribution asymétrique atteint son maximum pour un angle de 172° (cf. Figure 4.12b).

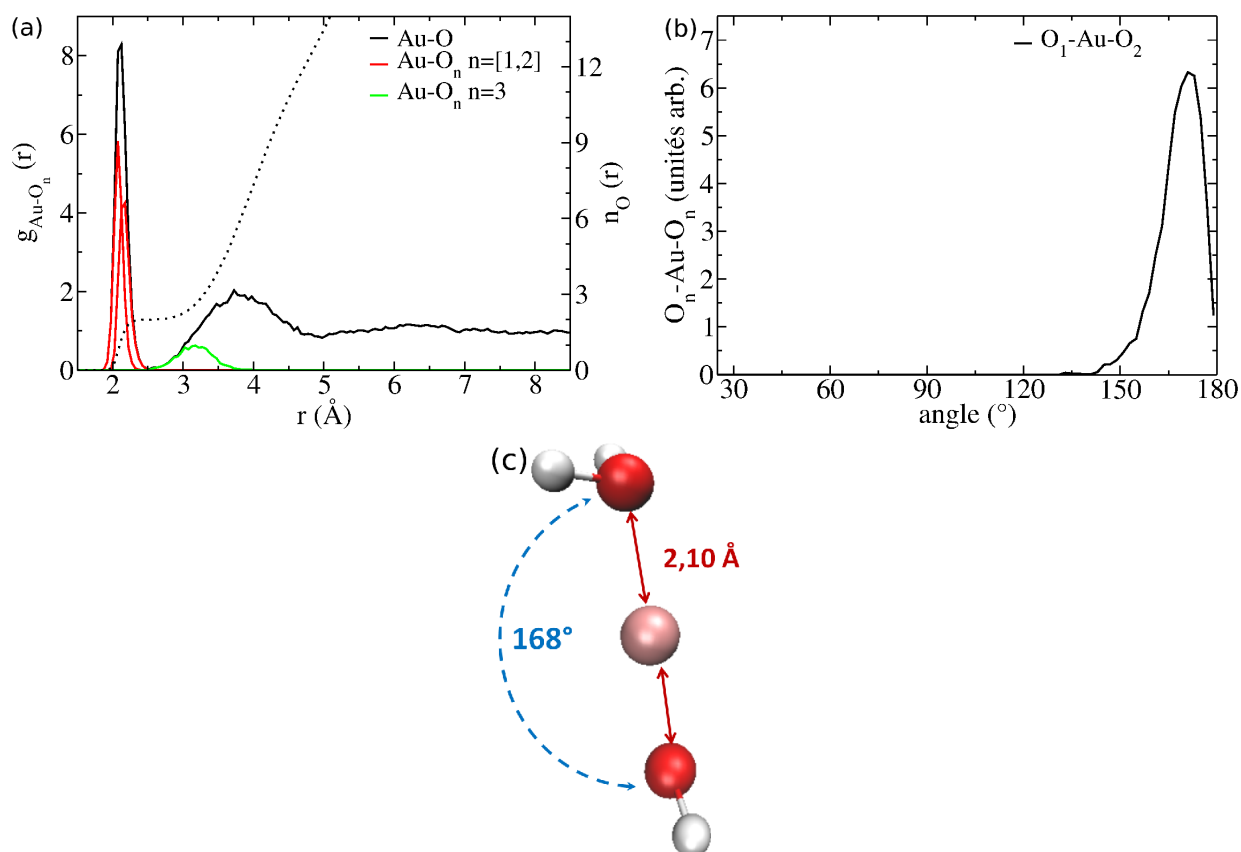


Figure 4.12 – Fonctions de distribution spatiale de $\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_2^+$ dans l'eau pour des conditions supercritiques : (a) Fonction de distribution radiale partielle Au-O ($g_{\text{Au-O}}$) et fonctions de distribution radiale Au-O de chaque voisin ($g_{\text{Au-O}_i}$). (b) Fonction de distribution angulaire de l'angle impliquant les deux premiers voisins ($\text{O}_1\text{-Au-O}_2$). (c) Image de la géométrie moyenne du complexe $\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_2^+$. N.B. : Les atomes d'or sont en rose, ceux d'oxygène en rouge et ceux d'hydrogène en blanc.

La fonction de distribution partielle Au-O ($g_{\text{Au-O}}$) présente au moins deux maxima séparés par un premier minimum qui tombe quasiment à zéro. L'analyse des fonctions de distribution radiale des plus proches oxygène ($g_{\text{Au-O}_i}$) montre que ce premier pic, correspondant à un nombre moyen (n_O) de deux oxygènes, n'est dû qu'aux contributions exclusives des deux plus proches voisins qui sont situés à une distance moyenne ($d_{\text{Au-O}_1}$) de 2,13 Å (cf. Figure 4.12a).

Au(HS)(H₂O)

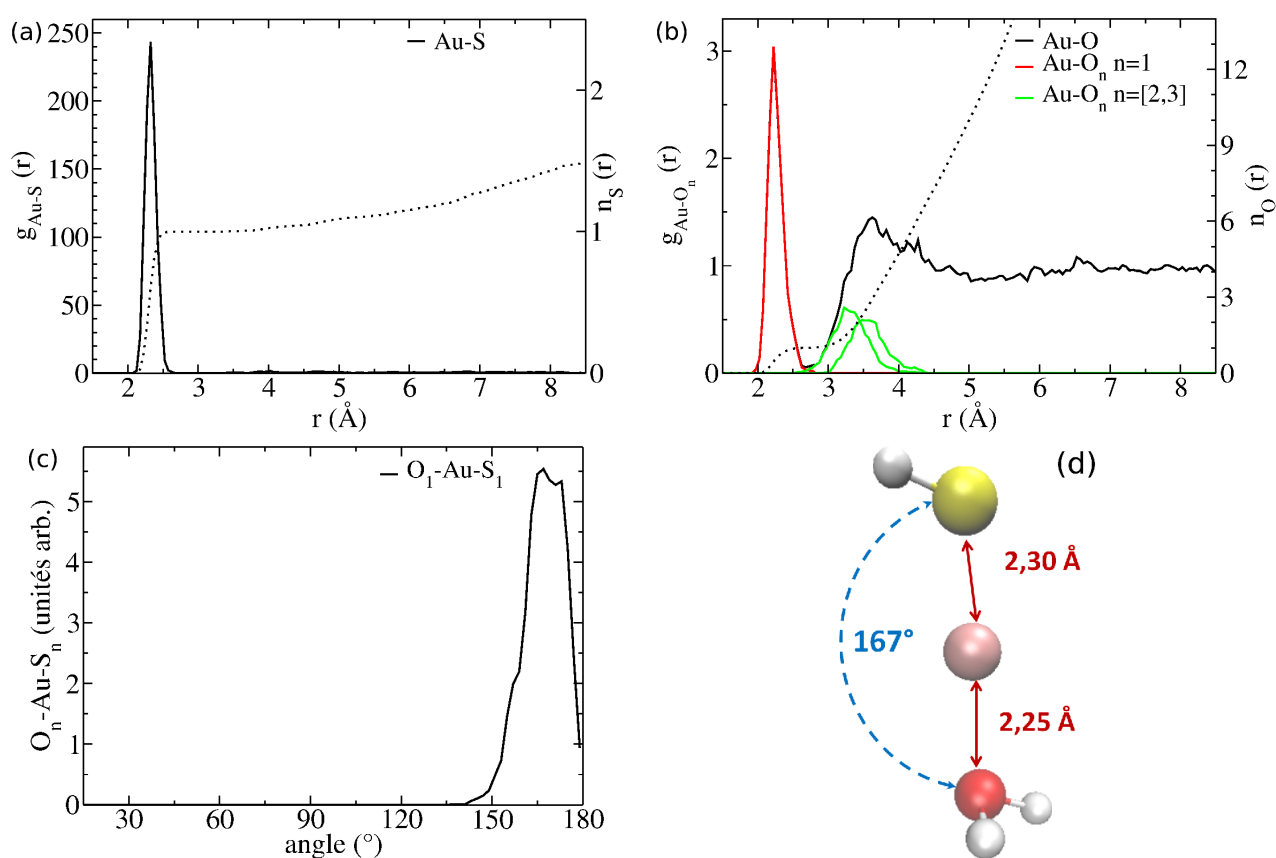


Figure 4.13 – Fonctions de distribution spatiale de Au(HS)(H₂O) dans l'eau pour des conditions supercritiques : (a) Fonction de distribution radiale partielle Au-S ($g_{\text{Au-S}}$). (b) Fonction de distribution radiale partielle Au-O ($g_{\text{Au-O}}$) et fonctions de distribution radiale Au-O de chaque voisin ($g_{\text{Au-O}_i}$). (c) Fonctions de distribution angulaire de l'angle formé avec le soufre et l'oxygène le plus proche ($\text{S}_1\text{-Au-O}_1$). (d) Image de la géométrie moyenne du complexe Au(HS)(H₂O). N.B. : Les atomes d'or sont en rose, ceux de soufre en jaune, ceux d'oxygène en rouge et ceux d'hydrogène en blanc.

Au(HS)(H₂O) est aussi un complexe linéaire avec un angle S-Au-O ayant une valeur moyenne de 167°, sa distribution, asymétrique, atteignant son maximum pour un angle de même valeur

(cf. Figure 4.13c).

La fonction de distribution radiale partielle Au-S ($g_{\text{Au-S}}$), objet de la Figure 4.13a, présente un seul pic correspondant au seul soufre à proximité ($n_S = 1$) et qui se situe à une distance moyenne ($d_{\text{Au-S}_1}$) de 2,33 Å. La fonction $g_{\text{Au-O}}$ et les fonctions $g_{\text{Au-O}_i}$, montrées Figure 4.13b mettent en évidence que la molécule d'eau impliquée dans le complexe est située à une $d_{\text{Au-O}_1}$ de 2,28 Å, distance supérieure à celle du complexe précédent. Cela peut être attribué à la répulsion provoqué par la proximité de l'ion HS^- . De plus, la molécule d'eau appartenant au complexe est nettement séparée des autres molécules d'eau du système.

Au(HS)(H₂S)

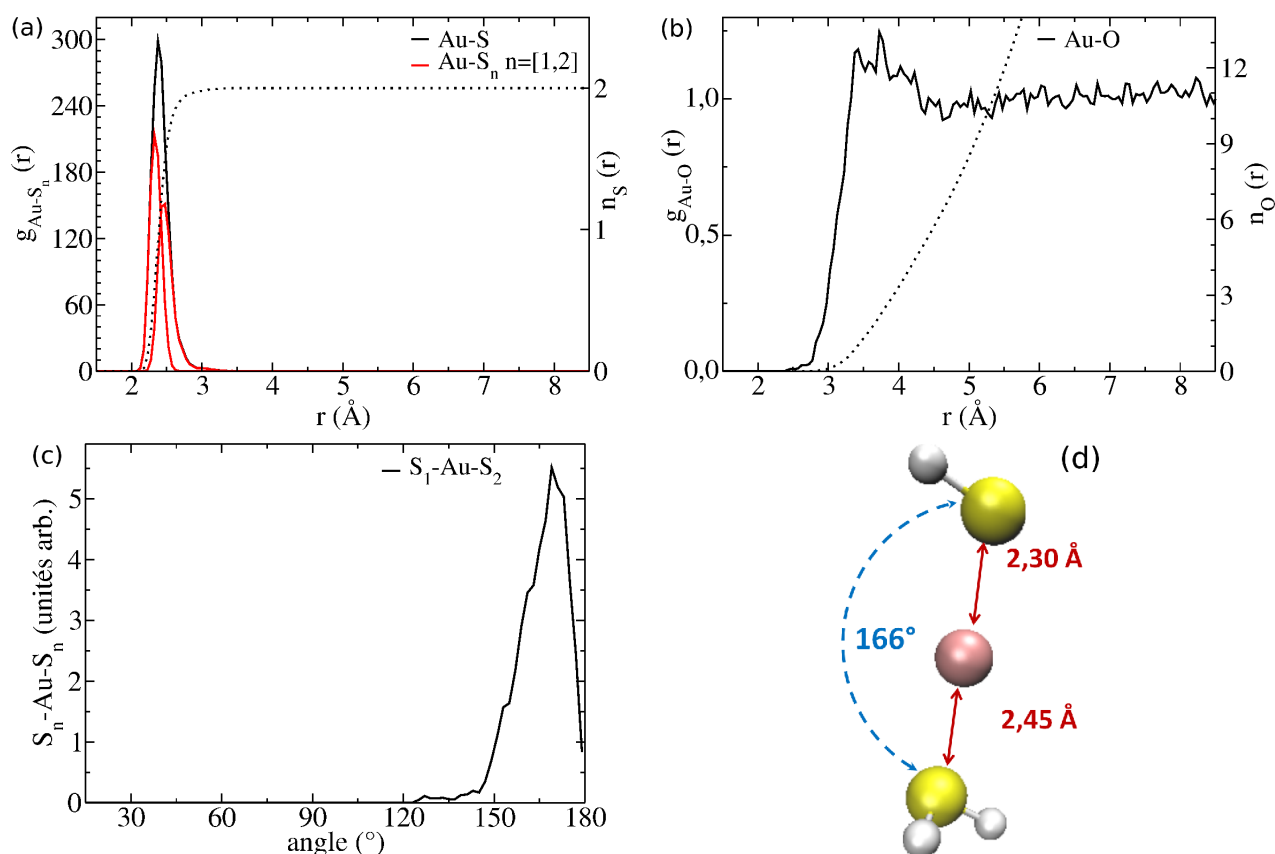


Figure 4.14 – Fonctions de distribution spatiale de Au(HS)(H₂S) dans l'eau pour des conditions supercritiques : (a) Fonction de distribution radiale partielle Au-S ($g_{\text{Au-S}}$) et fonctions de distribution radiale Au-S de chaque voisin ($g_{\text{Au-S}_i}$). (b) Fonction de distribution radiale partielle Au-O ($g_{\text{Au-O}}$). (c) Fonction de distribution angulaire de l'angle formé avec les deux sulfures les plus proches ($\text{S}_1\text{-Au-S}_2$). (d) Image de la géométrie moyenne du complexe Au(HS)(H₂S). N.B. : Les atomes d'or sont en rose, ceux de soufre en jaune et ceux d'hydrogène en blanc.

$\text{Au}(\text{HS})(\text{H}_2\text{S})$ est également un complexe linéaire avec un angle S-Au-S moyen de 166° et une distribution angulaire, présentée Figure 4.14c, atteignant son maximum pour un angle de 170° .

La fonction $g_{\text{Au-S}}$, montrée Figure 4.14a, possède un seul pic représentant les deux atomes de soufre ($n_{\text{S}} = 2$). La distance moyenne Au-S pour l'ion HS^- est de $2,38 \text{ \AA}$, celle pour H_2S de $2,50 \text{ \AA}$. Il a été possible de distinguer les deux distances moyennes grâce au suivi des distances Au-S, objet de la Figure 4.11b.

La fonction $g_{\text{Au-O}}$ (cf. Figure 4.14b) est en grande partie séparée de la fonction $g_{\text{Au-S}}$ même s'il existe un petit chevauchement des deux fonctions de distributions aux alentours de 3 \AA , peut-être signe d'un échange infructueux.

$\text{Au}(\text{HS})_2^-$

Le complexe $\text{Au}(\text{HS})_2^-$ possède une géométrie encore une fois linéaire avec un angle S-Au-S moyen de 167° dont la distribution présente un maximum autour d'un angle de 171° (cf. Figure 4.15c).

La fonction $g_{\text{Au-S}}$ possède, comme pour le complexe précédent, un seul pic correspondant aux deux atomes de soufre se situant à une distance moyenne de $2,40 \text{ \AA}$ (cf. Figure 4.15a). La distribution est toutefois moins étendue que dans le cas précédent (elle est non nulle de $2,1$ à $2,8 \text{ \AA}$ ici, contre de $2,1$ à $3,5 \text{ \AA}$ pour $\text{Au}(\text{HS})(\text{H}_2\text{S})$).

De façon cohérente la fonction $g_{\text{Au-O}}$ présentée Figure 4.15b, est nettement séparée de la fonction $g_{\text{Au-S}}$.

4.4.3 Signaux EXAFS : un accord théorie/expérience encore non atteint

Les signaux EXAFS issus de nos simulations (MD-EXAFS) ont été calculés à l'aide du code FEFF comme cela est expliqué dans la section 1.3.1 du chapitre 1. Ils sont présentés Figure 4.16.

Le signal du complexe $\text{Au}(\text{HS})_2^-$ a été pris comme référence tout comme celui de AgCl_2^- l'avait été dans la partie précédente. Il s'agit d'un complexe symétrique, plus représentatif que $\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_2^+$ (qui n'est pas observé expérimentalement), auquel il est facile de comparer les autres signaux.

Le signal du complexe $\text{Au}(\text{HS})(\text{H}_2\text{S})$ est très proche de celui de $\text{Au}(\text{HS})_2^-$: la fréquence est identique est l'amplitude n'est que légèrement plus faible. Cette similarité est à mettre en relation avec celle des atomes rétro-diffuseurs, qui sont les mêmes dans les deux complexes, et avec celle de la structure notamment le début du pic de la fonction $g_{\text{Au-S}}$.

Le signal du complexe $\text{Au}(\text{HS})(\text{H}_2\text{O})$ est clairement différent des deux premiers : sa fréquence est plus basse et il présente une amplitude deux fois moindre. Cette évolution se retrouve, plus

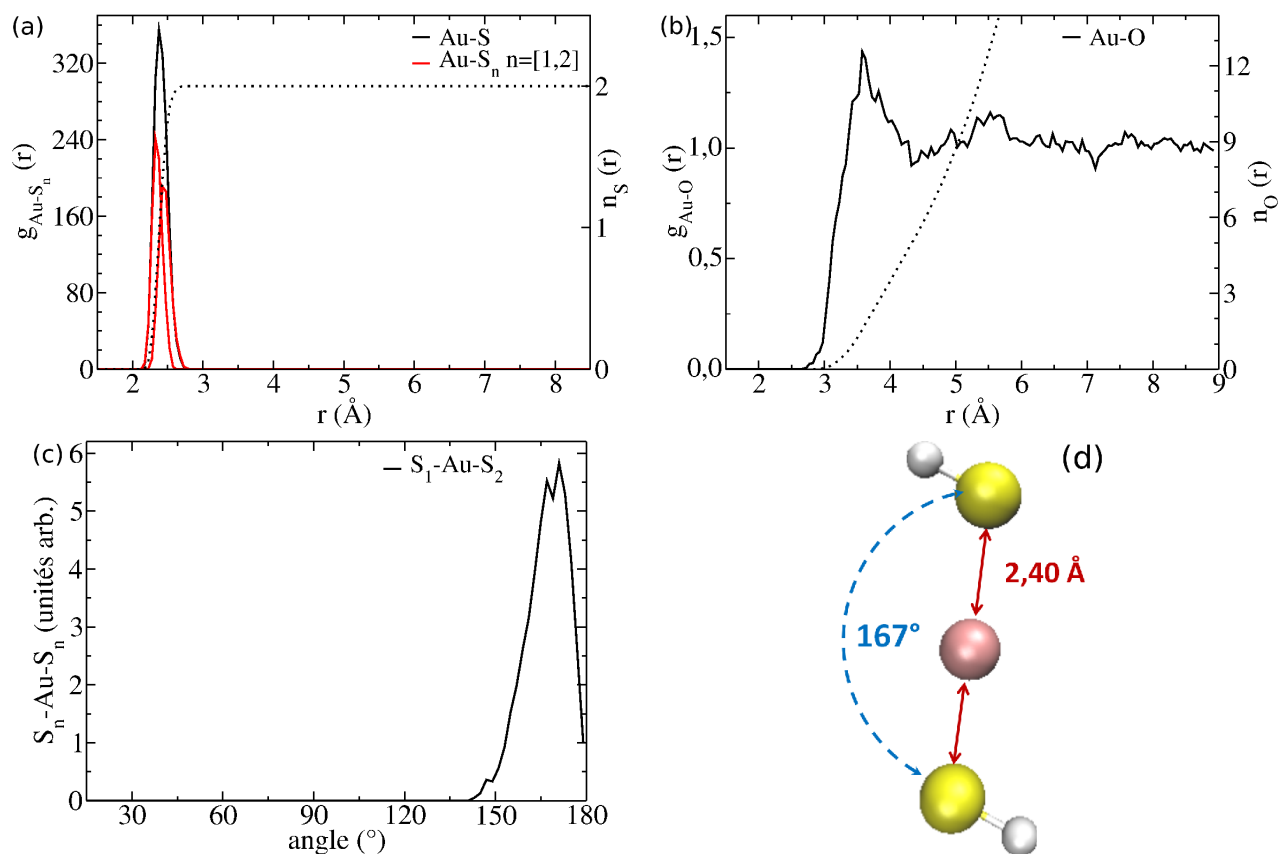


Figure 4.15 – Fonctions de distribution spatiale de $\text{Au}(\text{HS})_2^-$ dans l'eau pour des conditions supercritiques : (a) Fonction de distribution radiale partielle Au-S ($g_{\text{Au-S}}$) et fonctions de distribution radiale Au-S de chaque voisin ($g_{\text{Au-S}_i}$). (b) Fonction de distribution radiale partielle Au-O ($g_{\text{Au-O}}$). (c) Fonction de distribution angulaire de l'angle formé avec les deux sulfures les plus proches ($\text{S}_1\text{-Au-S}_2$). (d) Image de la géométrie moyenne du complexe $\text{Au}(\text{HS})_2^-$. N.B. : Les atomes d'or sont en rose, ceux de soufre en jaune et ceux d'hydrogène en blanc.

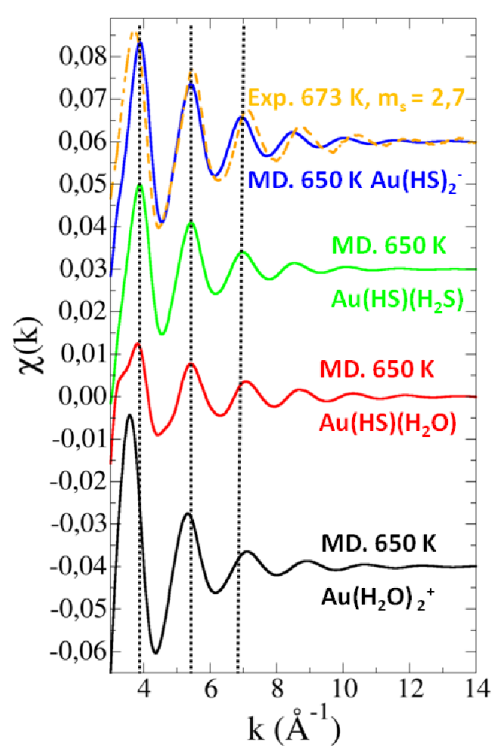


Figure 4.16 – Signaux EXAFS de complexes de l'or issus de nos simulations (MD-EXAFS) et comparaison avec un signal expérimental[71].

marquée, dans le cas du signal de $\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_2^+$, qui pour sa part possède une amplitude similaire quoique légèrement supérieure à celle du complexe $\text{Au}(\text{HS})_2^-$.

Il y avait trois expériences issus des travaux de Pokrovski *et al.* pour lesquelles l'ion hydrosulfure devait être l'espèce soufrée prédominante (en excluant l'éventuelle présence de S_3^{2-}) numérotée 2, 3 et 5 dans l'article correspondant[71]. Les trois signaux sont quasi-identiques (fréquence et amplitude) à 673 K et nous avons fait le choix de prendre celui de l'expérience présentant les concentrations en soufre et en ions OH^- les plus élevées, $\text{Au}(\text{HS})_2^-$ étant supposée être l'espèce largement prédominante dans ces conditions basiques.

Ce signal expérimental est présenté Figure 4.16. Il a été comparé à tous nos signaux et le signal le plus proche est bien celui de $\text{Au}(\text{HS})_2^-$. Toutefois, l'adéquation théorie/expérience est loin d'être satisfaisante par rapport à ce qui était obtenu dans le cas des complexes chlorés de l'argent.

4.4.4 Discussion

Les complexes hydrosulfurés de l'or n'ont été étudiés ici que pour des conditions super-critiques et pour des concentrations en ion hydrosulfure limitées. Par conséquent, il n'est pas possible de donner des informations exhaustives sur la spéciation de ces complexes. Leur stabilité relative nous est aussi inaccessible, le seul échange de ligands étant imputable à une géométrie initiale trop éloignée de l'équilibre. Il nous faudrait produire des trajectoires plus longues ce qui est pour le moment trop coûteux en temps de calcul. Cette absence d'échanges est cohérente avec les résultats de Liu *et al.*[207] qui n'ont observé un tel phénomène qu'à partir d'une température de 1000 K. La séparation nette entre les fonctions de distribution radiale des deux molécules complexantes et celles constituant le reste du système en est une conséquence.

Les quatre complexes observés ont tous une structure linéaire ce qui, une fois encore, concorde bien avec les études récentes sur les complexes hydrosulfurés[71, 207] ou sur simplement Au^+ dans l'eau[203].

Les distances moyennes Au-O ou Au-S extraites de nos simulations sont plus élevées que dans ces travaux mais les valeurs données sont issues d'optimisation de géométrie sur de simples complexes sans solvant dans les deux premiers cas[71, 207] et de dynamiques effectuées pour des conditions ambiantes sans correction des forces de dispersion dans le dernier cas[203].

Les signaux MD-EXAFS calculés pour chacun des complexes sont cohérents avec les géométries observées. Ceux de $\text{Au}(\text{HS})_2^-$ et $\text{Au}(\text{HS})(\text{H}_2\text{S})$ sont ainsi très proches quand celui de $\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_2^+$ est fortement décalé à à plus basse fréquence ; le signal de $\text{Au}(\text{HS})(\text{H}_2\text{O})$ ayant une fréquence intermédiaire.

La comparaison simulation/expérience des signaux EXAFS dans le cas de $\text{Au}(\text{HS})_2^-$ n'est pas très bonne. En particulier, la fréquence du signal MD-EXAFS est trop grande (Δk trop petit). Il est possible d'invoquer au moins deux origines possibles à ce désaccord. La première est une éventuelle sur-estimation des longueurs moyennes Au-S (2,40 Å) qui pourrait résulter de la paramétrisation de la correction de Grimme DFT-D2 pour Au^+ . La seconde possibilité est que l'inadéquation expérience/simulation des spectres est en fait une preuve indirecte de la présence d'une ou plusieurs espèces soufrées autres que HS^- telles que S_3^{2-} [208, 209],

4.5 Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons étudié la solvatation de l'argent et de l'or dans l'eau en conditions supercritiques en présence respectivement d'ions chlorure et d'ions hydrosulfure.

Dans le cas de l'argent, il a été possible d'expliquer les résultats expérimentaux obtenus à partir des systèmes simulés et notamment d'apporter des éléments nouveaux sur les complexes chlorés susceptibles d'exister dans ces conditions.

En revanche, dans le cas de l'or, les calculs effectués n'ont pas permis de reproduire de façon satisfaisante les spectres EXAFS expérimentaux disponibles. Cet écart fait écho aux incertitudes existantes sur la spéciation du soufre dans ce domaine de pression et de température et de nouvelles simulations avec d'autres espèces soufrées telles que S_3^{2-} sont nécessaires afin d'y voir plus clair.

Quoiqu'il en soit, le travail effectué dans ce chapitre nous a permis d'établir le comportement de l'or et de l'argent ainsi que de leurs complexes dans l'eau en conditions supercritiques. Il s'agissait d'une étape essentielle avant de pouvoir nous intéresser à leur devenir dans un milieu, plus proche de celui des fluides hydrothermaux, contenant du dioxyde de carbone. Cela sera l'objet du prochain chapitre.

Chapitre 5

Effet de la présence de CO₂ sur la solvatisation de l'or et de l'argent

5.1 La présence de CO₂ : de nombreux effets possibles

Dans ce dernier chapitre, la solvatisation de l'argent et de l'or dans l'eau supercritique en présence de dioxyde de carbone sera étudiée. Ces conditions sont une étape supplémentaire dans l'affinement de notre modèle des fluides hydrothermaux.

En effet, le dioxyde de carbone, provenant du dégazage des magmas, est un composant très commun de ces derniers[162]. Sa présence peut affecter le comportement de l'or et de l'argent pour plusieurs raisons.

Le premier effet concerne le diagramme de phase du système. Ceux des systèmes contenant de l'argent ou de l'or ne sont pas très bien connus, mais il existe des modèles pour le système H₂O-NaCl-CO₂[214, 215] permettant de prédire les densités de ces mélanges. Si ces modèles sont encore assez imprécis, les données existantes indiquent que la présence de CO₂, même en quantité restreinte, augmente le domaine d'immiscibilité liquide-vapeur. Ainsi à 673 K, la présence de 5 % de CO₂ a pour effet de faire passer la pression de séparation de phase de 270 à environ 500 bar[215] (pour une quantité de NaCl de 10 % en masse).

Le CO₂ est un acide faible ($\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$) ce qui conduit à deux autres effets. D'abord, une influence possible sur le pH[216], même si elle est supposée être limitée pour des températures élevées (> 673 K) en raison de l'équilibration rapide qui se fait avec les roches silicatées. Ensuite les anions HCO₃⁻ et CO₃²⁻ formés pourraient potentiellement agir comme des ligands même si l'argent et l'or ne sont pas connus pour leur affinité avec ces espèces. La dissociation du dioxyde de carbone n'a pas été observée dans les systèmes H₂O/CO₂ du chapitre 3 si bien que ces effets ne devraient pas être observés dans nos simulations.

L'effet suivant est celui qui nous intéresse le plus : la plupart des complexes étant solvatés par des molécules d'eau, la présence de CO_2 a un impact négatif sur leur stabilité et donc sur la solubilité totale en général des métaux concernés, ici l'or et l'argent. Cet effet peut également être interprété comme une chute de la constante diélectrique du milieu. Il est particulièrement visible dans le cas des complexes chlorés de l'argent : à 673 K et 600 bar, la solubilité de l'argent, qui est sous forme de AgCl_2^- , est ainsi diminuée d'un facteur 3[197] (cf. Figure 5.1).

Une diminution identique est attendue pour l'or dans le cas de AuCl_2^- et $\text{Au}(\text{HS})_2^-$. En revanche, le CO_2 ne devrait pas avoir la même influence sur les complexes neutres et moins polaires que sont $\text{Au}(\text{HS})(\text{H}_2\text{S})$ et $\text{Au}(\text{HS})(\text{H}_2\text{O})$ [71, 204, 205].

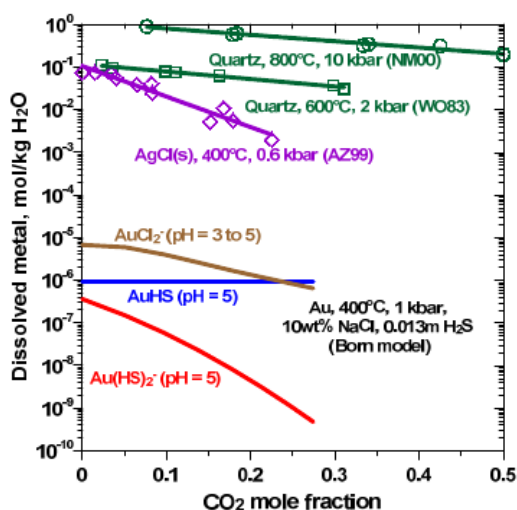


Figure 5.1 – Solubilité comparée de l'or et de l'argent en présence de CO_2 . La molalité de métal dissous est tracée en fonction de la fraction de dioxyde de carbone. Les données pour le quartz et AgCl sont issues de données expérimentales[197, 217, 218], les données pour les complexes de l'or sont extrapolées en utilisant le modèle de de Born (1920) pour calculer l'énergie libre de solvatation. Cette figure est issue de l'article de revue de Pokrovski *et al.*[219].

Un dernier effet possible pourrait venir des propriétés du CO_2 en conditions supercritiques qui en font un « super solvant » pour la solubilisation des métaux[136]. Cette hypothèse a été avancée récemment[205] même si sa pertinence dans le cas des fluides hydrothermaux, où la proportion en dioxyde de carbone est limitée, nécessite encore une confirmation expérimentale.

Il n'y a pas, à notre connaissance, de simulations moléculaires sur de tels systèmes. C'est pourquoi, bien que les données présentées par la suite soient issues de nos travaux les plus récents et encore incomplètes, il nous a semblé important de les montrer. L'analyse menée est similaire à celle du chapitre précédent si bien qu'elle peut sembler quelque peu répétitive. Cette démarche

est toutefois nécessaire afin de pouvoir comparer les résultats des deux chapitres entre eux.

5.2 Paramètres des simulations

Les paramètres des simulations sont les mêmes que dans le chapitre précédent (4). Le terme à deux corps de la correction de Grimme DFT-D3[43] a été utilisé (DFT-D3(2b)).

Comme précédemment, la taille de la boîte cubique (paramètre a) a été adaptée afin d'être proche de la densité désirée. Étant donné le manque de données disponibles, les boîtes de simulation ont été construites afin de respecter les densités observés dans les systèmes H₂O-NaCl-CO₂ à $T = 773$ K et $P = 1200$ bar où H₂O et CO₂ sont censés rester miscibles[215]. Les configurations initiales construites, un atome de sodium est ensuite substitué par un atome d'argent. Les boîtes des systèmes de l'or sont, elles, élaborées à partir de configurations issues de la simulation de l'argent, comme expliqué chapitre 4, l'atome d'argent étant remplacé par un atome d'or et des atomes d'oxygène par des soufres le cas échéant.

La durée de nos trajectoires étant toujours limitée, nous avons choisi, une fois encore, des configurations initiales dans lesquelles les complexes étaient déjà formés. Deux simulations, une pour l'argent et une pour l'or, ont toutefois la particularité de posséder une configuration de départ dans lequel un ligand potentiel (respectivement un Cl⁻ et un H₂S) a été séparé de l'atome afin d'étudier la reformation spontanée ou non du complexe d'intérêt. La température ciblée dans ces calculs est de 773 K, température que nous espérons assez élevée pour que H₂O et CO₂ restent miscibles même en présence d'ions[215].

Pour plus de lisibilité, l'ensemble des paramètres de chaque simulation, ainsi que le nom attribué à chacune d'entre elles, sont regroupés dans la Table 5.1.

Nom	Composition du système	T (K)	ρ (g cm ⁻³)	a (Å)	Durée (ps)
Ag-C-1	Ag ⁺	773	0,47	22,4922	51
Ag-C-2	AgCl ₂ ⁻ + Na ⁺	773	0,49	22,4875	52
Ag-C-3	AgCl + Na ⁺ + Cl ⁻	773	0,49	22,4875	22
Au-C-1	Au ⁺	773	0,49	22,4922	49
Au-C-2	Au(HS)(H ₂ S)	773	0,49	22,4922	53
Au-C-3	Au(HS)(H ₂ O) + (H ₂ S)	773	0,49	22,4922	51
Au-C-4	Au(HS) ₂ ⁻	773	0,49	22,4922	50

Table 5.1 – Résumé des paramètres utilisés pour simuler les différents systèmes : nom de la simulation, composition du système, température ciblée (T), densité équivalente du système pour de l'eau légère (ρ), paramètre de maille de la boîte de simulation (a) et durée de la trajectoire.

5.3 Identification et stabilité des complexes : deux comportements différents

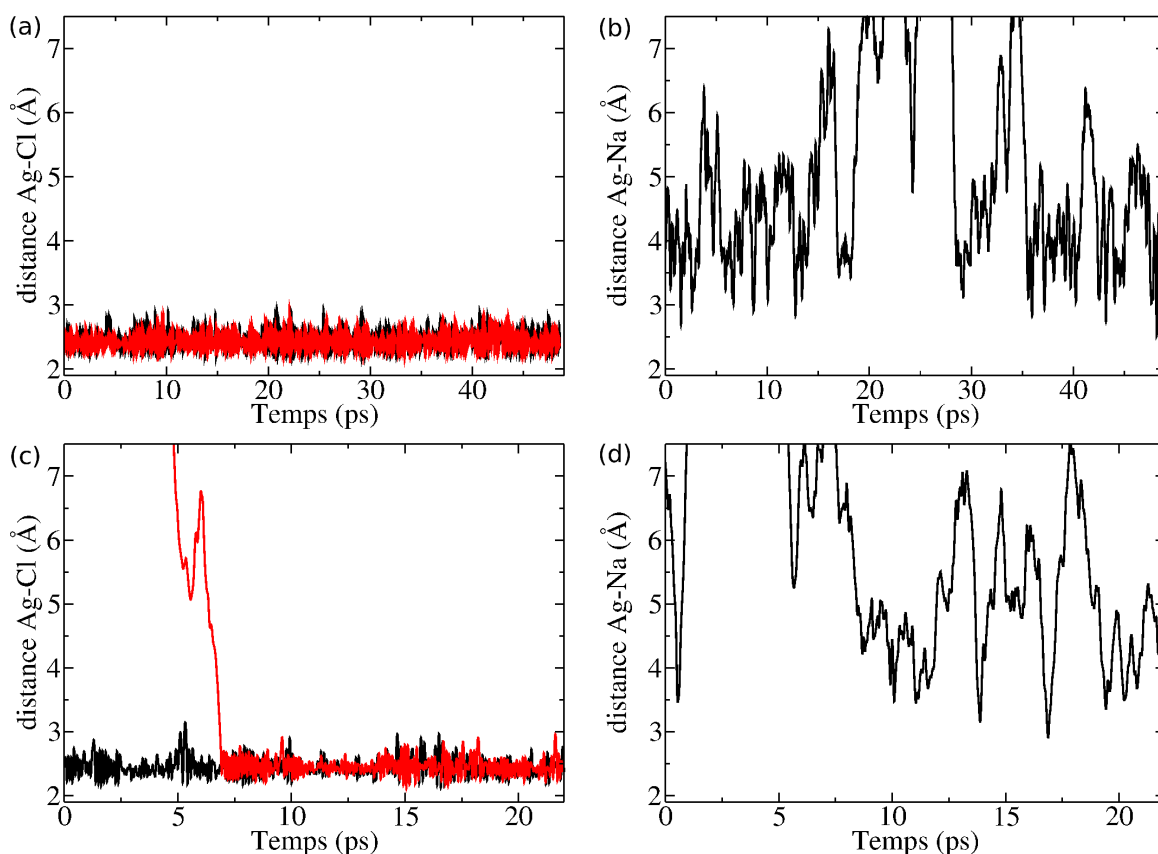


Figure 5.2 – Stabilité des complexes chlorés de l'argent en présence de CO_2 : (a) Évolution des distances Ag-Cl au cours de la trajectoire pour la simulation Ag-C-2. (b) Évolution des distances Ag-Na au cours de la trajectoire pour la simulation Ag-C-2. (c) Évolution des distances Ag-Cl au cours de la trajectoire pour la simulation Ag-C-3. (d) Évolution des distances Ag-Na au cours de la trajectoire pour la simulation Ag-C-3.

Comme dans le chapitre précédent, l'identification des complexes de l'argent s'est faite par l'analyse visuelle des trajectoires et par celle de l'évolution des distances Ag-Cl et Ag-O.

En absence de chlorures, des échanges rapides entre molécules d'eau complexées et molécules libres sont observés, si bien que la structure est mal définie. La visualisation directe de la trajectoires Ag-C-1 permet néanmoins d'identifier des complexes avec 4, 5 ou 6 molécules. Si, au cours de la trajectoire, la quasi-totalité des molécules complexantes sont de l'eau, il a été possible de voir des complexes à 5 ou 6 molécules contenant un dioxyde de carbone. Ce sont des événements très rares et la molécule de CO_2 est alors liée à l'argent par un de ses oxygènes.

Le nombre d'ions chlorures dans nos systèmes étant limité à deux, les complexes pouvant, à priori, être observés sont, eux aussi, restreints : $\text{AgCl}(\text{H}_2\text{O})$ et AgCl_2^- . Le premier ne semble pas stable dans ces conditions : il n'apparaît à aucun moment dans la simulation Ag-C-2, où le complexe de départ ne se dissocie jamais (cf. Figure 5.2a), et il s'associe spontanément et définitivement avec l'ion chlorure libre lorsqu'il est lui-même le complexe de départ dans la simulation Ag-C-3 (cf. Figure 5.2c). AgCl_2^- qui est le complexe de fin dans les deux simulations contenant des chlorures semble donc être le complexe de référence ici.

L'évolution des distances Ag-Na, présentée Figures 5.2b et 5.2d, montre que l'ion sodium est proche de l'ion argent (entre 4 et 5 Å) au cours des deux dynamiques. L'observation visuelle de la trajectoire met en évidence la formation d'un complexe Na-Cl-Ag-Cl prédominant sur l'ensemble des deux trajectoires même si Na^+ est susceptible de s'éloigner parfois.

L'identification des complexes de l'or s'est faite de la même façon si ce n'est que les distances d'intérêt sont les distances Au-S et Au-O. Aucun échange n'est observé entre les ions ou molécules formant la première couche de solvatation et le reste du système comme cela est montré Table 5.2. Ainsi, dans le cas de la simulation Au-C-3 dans laquelle un sulfure de dihydrogène libre était présent, le complexe $\text{Au}(\text{HS})(\text{H}_2\text{S})$ ne se forme jamais.

Nom	Complexe de départ	Complexe de fin
Au-C-1	$\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_2^+$	$\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_2^+$
Au-C-2	$\text{Au}(\text{HS})(\text{H}_2\text{S})$	$\text{Au}(\text{HS})(\text{H}_2\text{S})$
Au-C-3	$\text{Au}(\text{HS})(\text{H}_2\text{O})$	$\text{Au}(\text{HS})(\text{H}_2\text{O})$
Au-C-4	$\text{Au}(\text{HS})_2^-$	$\text{Au}(\text{HS})_2^-$

Table 5.2 – Complexe de départ et complexe de fin pour les différentes simulations contenant l'ion Au^+ , en présence de 25 % de CO_2 .

Comme dans le chapitre précédent, en l'absence d'échange de ligands, la stabilité relative des complexes identifiés ($\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_2^+$, $\text{Au}(\text{HS})(\text{H}_2\text{O})$, $\text{Au}(\text{HS})(\text{H}_2\text{S})$ et $\text{Au}(\text{HS})_2^-$) ne nous est pas accessible et nécessiterait des dynamiques plus longues.

5.4 Des complexes à la géométrie peu impactée

5.4.1 Les complexes de l'argent

Dans cette partie nous présenterons la géométrie des deux complexes identifiés de l'argent. Leur comparaison avec celles obtenues dans l'eau pure est donnée dans la Table 5.3.

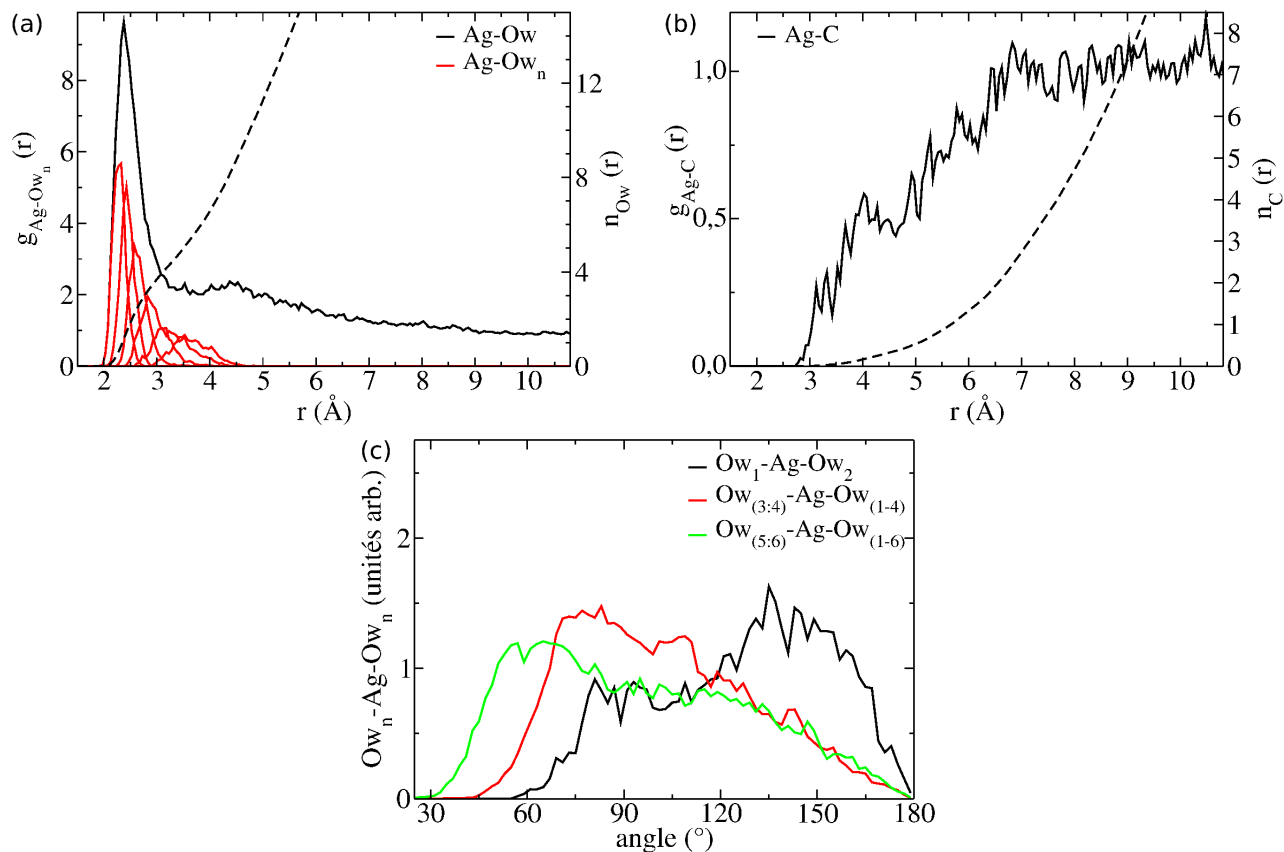
$\text{Ag}(\text{H}_2\text{O})_n^+$


Figure 5.3 – Structure de Ag^+ en présence de 25 % de CO_2 pour des conditions supercritiques : (a) Fonction de distribution radiale partielle Ag-Ow ($g_{\text{Ag-Ow}}$) et fonctions de distribution radiale Ag-Ow de chaque voisin ($g_{\text{Ag-Ow}_i}$). (b) Fonction de distribution radiale partielle Ag-C ($g_{\text{Ag-C}}$). (c) Fonctions de distribution angulaire moyennes de l'angle impliquant les deux premiers voisins ($\text{Ow}_1\text{-Ag-Ow}_2$), des angles formés avec les troisième et quatrième voisins avec l'ensemble des quatre premiers voisins ($\text{Ow}_{(3,4)\text{-Ag-Ow}_{(1-4)}}$) et enfin des angles formés avec les cinquième et sixième voisins avec l'ensemble des six premiers voisins ($\text{Ow}_{(5,6)\text{-Ag-Ow}_{(1-6)}}$).

Le premier pic de la fonction de distribution radiale Ag-Ow ($g_{\text{Ag-Ow}}$), présentée Figure 5.3a, s'étend de 1,9 à 3,7 Å pour un nombre moyen de molécules d'eau de 5 ($n_{\text{Ow}}(3,7 \text{ \AA}) = 5,1$). La fonction de distribution radiale du sixième voisin ($g_{\text{Ag-Ow}_6}$) contribue bien à la première couche d'hydratation comme la présence de complexes instantanés avec six molécules d'eau l'avait déjà indiquée. Passé le second maximum (à 4,5 Å), la fonction $g_{\text{Ag-Ow}}$ décroît progressivement en tendant vers une valeur de 1 sans jamais l'atteindre.

La fonction de distribution radiale Ag-C ($g_{\text{Ag-C}}$), objet de la Figure 5.3b, commence aux alentours de 2,8 Å. Elle a donc un domaine commun avec les fonctions $g_{\text{Ag-Ow}_5}$ et $g_{\text{Ag-Ow}_6}$

même si le nombre moyen de carbone correspondant reste très inférieur à 1. Ceci est par ailleurs cohérent avec les événements rares préalablement observés où l'ion argent était complexé par une molécule de dioxyde de carbone.

Les fonctions de distribution angulaire $Ow_i\text{-Ag-}Ow_j$ sont présentées Figure 5.3c. Par analogie avec ce qui avait été fait dans le chapitre précédent, elles ont été regroupées en trois groupes même si les différences entre les diverses fonctions angulaires, à l'exception de celle de l'angle formé avec les deux premiers voisins, sont peu marquées.

La distribution $Ow_1\text{-Ag-}Ow_2$ est asymétrique avec une valeur moyenne de 126° pour un maximum obtenu pour un angle de 144° . Les distributions impliquant les troisième et quatrième voisins, moyennées dans la distribution $Ow_{(3,4)}\text{-Ag-}Ow_{(1-4)}$, et les distributions impliquant les cinquième et sixième voisins, moyennées dans la distribution $Ow_{(5,6)}\text{-Ag-}Ow_{(1-6)}$, sont similaires et ne semblent pas mettre en avant un angle particulier, signe que la structure de solvation autour de l'ion Ag^+ est très irrégulière.

$AgCl_2^-$

Nous décrivons ici la géométrie du complexe $AgCl_2^-$ même si, comme il l'a été dit un ion sodium est souvent lié à un des chlorures. Avec un angle $Cl\text{-Ag-}Cl$ moyen de 159° , il s'agit d'un complexe fortement linéaire. Sa distribution angulaire, $Cl_1\text{-Ag-}Cl_2$, s'étend de 113 à 180° et est asymétrique avec un maximum obtenu pour un angle de 162° (cf. Figure 5.4d).

La fonction de distribution radiale partielle $Ag\text{-}Cl$ (g_{Ag-Cl}), présentée Figure 5.4a, se résume à un seul pic s'étendant de $2,1$ à $3,0$ Å pour une distance moyenne d_{Ag-Cl} de $2,45$ Å.

La fonction g_{Ag-Ow} , montrée Figure 5.4b, est décalée par rapport à celle extraite dans le cas de Ag^+ hydraté. Elle n'est certes pas nettement séparée spatialement de la fonction g_{Ag-Cl} , puisqu'elle devient non nulle dès $2,2$ Å, mais sa valeur reste très faible, le nombre moyen d'oxygène correspondant étant par ailleurs inférieur à 1. Comme pour le complexe précédent, elle décroît progressivement en tendant vers la valeur de 1, passé le premier maximum.

La fonction de distribution radiale $Ag\text{-}C$ (g_{Ag-C}), présentée Figure 5.4c, devient, pour sa part, non nulle aux alentours de $2,7$ Å. Elle est donc plus nettement séparée spatialement de la fonction g_{Ag-Cl} que la fonction g_{Ag-Ow} .

5.4.2 Les complexes de l'or

Dans cette partie, la géométrie des complexes de l'or préalablement identifiés sera présentée. Leur comparaison avec celles obtenues dans l'eau pure est donnée dans la Table 5.3.

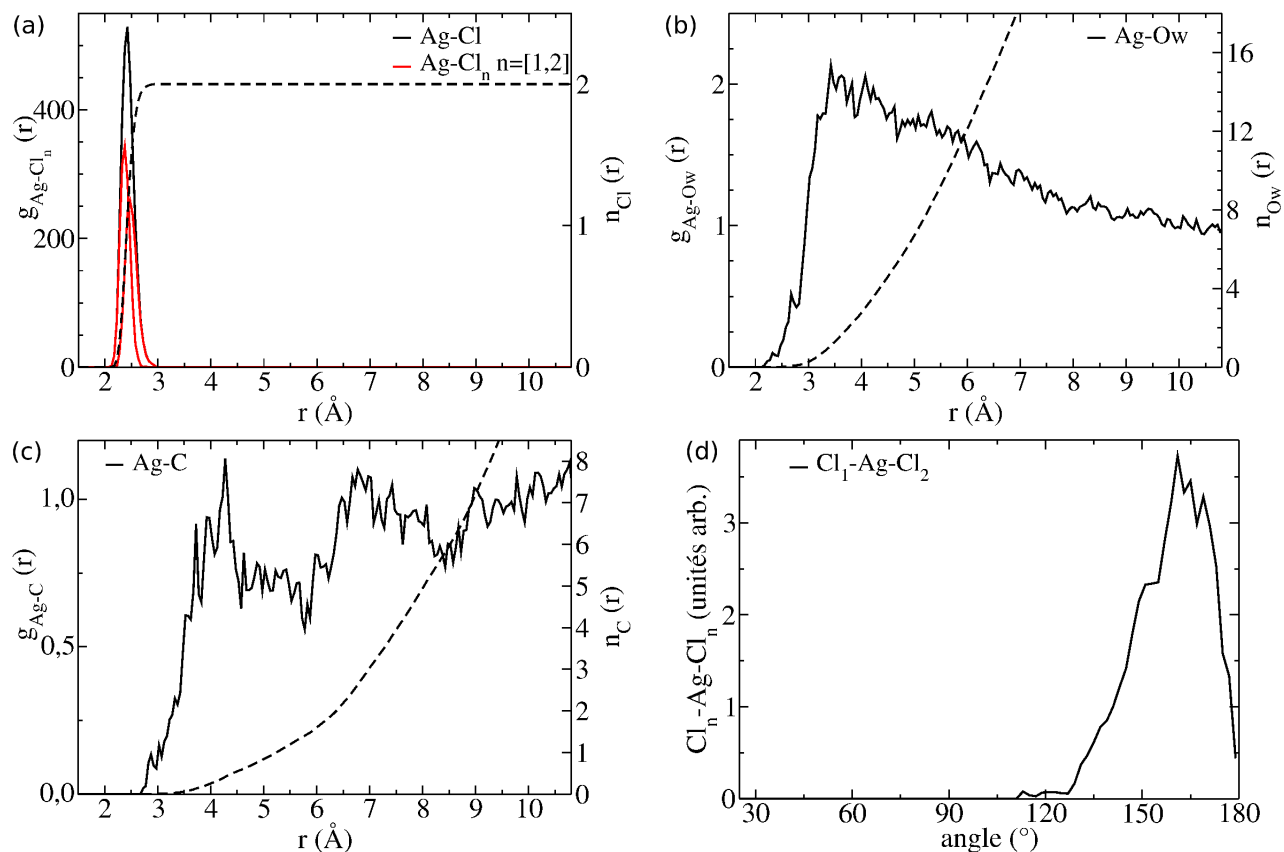


Figure 5.4 – Fonctions de distribution spatiale de AgCl_2^- en présence de 25 % de CO_2 pour des conditions supercritiques : (a) Fonction de distribution radiale partielle Ag-Cl ($g_{\text{Ag-Cl}}$) et fonctions de distribution radiale Ag-Cl de chaque voisin ($g_{\text{Ag-Cl}_n}$). (b) Fonction de distribution radiale partielle Ag-Ow ($g_{\text{Ag-Ow}}$). (c) Fonction de distribution radiale partielle Ag-C ($g_{\text{Ag-C}}$). (d) Fonction de distribution angulaire de l'angle formé avec les deux chlorures les plus proches ($\text{Cl}_1\text{-Ag-Cl}_2$).

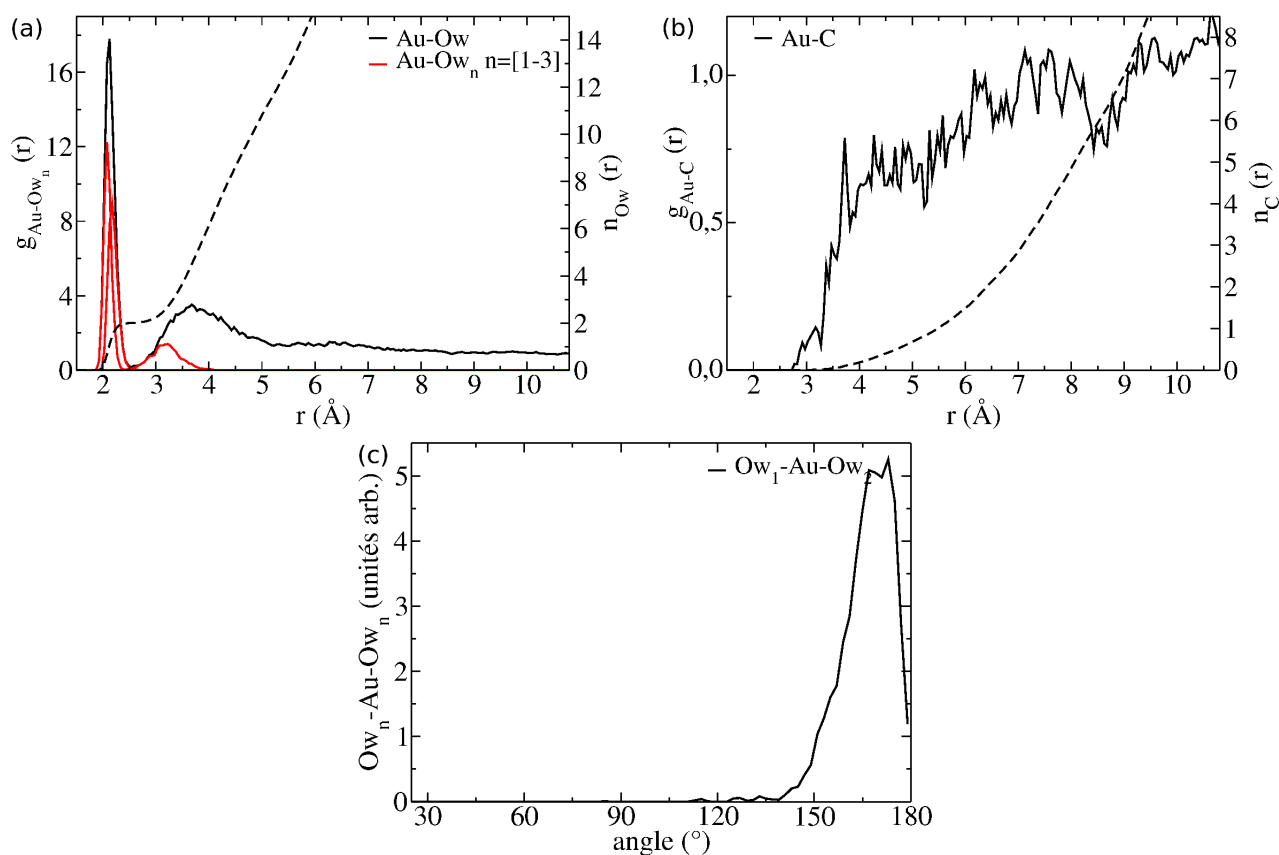


Figure 5.5 – Fonctions de distribution spatiale de $\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_2^+$ en présence de 25 % de CO_2 pour des conditions supercritiques : (a) Fonction de distribution radiale partielle Au-Ow ($g_{\text{Au-Ow}}$) et fonctions de distribution radiale Au-O de chaque voisin ($g_{\text{Au-Ow}_i}$). (b) Fonction de distribution radiale partielle Au-C ($g_{\text{Au-C}}$). (c) Fonction de distribution angulaire de l'angle impliquant les deux premiers voisins ($\text{Ow}_1\text{-Au-Ow}_2$).

$\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_2^+$

$\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_2^+$ est un complexe linéaire avec un angle Ow-Au-Ow moyen de 166° dont la distribution asymétrique atteint son maximum pour un angle de 168° (cf. Figure 5.5c).

La fonction de distribution partielle Au-Ow ($g_{\text{Au-Ow}}$) présente un premier pic bien marqué contenant les deux plus proches voisins oxygènes comme le montre les $g_{\text{Au-Ow}_i}$ et le nombre moyen d'oxygène, n_{Ow} (cf. Figure 5.5a). La distance moyenne des deux plus proches voisins est de $2,15\text{\AA}$. La fonction croît ensuite à nouveau pour atteindre un deuxième maximum autour de $3,7\text{\AA}$ avant de décroître en tendant vers la valeur de 1 qu'elle semble atteindre vers 8 ou 9\AA .

La fonction $g_{\text{Au-C}}$, présentée Figure 5.5b, ne commence que vers $2,7\text{\AA}$ c'est à dire après la fin du premier pic de la fonction $g_{\text{Au-Ow}}$.

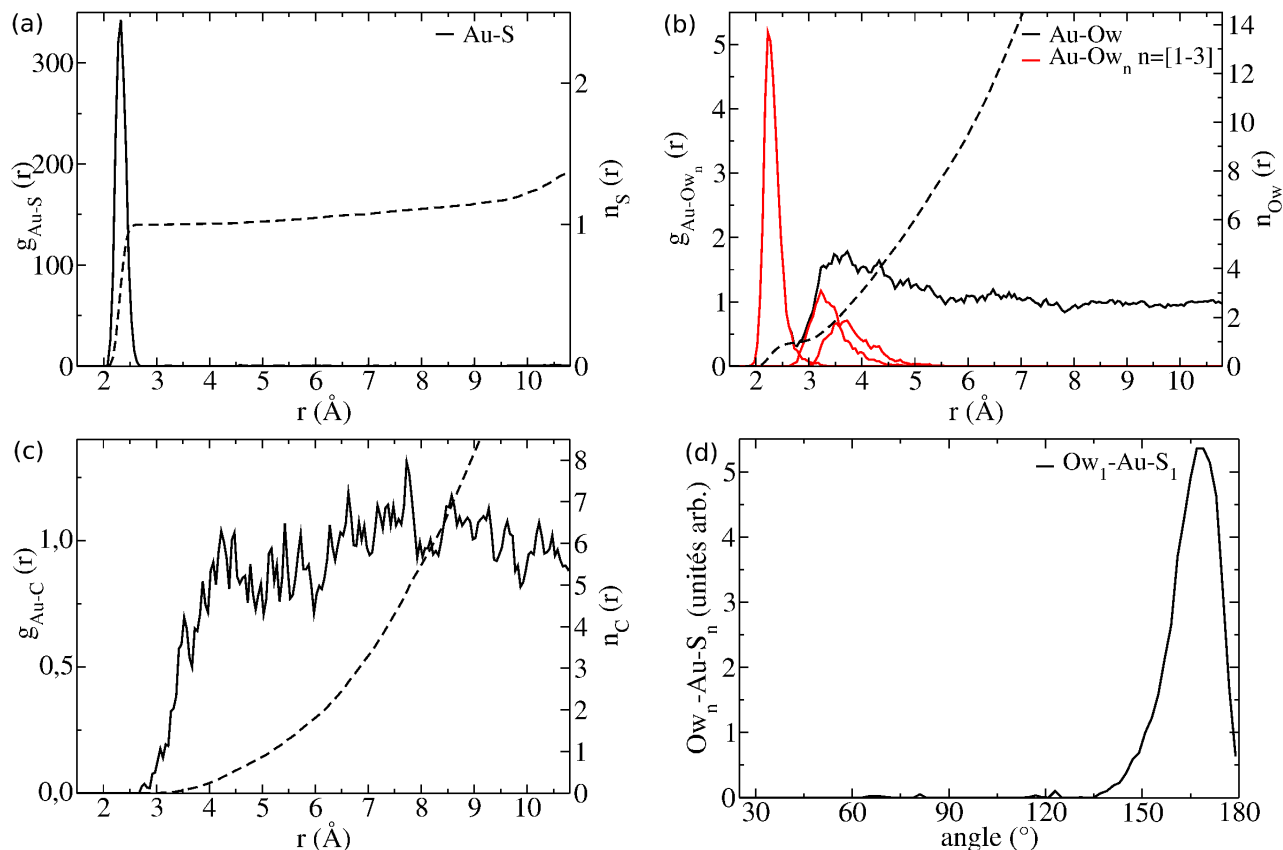
Au(HS)(H₂O)


Figure 5.6 – Fonctions de distribution spatiale de Au(HS)(H₂O) en présence de 25 % de CO_2 pour des conditions supercritiques : (a) Fonction de distribution radiale partielle Au-S ($g_{\text{Au-S}}$). (b) Fonction de distribution radiale partielle Au-Ow ($g_{\text{Au-Ow}}$) et fonctions de distribution radiale Au-Ow de chaque voisin ($g_{\text{Au-Ow}_i}$). (c) Fonction de distribution radiale partielle Au-C ($g_{\text{Au-C}}$). (d) Fonctions de distribution angulaire de l'angle formé avec le soufre et l'oxygène le plus proche ($\text{S}_1\text{-Au-Ow}_1$)

Au(HS)(H₂O) est, une fois encore, un complexe linéaire. L'angle S-Au-Ow a une valeur moyenne de 165° , sa distribution atteignant son maximum pour un angle de 168° (cf. Figure 5.6d).

Le seul pic de la fonction de distribution partielle Au-S ($g_{\text{Au-S}}$) correspond au seul soufre a proximité ($n_{\text{S}} = 1$) et se situe à une distance moyenne ($d_{\text{Au-S}_1}$) de $2,34 \text{ \AA}$ (cf. Figure 5.6a). La fonction $g_{\text{Au-Ow}}$ et les fonctions $g_{\text{Au-Ow}_i}$, montrées Figure 5.6b mettent en évidence que la molécule d'eau impliquée dans le complexe est située à une distance moyenne $d_{\text{Au-Ow}_1}$ de $2,28 \text{ \AA}$. L'ion hydrosulfure et la molécule d'eau appartenant au complexe sont séparés des autres molécules d'eau du système même si un léger chevauchement entre la fonction $g_{\text{Au-Ow}_1}$ et la fonction $g_{\text{Au-Ow}_2}$ existe.

La fonction $g_{\text{Au-C}}$ est moins nettement spatialement séparée des deux autres fonctions de distribution radiale que dans le cas précédent mais sa contribution à la première sphère de solvatation reste très marginale (cf. Figure 5.5c).

Au(HS)(H₂S)

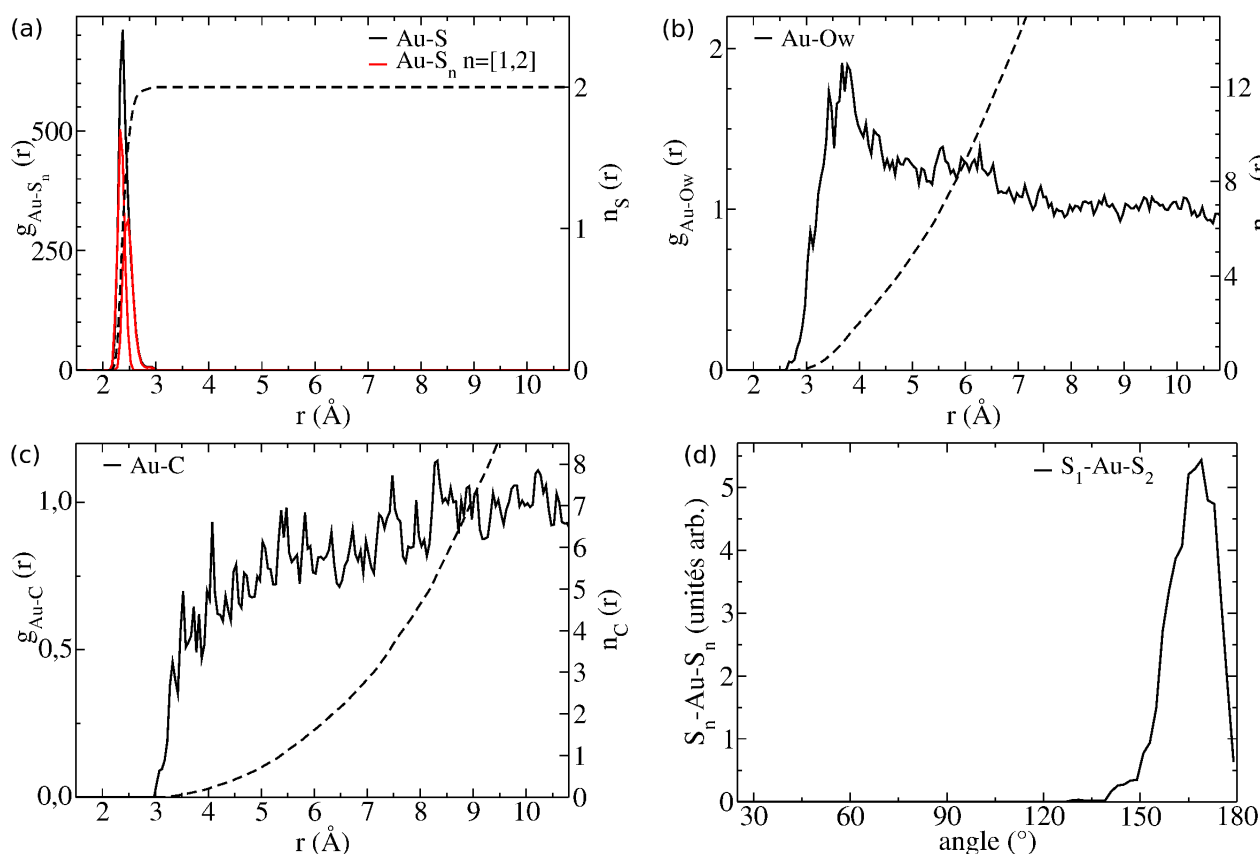


Figure 5.7 – Fonctions de distribution spatiale de Au(HS)(H₂S) en présence de 25 % de CO₂ pour des conditions supercritiques : (a) Fonction de distribution radiale partielle Au-S ($g_{\text{Au-S}}$) et fonctions de distribution radiale Au-S de chaque voisin ($g_{\text{Au-S}_i}$). (b) Fonction de distribution radiale partielle Au-Ow ($g_{\text{Au-Ow}}$). (c) Fonction de distribution radiale partielle Au-C ($g_{\text{Au-C}}$). (d) Fonction de distribution angulaire de l'angle formé avec les deux sulfures les plus proches ($S_1\text{-Au-S}_2$).

Avec un angle S-Au-S moyen de 166°, Au(HS)(H₂S) est lui aussi un complexe linéaire. Sa distribution angulaire, présentée Figure 5.7d, atteint son maximum pour un angle de 167°.

La fonction $g_{\text{Au-S}}$, objet de la Figure 5.7a, possède un seul pic s'étendant de 2,1 à 3 Å et représentant les deux atomes de soufre ($n_{\text{S}} = 2$). L'ion HS⁻ est à une distance moyenne de 2,37 Å, quand H₂S se situe à 2,50 Å.

La Figure 5.7b montre que la fonction $g_{\text{Au-Ow}}$ est en grande partie spatialement séparée de la fonction $g_{\text{Au-S}}$ même si un petit chevauchement des deux fonctions est encore visible.

La fonction $g_{\text{Au-C}}$, objet de la Figure 5.7c, est quant à elle nettement séparée de la fonction $g_{\text{Au-S}}$ puisqu'elle ne devient non nulle qu'à partir de 3 Å.

$\text{Au}(\text{HS})_2^-$

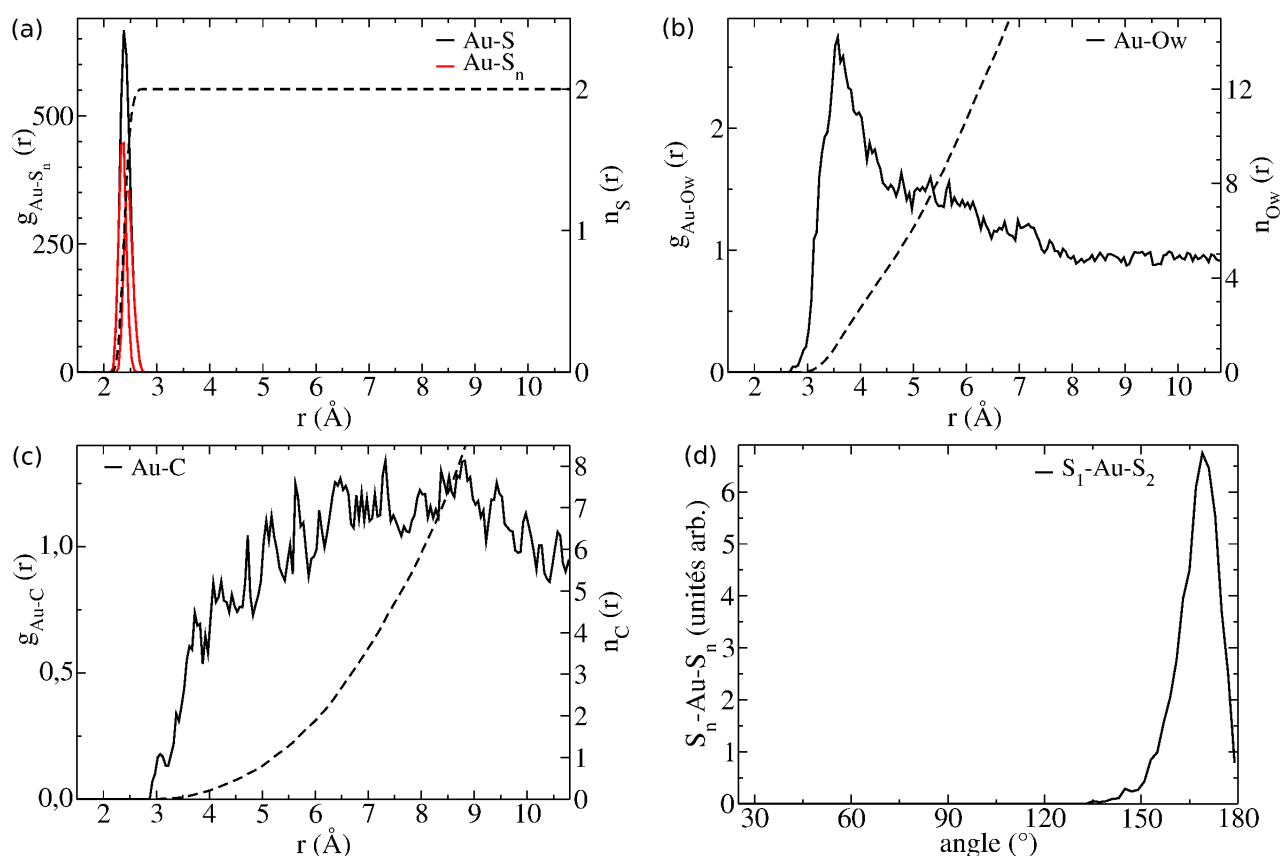


Figure 5.8 – Fonctions de distribution spatiale de $\text{Au}(\text{HS})_2^-$ en présence de 25 % de CO_2 pour des conditions supercritiques : (a) Fonction de distribution radiale partielle Au-S ($g_{\text{Au-S}}$) et fonctions de distribution radiale Au-S de chaque voisin ($g_{\text{Au-S}_i}$). (b) Fonction de distribution radiale partielle Au-Ow ($g_{\text{Au-Ow}}$). (c) Fonction de distribution radiale partielle Au-C ($g_{\text{Au-C}}$). (d) Fonction de distribution angulaire de l'angle formé avec les deux sulfures les plus proches ($\text{S}_1\text{-Au-S}_2$).

$\text{Au}(\text{HS})_2^-$ est notre dernier complexe et il est encore une fois linéaire. Son angle S-Au-S moyen est en effet de 167° pour une distribution angulaire asymétrique présentant son maximum pour un angle de 169° (cf. Figure 5.8d).

Comme pour le complexe précédent, le seul pic de la fonction $g_{\text{Au-S}}$ correspond aux deux atomes de soufre qui se situent à une distance moyenne de 2,41 Å (cf. Figure 5.8a). La fonction

$g_{\text{Au-S}}$ étant moins étendue, les fonctions $g_{\text{Au-Ow}}$ et $g_{\text{Au-C}}$, présentées respectivement Figure 5.8b et Figure 5.8c, sont encore plus nettement séparées que dans le cas de Au(HS)(H₂S).

Les dimensions « caractéristiques » des complexes sont regroupées Table 5.3, celles des complexes dans l'eau pure en conditions supercritiques étant données à titre de comparaison. Il est visible que la géométrie de chacun des complexes est très peu impactée par la présence de dioxyde de carbone à l'exception notable de la distance Au-O dans le cas du complexe Au(HS)(H₂O).

Complexe	X ₁ -M-Y ₂ (°)	$d_{\text{M-X}}$ (Å)
Ag(H ₂ O) _n ⁺	126(129)	-
AgCl ₂ ⁻	159(159)	2,45(2,45)
Au(H ₂ O) ₂ ⁺	166(168)	2,15(2,13)
Au(HS)(H ₂ O)	165(167)	2,34(2,33)/2,35(2,28)
Au(HS)(H ₂ S)	166(166)	2,37(2,38)/2,50(2,50)
Au(HS) ₂ ⁻	167(167)	2,41(2,41)

Table 5.3 – Récapitulatifs de la géométrie des différents complexes de Ag⁺ et de Au⁺ dans les solutions H₂O/CO₂ (angle premier voisin-ion métallique-deuxième voisin et distances entre l'ion métallique et les deux plus proches voisins). Les valeurs obtenues dans l'eau pure sont rappelées entre parenthèses.

5.5 Signaux MD-EXAFS : peu de modifications en présence de CO₂

Le calcul des signaux MD-EXAFS pour les différents complexes de l'argent et de l'or en présence de CO₂ a été effectué. Ils sont comparés à ceux obtenus dans l'eau pure Figures 5.9a et 5.9b.

De 2,5 à 9 Å⁻¹, il sont quasi-identiques, les seules différences perceptibles étant une amplitude et une fréquence légèrement moindre pour les systèmes de ce chapitre. A partir de 9 Å⁻¹, les signaux des complexes AgCl₂⁻, Au(HS)₂⁻ et Au(HS)(H₂S) présentent des oscillations absentes dans le cas de l'eau pure. Il est intéressant de noter que cela ne touche que les complexes où le métal est entouré par deux atomes identiques autres que l'oxygène.

Cet effet semble être dû aux diffusions multiples particulièrement importantes dans le cas des géométries linéaires avec deux atomes rétro-diffuseurs plus « lourds » que l'oxygène. Un meilleur échantillonnage avec des trajectoires plus longues est sans doute nécessaire.

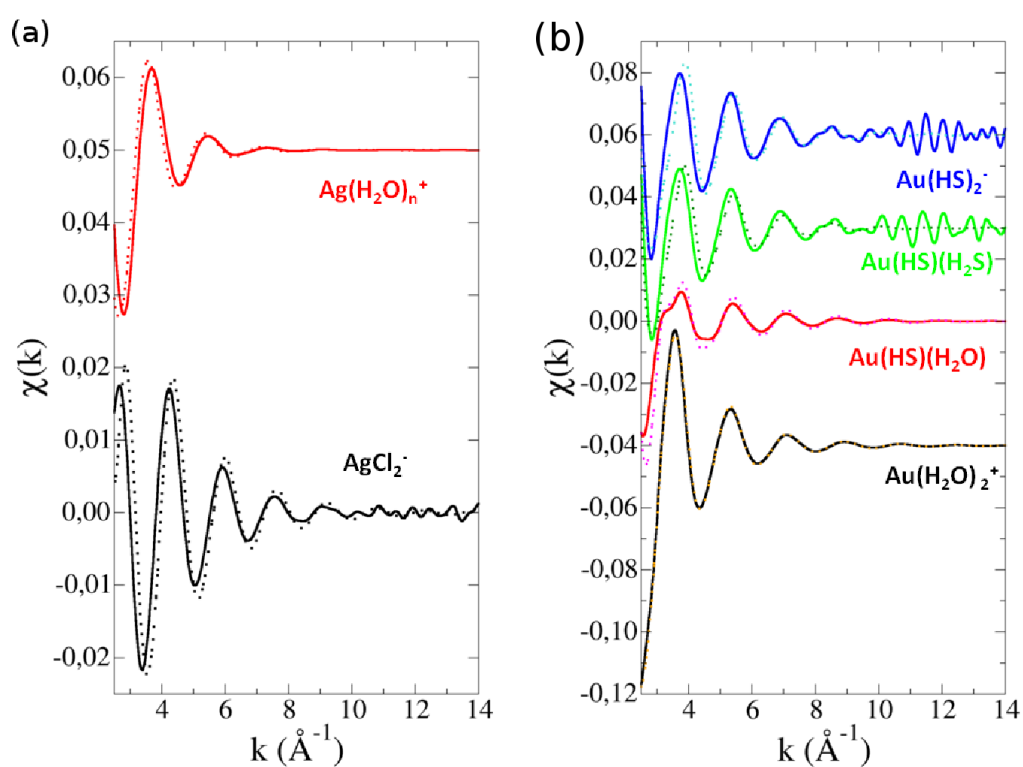


Figure 5.9 – Signaux MD-EXAFS des différents complexes identifiés en présence de 25 % de CO₂ (ligne continue) et comparaison avec les signaux obtenus dans l'eau pure (ligne pointillée) : (a) Complexes de l'argent. (b) Complexes de l'or.

5.6 Discussion

Les données présentées dans ce chapitre sur l'influence du dioxyde de carbone sur la solvation de l'or et de l'argent ne sont que les premiers résultats obtenus sur ces systèmes et d'autres simulations doivent être effectuées (sur les complexes chlorés de l'or et/ou en présence d'ion sodium) pour avoir une meilleure vue d'ensemble. Toutefois de premières discussion et interprétation peuvent être faites.

La première constatation est que les géométries des complexes observés dans ce chapitre sont quasi-identiques à celles présentées dans le chapitre précédent comme le montre la Table 5.3. Les légères différences peuvent d'ailleurs être imputables en partie à l'écart de température entre les deux séries de simulations (650 K vs 773 K). Par voie de conséquence, il est logique que les signaux MD-EXAFS calculés, présentés Figure 5.9, soient eux aussi très proches à ceux obtenus dans l'eau pure en conditions supercritiques.

L'analyse des fonctions de distribution partielle ion métallique-oxygène de l'eau (g_{M-Ow}) ou ion métallique-carbone du dioxyde de carbone (g_{M-C}) apportent deux informations supplémentaires. La première est que ce sont toujours les molécules d'eau qui solvatent les complexes métalliques et que les dioxydes de carbone apparaissent rarement dans la première couche de solvation. Une solvation directe par le dioxyde de carbone en conditions supercritiques, comme suggéré dans les travaux de Pokrovski *et al.*[71, 204], n'est donc pas observée pour cette teneur en CO₂ (25 %).

La seconde information nous est donnée par la « queue » des fonctions g_{M-Ow} . Passé le dernier minimum, elles décroissent en effet beaucoup plus lentement vers la valeur 1 par rapport à ce qui était observé dans le cas de l'eau pure. Cela est sans doute le signe d'une solvation préférentielle du complexe par les molécules d'eau qui pourrait être à l'origine d'une démixtion partielle de notre système susceptible d'augmenter pour des concentrations en ions plus élevées. Il est intéressant de noter que cet effet est plus marqué dans le cas de l'argent que de l'or : la fonction g_{Au-Ow} atteint une valeur de 1 vers 8 Å alors que la décroissance de la fonction g_{Ag-Ow} ne semble pas encore finie vers 11 Å.

Cette différence entre les systèmes de l'argent et de l'or n'est pas la seule. Ainsi l'influence du dioxyde de carbone ne semble pas la même selon que l'on parle de la stabilité des complexes chlorés de l'argent ou de celle des complexes hydrosulfurés de l'or. En effet, le seul complexe observé en présence d'ions chlorures dans le cas de l'argent est $AgCl_2^-$ avec un ion Na^+ restant présent à proximité du complexe. Même lorsque la configuration de départ comprend un ion sodium et un ion chlorure éloignés de l'ion Ag^+ , le complexe $AgCl_2^-Na^+$ se reforme spontanément comme le montre la simulation Ag-C-3. Cela n'était pas le cas lors de la solvation dans l'eau pure où, pour une concentration équivalente, un équilibre entre les complexes $AgCl_2^-$ et $AgCl(HO)$ était

présent et où l'ion Na⁺ était beaucoup plus libre. Ce phénomène est interprétable en terme de constante diélectrique du milieu qui chute en présence de dioxyde de carbone.

Dans le cas de l'or, les mêmes complexes que pour l'eau pure sont observés et, lorsque le disulfure d'hydrogène est éloigné de l'or dans la simulation Au-C-3, le complexe Au(HS)(H₂S) ne se reforme pas. Cette dissemblance apparaissant à première vue doit être nuancée. Il est en effet possible qu'une simulation, avec un complexe Au(HS) d'un côté et un ion hydrosulfure HS⁻ ainsi qu'un Na⁺ de l'autre, eut entraîné la formation d'un complexe Au(HS)₂⁻-Na⁺ semblable à ce qui est observé pour l'argent. De plus, comme pour le chapitre précédent, l'absence d'échange de ligands rend difficile l'évaluation de la stabilité relative des complexes.

Quoiqu'il en soit, l'ion Au⁺ a la faculté de former des complexes sulfurés neutres, de petites tailles et susceptibles de s'insérer facilement dans des clusters de molécules d'eau grâce à la formation de liaisons hydrogène. Cette faculté, déjà avancée pour expliquer sa relative volatilité par rapport à l'argent[205], qui lui possède une affinité moindre pour le soufre[204], semble devoir également lui permettre d'être plus soluble en présence de dioxyde de carbone. Cette interprétation repose sur le fait que l'ion hydrosulfure est l'espèce soufrée prédominante dans le phénomène de solvataion de l'or ce qui est peut-être remis en question après la découverte de la stabilité de l'espèce S₃²⁻ en conditions supercritiques[208, 209].

5.7 Conclusions

Dans ce chapitre nous avons effectués des simulations sur la solvataion de l'or et de l'argent dans l'eau en présence de dioxyde de carbone pour des conditions supercritiques. La confrontation des résultats obtenus avec ceux du chapitre précédent nous a alors permis d'étudier l'effet du dioxyde de carbone.

Si son influence sur la géométrie des complexes observés est limitée pour l'or comme pour l'argent, celle sur la stabilité de ces complexes est différente selon les complexes métalliques étudiés. Les complexes chlorés de l'argent sont ainsi fortement impactés et ce dernier voit sa solubilité diminuer. En revanche, l'or, avec ses complexes soufrés neutres, ne semble pas subir d'effets notables.

Ces résultats sont toutefois encore incomplets et des simulations supplémentaires sont nécessaires, notamment dans le cas de l'or en étudiant les complexes chlorés, des complexes avec d'autres espèces soufrées ou encore l'influence des ions sodium.

Conclusion générale

Les travaux sur la simulation moléculaire de la solvatation de l'or et de l'argent en conditions supercritiques présentés dans cette thèse s'inscrivent dans le cadre plus général de l'étude du transport des espèces métalliques d'intérêt par les fluides hydrothermaux. La compréhension de ce phénomène doit permettre celle des processus de formation des gisements métallifères et ainsi, à long terme, la localisation de nouvelles ressources minières. Afin d'atteindre ce but ultime, la connaissance de la spéciation et de la solubilité des espèces concernées en fonction de la pression, de la température ou de la composition chimique du milieu est une étape cruciale dans laquelle les outils de la simulation moléculaire ont toute leur place.

La première étape de notre travail a été d'étudier la façon de corriger une limitation d'une des techniques de simulation moléculaire que nous avons utilisées, la théorie de la fonctionnelle de la densité. Cette dernière a la particularité de mal prendre en compte les forces de dispersion à longue distance ce qui, dans le cas de la simulation de l'eau, notre principal solvant, a des conséquences non négligeables. Les essais que nous avons effectués avec la correction de Grimme ont montré qu'il est possible de simuler l'eau de manière satisfaisante à conditions ambiantes et que cette correction est transférable à des conditions supercritiques malgré le fait qu'elle soit semi-empirique.

Ce problème technique résolu, nous sommes passés à l'étude de l'eau pure et des solutions $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ en conditions supercritique en l'absence de nos ions métalliques. Nous avons ainsi observé que l'organisation des molécules d'eau est plus fragmentée à haute température et basse densité mais que c'est la présence de CO_2 qui a le plus d'impact.

Nous avons pu ensuite nous intéresser à la solvatation des ions métalliques dans l'eau pure en conditions supercritiques, en présence respectivement d'ions chlorure pour l'argent et d'ions hydrosulfure pour l'or. Les résultats sur les complexes chlorés ont permis une interprétation des résultats expérimentaux et une réelle avancée quant à la connaissance de la spéciation de l'argent. Dans le cas de l'or, l'étude menée sur les complexes hydrosulfurés a mis en évidence la nécessité d'envisager la contribution d'autres espèces soufrées pour expliquer et interpréter les résultats expérimentaux existants.

La dernière étape de notre travail a été consacrée à l'étude de l'influence de la présence de CO_2 sur les phénomènes de solvatation précédemment observés dans l'eau pure. Les résultats obtenus ont montré une chute de la stabilité des complexes chlorés de l'argent alors que les complexes hydrosulfurés de l'or restent peu impactés.

Bien que cette thèse ait permis d'en apprendre davantage sur la solvatation de l'or et de l'argent dans les fluides hydrothermaux, de nombreuses choses restent à faire dans ce domaine.

La première d'entre elles, déjà évoquée dans le manuscrit, est la production de nouvelles dynamiques sur les complexes de l'or notamment avec des espèces soufrées autres que l'ion hydrosulfure comme par exemple S_3^{2-} .

Une deuxième perspective est l'extraction à partir de simulations moléculaires de données thermodynamiques comme le potentiel chimique ou des constantes de dissolution, nécessaires à l'élaboration de modèles de solubilité par les géochimistes.

Un troisième axe, lié indirectement au précédent, est le développement de potentiels classiques permettant des simulations plus longues sur des systèmes de plus grande taille et dans des ensembles thermodynamiques plus représentatifs (ensemble grand canonique par exemple).

Dans tous les cas, la simulation moléculaire a encore beaucoup à apporter dans la connaissance des phénomènes géochimiques ayant lieu dans les fluides hydrothermaux.

Annexe A

Étude de la convergence

A.1 Le code CP2K et la méthode *Gaussian and plane waves*

Le code CP2K[34] utilise une méthode reposant sur la représentation simultanée de la densité électronique sur une base de gaussiennes et une base d'ondes planes (méthode GPW pour *Gaussian and plane waves* en anglais) afin de pouvoir optimiser le temps de calcul à la fois dans l'espace réel et dans l'espace réciproque[35]. L'un des points clés est la « cartographie » des fonctions gaussiennes qui est faite en prenant les valeurs des dites fonctions au niveau des nœuds d'une grille. La finesse du maillage de cette grille est déterminée par un rayon de coupure de densité de charge dans l'espace réciproque, nommé par la suite R_c .

La base utilisée dans l'espace réel est constituée de gaussiennes étroites mais aussi de gaussiennes larges. Or si il est nécessaire et relativement rapide de cartographier les plus étroites sur une grille fine (variations rapides de leur valeur sur un nombre limité de points), cela prend du temps à faire dans le cas des plus larges sans apporter un gain important quant à la précision (variations lentes de leur valeur sur un grand nombre de points). Afin d'éviter ce problème, plusieurs grilles différentes sont utilisées dont la finesse est déterminé par un rayon de coupure, R_c^i , défini par la formule :

$$R_c^i = \frac{R_c}{3^{i-1}} \quad (\text{A.1})$$

avec $i = [1, N]$ où N représente le nombre total de grilles.

Le lien entre l'exposant de la gaussienne η et la grille choisie pour bien la cartographier est assuré par le rayon de coupure relatif R_{rel} , selon la formule suivante :

$$R_c^i \geq \eta R_{rel} \quad (\text{A.2})$$

Le choix de R_c et celui de N dépendent donc du plus petit et du plus grand exposant des gaussiennes de la base utilisée.

De plus, dans le cas du terme d'échange corrélation, il est en réalité plus approprié d'associer à chaque nœud de la grille non pas la valeur de la fonction en ce point mais plutôt sa valeur moyenne au voisinage de ce point. C'est pourquoi une option de lissage de cette dernière (appelée S pour *smoothing* en anglais) est disponible ce qui permet de réduire la valeur du R_c utilisé.

Le lecteur est invité à lire la publication de VandeVondele *et al.*[35] pour plus de détails.

Dans cette annexe est présentée une étude de l'influence sur la convergence de nos calculs de trois des quatre paramètres précédemment évoqués¹ : R_c , R_{rel} et l'option de lissage S .

A.2 Méthode

La convergence de nos calculs a été déterminée par l'observation des forces s'exerçant sur les atomes de nos différents systèmes. Différentes valeurs ont été testées pour le rayon de coupure de densité de charge (R_c) et le rayon de coupure relatif (R_{rel}), l'effet de l'emploi ou non d'une option de lissage (S) ayant aussi été étudié (il s'agit de l'option NN50 du code CP2K). Le nombre de grilles est en revanche resté invariant lors de nos tests et fixé à $N = 6$. Pour plus de simplicité, les paramètres seront souvent écrits avec la notation $R_c/N/R_{rel}$ (+ S le cas échéant).

Les forces s'appliquant sur chaque atome sont calculés pour chaque jeu de paramètres pour une configuration du système supposée représentative. La statistique étant limitée pour les ions argent, sodium et chlorures (respectivement 1, 1 et 3 ions par configuration), l'étude a été étendue à une dizaine de configurations pour les systèmes concernés.

Les forces s'exerçant sur les atomes pour les différents jeux de paramètres sont tracées en fonction de celles obtenues pour des paramètres pour lesquels la convergence est supposée atteinte ($R_c = 1200$ Ry avec S). Pour tester si la convergence est déjà atteinte pour un autre jeu de paramètres, nous cherchons si une forte corrélation entre les deux jeux de forces existe (une droite devrait alors être obtenue).

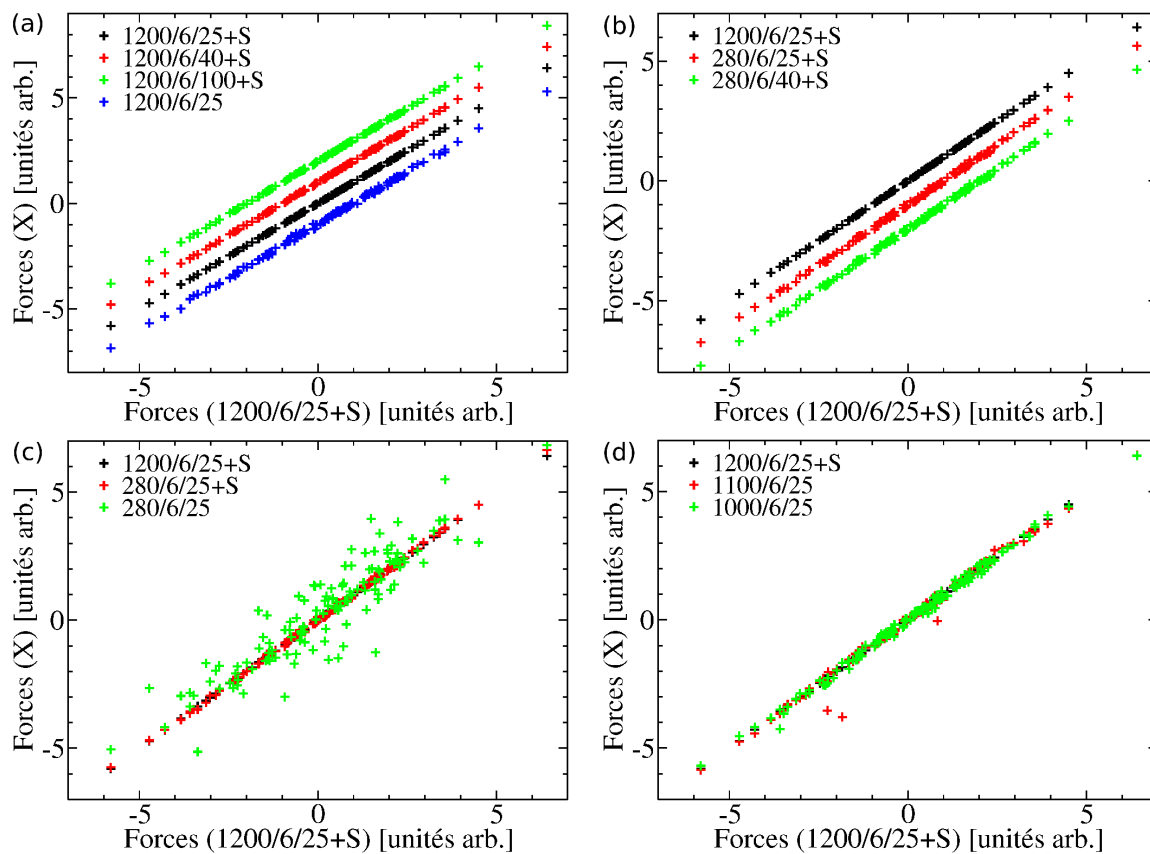


Figure A.1 – Étude de la convergence des forces dans le cas d'un système d'eau pure. Forces subies par les atomes d'oxygène pour les jeux de paramètres : (a) 1200/6/X avec $X = 25, 40$ ou 100 , avec ou sans lissage S . (b) 280/6/X+S avec $X = 25$ ou 40 . (c) 280/6/25 avec ou sans lissage S . (d) X/6/25 avec $X = 1000$ ou 1100 , sans lissage S . N.B. : le jeu de paramètres de référence pour lequel les forces sont supposées convergées est 1200/6/25+S. N.B. bis : les tracés présentés panneaux (a) et (b) sont normalement confondus. Ils ont été décalés pour plus de lisibilité.

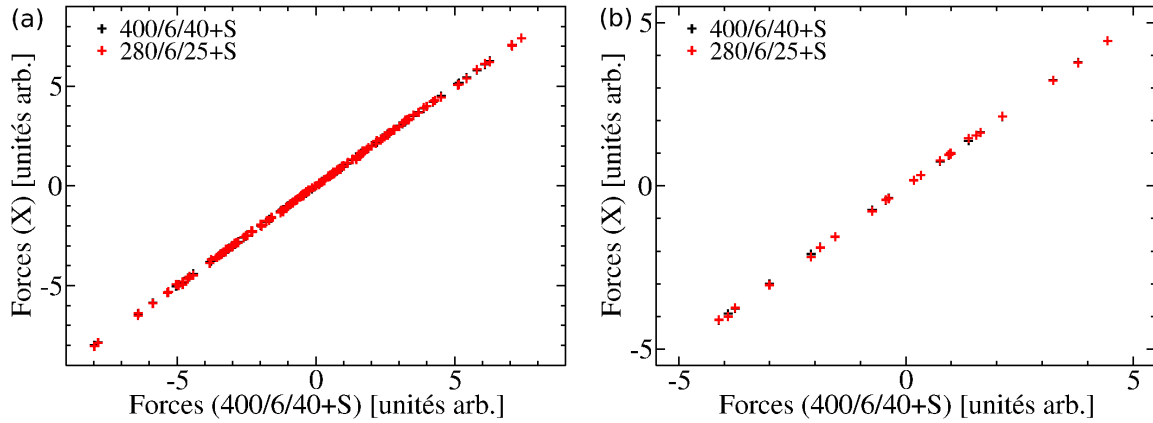


Figure A.2 – Étude de la convergence des forces dans le cas d'un système $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$. Forces subies pour les jeux de paramètres 280/6/25+S et 400/6/40+S : (a) par les atomes d'oxygène. (b) par les atomes de carbone. N.B. : le jeu de paramètres de référence pour lequel les forces sont supposées convergées est 400/6/40+S.

A.3 Étude de la convergence des forces

A.3.1 Eau pure et solutions mixtes $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$: l'importance du lissage

Les forces dans le cas de l'eau ont été regardées pour les atomes d'oxygène, qui après une première analyse, semblaient être ceux pour lesquels les forces convergeaient « le moins facilement ». Pour rappel, la base utilisée pour l'oxygène et l'hydrogène est la base TZV2P[81] (pour *triple-zeta valence doubly polarized*).

Nous avons fait l'hypothèse que la convergence était atteinte pour les paramètres suivants : un rayon de coupure de densité de charge (R_c) de 1200 Ry, un rayon de coupure relatif (R_{rel}) de 25 Ry, un nombre de grilles de 6 et l'option de lissage (S) activée (1200/6/25+S).

Pour les atomes d'oxygène, le passage à un R_{rel} plus élevé que 25 (ici 40 ou 100) ne semble pas avoir d'influence que cela soit pour une valeur de R_c de 1200 Ry (cf. Figure A.1a) ou de 280 Ry toujours (cf. Figure A.1b), l'option de lissage étant activée dans les deux cas.

Pour un R_c égal à 1200 Ry, l'influence du lissage est légère (cf. Figure A.1a) : un écart à la linéarité est tout de même observé pour certains points en absence de lissage. En revanche pour des valeurs plus basses, l'importance du lissage apparaît plus nettement, les forces ayant déjà convergé pour $R_c = 280$ Ry si celui-ci est activé (cf. Figure A.1c). Dans le cas contraire, une convergence satisfaisante n'est pas atteinte avant des valeurs de R_c égales à 1000 ou 1100 Ry

1. Il a été choisi de laisser le nombre de grilles N constant afin de voir l'influence du R_{rel} . Une étude avec un R_{rel} fixé et un nombre de grilles susceptible de fluctuer aurait toutefois aussi pu être menée.

(cf. Figure A.1d) et en aucun cas à 280 Ry (cf. Figure A.1c).

L'atome d'oxygène ayant le potentiel le plus dur, la présence d'atomes de carbone ne devrait pas influencer sur la convergence des forces dans le système. Cela est confirmé par les Figures A.2a et A.2b présentant respectivement les forces s'appliquant sur les atomes d'oxygène et sur les atomes de carbone (la base choisie dans le cas de ces derniers étant la même que pour l'oxygène et l'hydrogène, la base TZV2P). La convergence est atteinte dès le jeu de paramètres 280/6/25+S.

Le jeu de paramètres 280/6/25+S semble donc être suffisant pour assurer la convergence des forces. Néanmoins pour plus de sécurité, nous avons choisi d'utiliser dans le cas de l'eau pure et des solutions mixtes les paramètres suivants : $R_c = 400$ Ry, $N = 6$ et $R_{rel} = 35$ Ry.

De plus, l'option de lissage a montré toute son utilité permettant effectivement de réduire de beaucoup le R_c nécessaire. Par conséquent, elle sera toujours activée quelque soient nos systèmes.

A.3.2 Systèmes chlorés de l'argent (AgCl_3 dans H_2O) : l'importance du rayon de coupure relatif

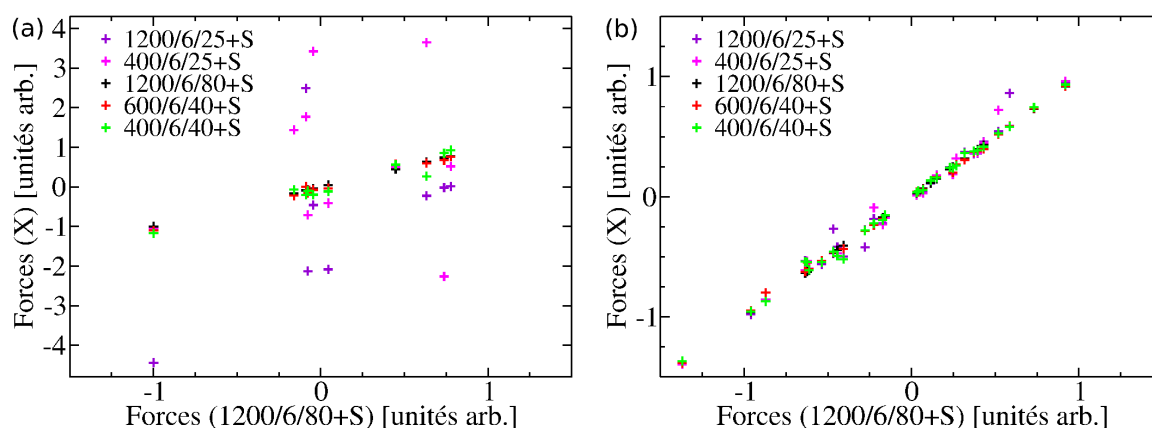


Figure A.3 – Étude de la convergence des forces dans le cas du système AgCl_3 dans H_2O . Forces subies pour différents jeux de paramètres $X/6/Y+S$ avec $X = 400, 600$ ou 1200 et $Y = 25$ ou 40 : (a) par les atomes d'argent. (b) par les atomes de chlore. N.B. : le jeu de paramètres de référence pour lequel les forces sont supposées convergées est 1200/6/80+S.

La convergence des forces est regardée uniquement sur les atomes de chlore et d'argent en supposant que les résultats précédents sur les atomes d'oxygène sont toujours valables dans ce nouveau système. Cette hypothèse sera par ailleurs étudiée et confirmée dans la partie (A.3.2). Si la base utilisée pour le chlore est la même que précédemment (TZV2P), celle utilisée pour l'argent est la base DZVP-MOLOPT[210] (pour *double-zeta valence plus polarization*).

Pour l'argent, un R_{rel} de 25 Ry n'est plus suffisant et une valeur de 40 Ry est nécessaire pour permettre une convergence acceptable (cf. Figure A.3a). Le R_{rel} étant fixé à cette valeur, la convergence semble atteinte pour un R_c de 600 Ry (voire dès 400 Ry).

Les résultats sur les atomes de chlore montrent qu'un R_{rel} de 25 Ry est également insuffisant même si l'effet est moins marqué que pour l'argent (cf. Figure A.3b). Avec un R_{rel} fixé à 40 Ry, un R_c de 400 Ry semble suffisant.

Il est intéressant de noter que pour un R_{rel} choisi trop petit (par exemple dans notre cas 25 Ry), un R_c plus grand n'est pas nécessairement synonyme de meilleure convergence. La raison en est le nombre de grilles, choisi fixe dans nos calculs. Certaines fonctions gaussiennes sont alors « cartographiées » sur une grille au maillage moins dense qu'auparavant.

L'influence de la charge

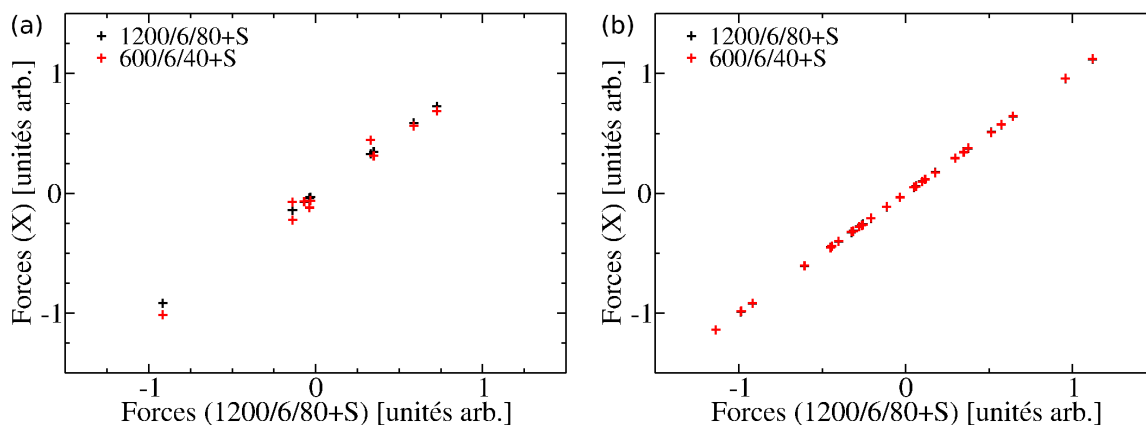


Figure A.4 – Étude de la convergence des forces dans le cas du système AgCl_3^{2-} dans H_2O . Forces subies pour le jeu de paramètres 600/6/40+S : (a) par les atomes d'argent. (b) par les atomes de chlore. N.B. : le jeu de paramètres de référence pour lequel les forces sont supposées convergées est 1200/6/80+S.

Les calculs précédents ont été faits sur un système neutre AgCl_3 dans H_2O , non représentatif de ceux que nous étudions (mauvais degrés d'oxydation). Deux calculs supplémentaires ont donc été effectués avec les paramètres 1200/6/80+S et 600/6/40+S sur le système AgCl_3^{2-} dans H_2O qui présente une charge apparente de -2. Les forces s'exerçant sur l'argent semblent avoir convergé de la même façon que pour un système non chargé pour des paramètres 600/6/40+S (cf. Figure A.4).

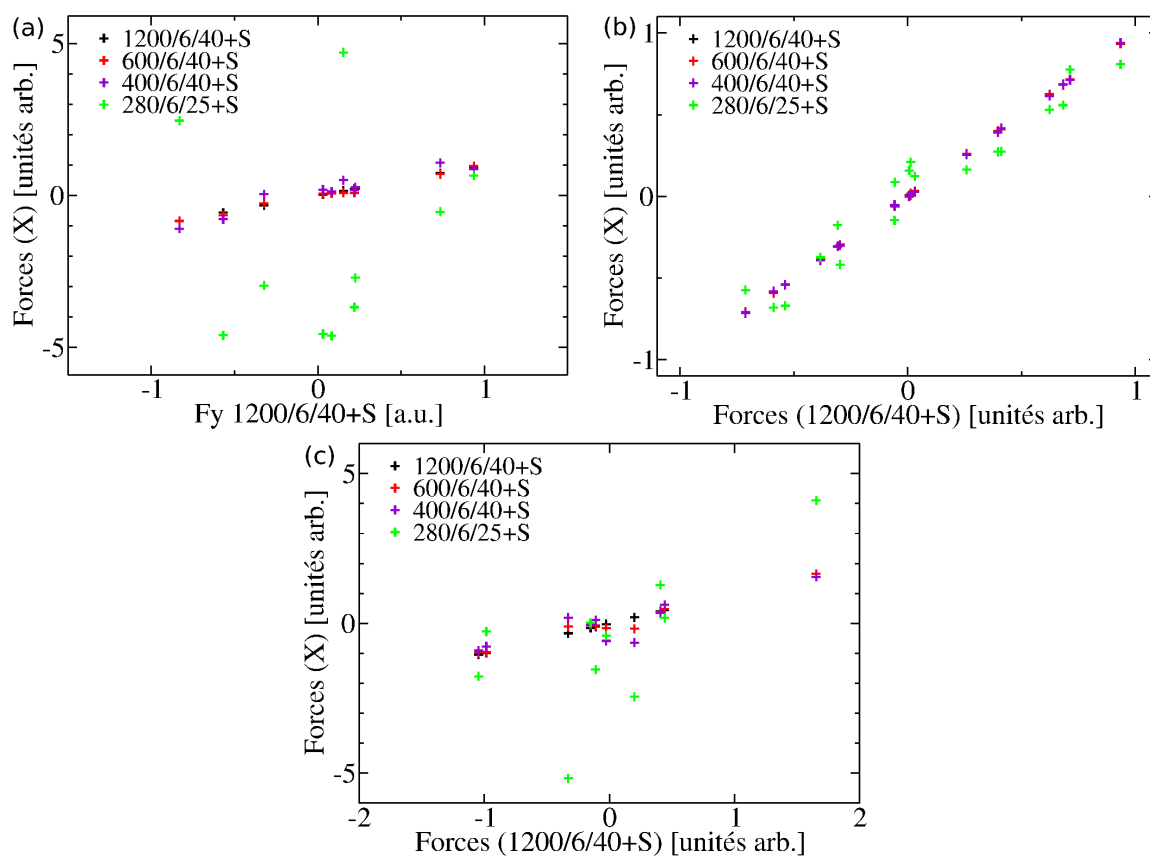


Figure A.5 – Étude de la convergence des forces dans le cas du système $\text{Na}^+ + \text{AgCl}_2^-$ dans H_2O . Forces subies pour différents jeux de paramètres $X/6/Y+S$ avec $X = 280, 400$ ou 600 et $Y = 25$ ou 40 : (a) par les atomes de sodium. (b) par les atomes de chlore. (c) par les atomes de d'argent. N.B. : le jeu de paramètres de références pour lequel les forces sont supposées convergées est $1200/6/40+S$.

L'atome de sodium (système $\text{Na}^+ + \text{AgCl}_2^-$ dans H_2O)

L'effet de la présence du sodium sur la convergence des forces a été étudié, la base DZVP-MOLOPT étant de nouveau utilisée pour cet atome.

La convergence des forces s'exerçant sur l'ion sodium semble atteinte, un R_{rel} de 40 Ry étant fixé, pour un R_c de 600 Ry (cf. Figure A.5a).

Aucun effet n'est visible sur les atomes de chlore puisque les forces convergent correctement dès 400 Ry avec un relative cut-off de 40 Ry (cf. Figure A.5b) comme pour le système précédent. En revanche, dans le cas de l'argent, il semble y avoir une différence : un R_c de 400 Ry est loin de permettre une convergence correcte et même une valeur de 600 Ry ne donne pas une aussi bonne convergence que précédemment même si elle semble suffisante (cf. Figure A.5c).

Après avoir menée cette étude, nous avons choisi le jeu de paramètres pour les calculs sur les systèmes de l'argent suivant : $R_c = 600$ Ry, $N = 6$ et $R_{rel} = 40$ Ry avec lissage. Nous n'avons pas mené d'étude dans le cas de l'or et le même jeu de paramètres a été utilisé en supposant que nos calculs étaient convergés, les systèmes de l'or ne contenant pas de sodium par ailleurs.

A.4 Exemples de conséquences dans le cas de l'eau.

L'étude systématique, présentée dans la partie précédente, a été menée après que nous ayons remarqué certains résultats curieux lors de nos simulations de dynamique moléculaire sur l'eau effectuées avec des valeurs pour les rayons de coupure R_c trouvées dans la littérature (principalement 280 Ry) [81, 83–86, 105, 106]. L'utilisation ou non de l'option de lissage S , qui est importante comme nous l'avons vu, n'était en effet pas précisé et cette dernière n'est pas sélectionnée par défaut dans le code CP2K si bien que nos calculs s'avéraient non convergés.

L'effet de la convergence ou non des calculs sur les propriétés de l'eau simulée est montré Figure A.6 pour la fonction de distribution radiale partielle O-O et Table A.1 pour la diffusion. Le jeu de paramètres pour le résultat non convergé est 280/6/25. Les simulations ont été faites avec la fonctionnelle BLYP[29, 30] sans correction des forces de dispersion.

Conditions	Système convergé	Système non convergé
Ambiantes	0,01 Å ² ps ⁻¹	0,02 Å ² ps ⁻¹
Supercritiques	5,1 Å ² ps ⁻¹	1,8 Å ² ps ⁻¹

Table A.1 – Comparaison des coefficients d'auto-diffusion calculés à partir de simulations convergées ou non pour des conditions ambiantes et supercritiques (Formule d'Einstein).

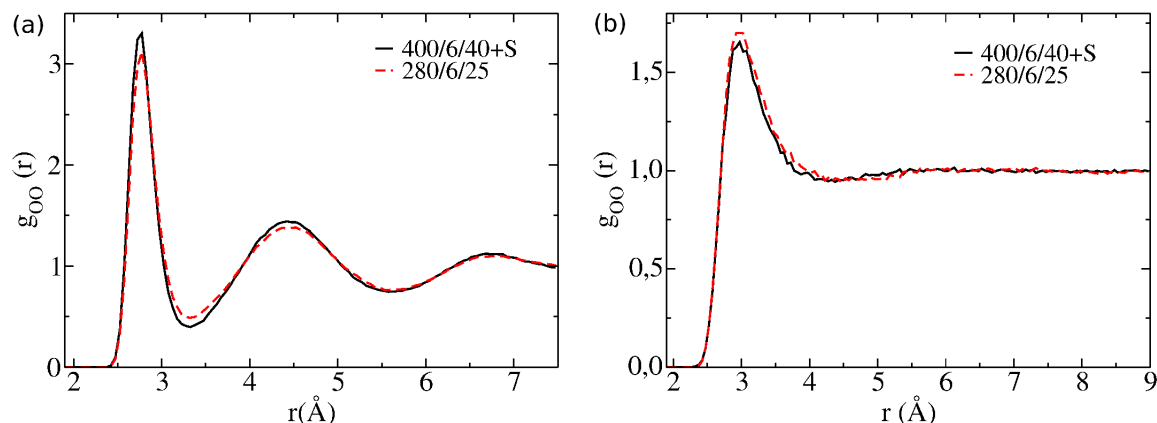


Figure A.6 – Effet de la convergence ou non des forces sur la fonction de distribution radiale partielle O-O de l'eau simulée pour (a) des conditions ambiantes ou (b) supercritiques.

L'analyse des fonctions de distribution radiale montre que la convergence a peu d'influence sur la structure de l'eau simulée que cela soit pour des conditions ambiantes ou supercritiques.

Les coefficients d'auto-diffusion, eux, sont impactés. Cela n'est pas visible à température ambiante puisque la fonctionnelle BLYP sans correction des forces de dispersion donne déjà un coefficient d'auto-diffusion très bas. En revanche, en conditions supercritiques, le coefficient d'auto-diffusion pour un calcul non convergé est environ trois fois plus petit que celui obtenu avec des paramètres permettant une bonne convergence.

Cet effet est également observé dans le cas de l'argent ou lorsqu'une correction des forces de dispersion est utilisée (résultats non montrés ici). Or la mobilité des différents atomes et molécules est très importante pour nous, notamment afin de pouvoir conclure quant à la stabilité relative des différents complexes métalliques observés.

A.5 Conclusions

Dans cette annexe, nous avons présenté les tests effectués pour choisir les valeurs de certains paramètres pour les différents systèmes étudiés. L'importance particulière du rayon de coupure relatif et de l'option de lissage, paramètres spécifiques au code CP2K, a été mise en lumière. L'effet d'un mauvais paramétrage sur la dynamique de nos systèmes a également été démontré.

Références bibliographiques

- [1] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller, and E. Teller, “Equation of state calculations by fast computing machines,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 21, pp. 1087–1092, June 1953.
- [2] P. Langevin, “Sur la théorie du mouvement brownien,” *CR Acad. Sci. Paris*, vol. 146, no. 530-533, 1908.
- [3] A. Laio and M. Parrinello, “Escaping free-energy minima,” *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 99, pp. 12562–12566, Jan. 2002.
- [4] M. Iannuzzi, A. Laio, and M. Parrinello, “Efficient exploration of reactive potential energy surfaces using car-parrinello molecular dynamics,” *Physical Review Letters*, vol. 90, p. 238302, June 2003.
- [5] F. Wang and D. P. Landau, “Efficient, multiple-range random walk algorithm to calculate the density of states,” *Physical Review Letters*, vol. 86, pp. 2050–2053, Mar. 2001.
- [6] F. Wang and D. P. Landau, “Determining the density of states for classical statistical models : A random walk algorithm to produce a flat histogram,” *Physical Review E*, vol. 64, p. 056101, Oct. 2001.
- [7] J. L. Rivail, *Eléments de chimie quantique à l’usage des chimistes*. InterEditions, 1994.
- [8] A. Szabo and N. S. Ostlund, *Modern quantum chemistry : introduction to advanced electronic structure theory*. Dover Publications, 1996.
- [9] C. Møller and M. S. Plesset, “Note on an approximation treatment for many-electron systems,” *Physical Review*, vol. 46, pp. 618–622, Oct. 1934.
- [10] B. L. Hammond, W. A. Lester, and P. J. P. J. Reynolds, *Monte Carlo Methods in Ab Initio Quantum Chemistry*. 1994.

- [11] W. M. C. Foulkes, L. Mitas, R. J. Needs, and G. Rajagopal, “Quantum monte carlo simulations of solids,” *Reviews of Modern Physics*, vol. 73, pp. 33–83, Jan. 2001.
- [12] D. M. Ceperley and M. H. Kalos, “Quantum many-body problems,” in *Monte Carlo Methods in Statistical Physics* (K. Binder, ed.), vol. 7, pp. 145–194, Berlin, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg, 1986.
- [13] J. L. F. Abascal and C. Vega, “A general purpose model for the condensed phases of water : TIP4P/2005,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 123, no. 23, p. 234505, 2005.
- [14] H. B. G. Casimir and D. Polder, “The influence of retardation on the london-van der waals forces,” *Physical Review*, vol. 73, pp. 360–372, Feb. 1948.
- [15] H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. van Gunsteren, A. DiNola, and J. R. Haak, “Molecular dynamics with coupling to an external bath,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 81, pp. 3684–3690, Oct. 1984.
- [16] H. C. Andersen, “Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 72, pp. 2384–2393, Feb. 1980.
- [17] S. Nosé, “A molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble,” *Molecular Physics*, vol. 52, no. 2, pp. 255–268, 1984.
- [18] W. G. Hoover, “Canonical dynamics : Equilibrium phase-space distributions,” *Physical Review A*, vol. 31, pp. 1695–1697, Mar. 1985.
- [19] S. Nosé, “A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 81, pp. 511–519, July 1984.
- [20] G. J. Martyna, M. L. Klein, and M. Tuckerman, “Nosé–Hoover chains : The canonical ensemble via continuous dynamics,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 97, pp. 2635–2643, Aug. 1992.
- [21] D. Marx and J. Hutter, *Ab initio molecular dynamics : basic theory and advanced methods*. Cambridge University Press, 2009.
- [22] M. Born, K. Huang, M. Born, M. Born, G. Physicist, and G. Britain, *Dynamical theory of crystal lattices*. Clarendon Press Oxford, 1956.
- [23] E. Deumens, A. Diz, R. Longo, and Y. Öhrn, “Time-dependent theoretical treatments of the dynamics of electrons and nuclei in molecular systems,” *Reviews of Modern Physics*, vol. 66, pp. 917–983, July 1994.

- [24] R. Car and M. Parrinello, “Unified approach for molecular dynamics and density-functional theory,” *Physical Review Letters*, vol. 55, pp. 2471–2474, Nov. 1985.
- [25] P. Hohenberg and W. Kohn, “Inhomogeneous electron gas,” *Physical Review*, vol. 136, pp. B864–B871, Nov. 1964.
- [26] W. Kohn and L. J. Sham, “Self-consistent equations including exchange and correlation effects,” *Physical Review*, vol. 140, pp. A1133–A1138, Nov. 1965.
- [27] J. P. Perdew and A. Zunger, “Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems,” *Physical Review B*, vol. 23, pp. 5048–5079, May 1981.
- [28] C. Lee, D. Vanderbilt, K. Laasonen, R. Car, and M. Parrinello, “Ab initio studies on the structural and dynamical properties of ice,” *Physical Review B*, vol. 47, pp. 4863–4872, Mar. 1993.
- [29] A. D. Becke, “Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior,” *Physical Review A*, vol. 38, no. 6, p. 3098, 1988.
- [30] C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr, “Development of the colle-salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density,” *Physical Review B*, vol. 37, p. 785, Jan. 1988.
- [31] M. Sprik, J. Hutter, and M. Parrinello, “Ab initio molecular dynamics simulation of liquid water : Comparison of three gradient-corrected density functionals,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 105, no. 3, p. 1142, 1996.
- [32] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, “Generalized gradient approximation made simple,” *Physical Review Letters*, vol. 77, p. 3865, Oct. 1996.
- [33] A. D. Becke, “Density-functional thermochemistry. III. the role of exact exchange,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 98, no. 7, p. 5648, 1993.
- [34] “CP2K website.” www.cp2k.org.
- [35] J. VandeVondele, M. Krack, F. Mohamed, M. Parrinello, T. Chassaing, and J. Hutter, “Quickstep : Fast and accurate density functional calculations using a mixed gaussian and plane waves approach,” *Computer Physics Communications*, vol. 167, pp. 103–128, Apr. 2005.
- [36] G. Lippert, J. Hutter, and M. Parrinello, “A hybrid gaussian and plane wave density functional scheme,” *Molecular Physics*, vol. 92, pp. 477–487, Oct. 1997.

- [37] S. Goedecker, M. Teter, and J. Hutter, “Separable dual-space gaussian pseudopotentials,” *Physical Review B*, vol. 54, p. 1703, July 1996.
- [38] C. Hartwigsen, S. Goedecker, and J. Hutter, “Relativistic separable dual-space gaussian pseudopotentials from h to rn,” *Physical Review B*, vol. 58, no. 7, p. 3641, 1998.
- [39] J. Klimeš and A. Michaelides, “Perspective : Advances and challenges in treating van der waals dispersion forces in density functional theory,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 137, pp. 120901–120901–12, Sept. 2012.
- [40] M. Elstner, P. Hobza, T. Frauenheim, S. Suhai, and E. Kaxiras, “Hydrogen bonding and stacking interactions of nucleic acid base pairs : A density-functional-theory based treatment,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 114, no. 12, p. 5149, 2001.
- [41] Q. Wu and W. Yang, “Empirical correction to density functional theory for van der waals interactions,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 116, no. 2, p. 515, 2002.
- [42] S. Grimme, “Accurate description of van der waals complexes by density functional theory including empirical corrections,” *Journal of Computational Chemistry*, vol. 25, pp. 1463–1473, Sept. 2004.
- [43] S. Grimme, “Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction,” *Journal of Computational Chemistry*, vol. 27, pp. 1787–1799, Nov. 2006.
- [44] P. Jurečka, J. Černý, P. Hobza, and D. R. Salahub, “Density functional theory augmented with an empirical dispersion term. interaction energies and geometries of 80 noncovalent complexes compared with ab initio quantum mechanics calculations,” *Journal of Computational Chemistry*, vol. 28, pp. 555–569, Jan. 2007.
- [45] O. A. von Lilienfeld, I. Tavernelli, U. Rothlisberger, and D. Sebastiani, “Optimization of effective atom centered potentials for london dispersion forces in density functional theory,” *Physical Review Letters*, vol. 93, p. 153004, Oct. 2004.
- [46] I.-C. Lin, M. D. Coutinho-Neto, C. Felsenheimer, O. A. von Lilienfeld, I. Tavernelli, and U. Rothlisberger, “Library of dispersion-corrected atom-centered potentials for generalized gradient approximation functionals : Elements H, C, N, O, He, Ne, Ar, and Kr,” *Physical Review B*, vol. 75, p. 205131, May 2007.

- [47] K. A. Maerzke, G. Murdachaew, C. J. Mundy, G. K. Schenter, and J. I. Siepmann, “Self-consistent polarization density functional theory : Application to argon \dagger ,” *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 113, pp. 2075–2085, Mar. 2009.
- [48] P. L. Silvestrelli, “Van der waals interactions in DFT made easy by wannier functions,” *Physical Review Letters*, vol. 100, p. 053002, Feb. 2008.
- [49] P. L. Silvestrelli, “van der waals interactions in density functional theory using wannier functions,” *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 113, pp. 5224–5234, Apr. 2009.
- [50] Y. Zhao and D. G. Truhlar, “Density functionals with broad applicability in chemistry,” *Accounts of Chemical Research*, vol. 41, pp. 157–167, Feb. 2008.
- [51] Y. Andersson, D. C. Langreth, and B. I. Lundqvist, “van der waals interactions in density-functional theory,” *Physical Review Letters*, vol. 76, p. 102, Jan. 1996.
- [52] M. Dion, H. Rydberg, E. Schröder, D. C. Langreth, and B. I. Lundqvist, “Van der waals density functional for general geometries,” *Physical Review Letters*, vol. 92, p. 246401, June 2004.
- [53] M. Dion, H. Rydberg, E. Schröder, D. C. Langreth, and B. I. Lundqvist, “Erratum : Van der waals density functional for general geometries [phys. rev. lett. 92, 246401 (2004)],” *Physical Review Letters*, vol. 95, no. 10, p. 109902, 2005.
- [54] D. C. Langreth, M. Dion, H. Rydberg, E. Schröder, P. Hyldgaard, and B. I. Lundqvist, “Van der waals density functional theory with applications,” *International Journal of Quantum Chemistry*, vol. 101, pp. 599–610, Jan. 2005.
- [55] T. Sato, T. Tsuneda, and K. Hirao, “Van der waals interactions studied by density functional theory,” *Molecular Physics*, vol. 103, no. 6, p. 1151, 2005.
- [56] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, and H. Krieg, “A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements h-pu,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 132, no. 15, p. 154104, 2010.
- [57] J. P. Hansen and I. R. McDonald, *Theory of simple liquids*. Academic press, 2006.
- [58] G. Palinkas, P. Bopp, G. Jancso, and K. Heinzinger, “The effect of pressure on the hydrogen bond structure of liquid water,” *Zeitschrift für Naturforschung. Teil A : Physik, physikalische Chemie, Kosmophysik*, vol. 39, no. 2, pp. 179–185, 1984.

- [59] E. Arunan, G. R. Desiraju, R. A. Klein, J. Sadlej, S. Scheiner, I. Alkorta, D. C. Clary, R. H. Crabtree, J. J. Dannenberg, P. Hobza, H. G. Kjaergaard, A. C. Legon, B. Mennucci, and D. J. Nesbitt, “Definition of the hydrogen bond (IUPAC recommendations 2011),” *Pure and Applied Chemistry*, vol. 83, no. 8, pp. 1637–1641, 2011.
- [60] F. H. Stillinger and A. Rahman, “Molecular dynamics study of temperature effects on water structure and kinetics,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 57, pp. 1281–1292, Aug. 1972.
- [61] H. Ma and J. Ma, “Density dependence of hydrogen bonding and the translational-orientational structural order in supercritical water : A molecular dynamics study,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 135, pp. 054504–054504–8, Aug. 2011.
- [62] R. Stumm von Bordwehr, “A history of x-ray absorption fine structure,” *Annales de Physique*, vol. 14, no. 4, pp. 377–465, 1989.
- [63] P. A. Lee, P. H. Citrin, P. Eisenberger, and B. M. Kincaid, “Extended x-ray absorption fine structure—its strengths and limitations as a structural tool,” *Reviews of Modern Physics*, vol. 53, pp. 769–806, Oct. 1981.
- [64] J. J. Rehr and R. C. Albers, “Theoretical approaches to x-ray absorption fine structure,” *Reviews of Modern Physics*, vol. 72, pp. 621–654, July 2000.
- [65] A. Filipponi, “EXAFS for liquids,” *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 13, p. R23, Feb. 2001.
- [66] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, “Solid state physics (saunders college, philadelphia, 1976),”
- [67] “FEFF project website.” <http://leonardo.phys.washington.edu/feff/>.
- [68] S. Zabinsky, J. Rehr, A. Ankudinov, R. Albers, and M. Eller, “Multiple-scattering calculations of x-ray-absorption spectra,” *Physical Review B*, vol. 52, pp. 2995–3009, July 1995.
- [69] G. Ferlat, J. C. Soetens, A. San Miguel, and P. A. Bopp, “Combining extended x-ray absorption fine structure with numerical simulations for disordered systems,” *Journal of Physics-Condensed Matter*, vol. 17, pp. S145–S157, Feb. 2005.

- [70] G. S. Pokrovski, J. Roux, G. Ferlat, R. Jonchiere, A. P. Seitsonen, R. Vuilleumier, and J.-L. Hazemann, “Silver in geological fluids from in situ x-ray absorption spectroscopy and first-principles molecular dynamics,” *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 106, pp. 501–523, Apr. 2013.
- [71] G. S. Pokrovski, B. R. Tagirov, J. Schott, J.-L. Hazemann, and O. Proux, “A new view on gold speciation in sulfur-bearing hydrothermal fluids from in situ x-ray absorption spectroscopy and quantum-chemical modeling,” *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 73, pp. 5406–5427, Sept. 2009.
- [72] B. Guillot, “A reappraisal of what we have learnt during three decades of computer simulations on water,” *Journal of Molecular Liquids*, vol. 101, pp. 219–260, Nov. 2002.
- [73] D. Kennedy and C. Norman, “What don’t we know?,” *Science*, vol. 309, pp. 75–75, Jan. 2005.
- [74] A. Nilsson and L. Pettersson, “Perspective on the structure of liquid water,” *Chemical Physics*, vol. 389, pp. 1–34, Nov. 2011.
- [75] D. Asthagiri, L. R. Pratt, and J. D. Kress, “Free energy of liquid water on the basis of quasichemical theory and ab initio molecular dynamics,” *Physical Review E*, vol. 68, p. 041505, Oct. 2003.
- [76] J. C. Grossman, E. Schwegler, E. W. Draeger, F. Gygi, and G. Galli, “Towards an assessment of the accuracy of density functional theory for first principles simulations of water,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 120, no. 1, p. 300, 2004.
- [77] E. Schwegler, J. C. Grossman, F. Gygi, and G. Galli, “Towards an assessment of the accuracy of density functional theory for first principles simulations of water. II,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 121, no. 11, p. 5400, 2004.
- [78] M. V. Fernández-Serra and E. Artacho, “Network equilibration and first-principles liquid water,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 121, no. 22, p. 11136, 2004.
- [79] I.-F. W. Kuo, C. J. Mundy, M. J. McGrath, J. I. Siepmann, J. VandeVondele, M. Sprik, J. Hutter, B. Chen, M. L. Klein, F. Mohamed, M. Krack, and M. Parrinello, “Liquid water from first principles : investigation of different sampling approaches,” *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 108, pp. 12990–12998, Aug. 2004.

- [80] M. V. Fernández-Serra, G. Ferlat, and E. Artacho, “Two exchange-correlation functionals compared for first-principles liquid water,” *Molecular Simulation*, vol. 31, pp. 361–366, Apr. 2005.
- [81] J. VandeVondele, F. Mohamed, M. Krack, J. Hutter, M. Sprik, and M. Parrinello, “The influence of temperature and density functional models in ab initio molecular dynamics simulation of liquid water,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 122, no. 1, p. 014515, 2005.
- [82] P. H.-L. Sit and N. Marzari, “Static and dynamical properties of heavy water at ambient conditions from first-principles molecular dynamics,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 122, no. 20, p. 204510, 2005.
- [83] M. J. McGrath, J. I. Siepmann, I.-F. W. Kuo, C. J. Mundy, J. VandeVondele, M. Sprik, J. Hutter, F. Mohamed, M. Krack, and M. Parrinello, “Toward a monte carlo program for simulating vapor-liquid phase equilibria from first principles,” *Computer Physics Communications*, vol. 169, pp. 289–294, July 2005.
- [84] M. J. McGrath, J. I. Siepmann, I. Kuo, W. Feng, C. J. Mundy, J. VandeVondele, J. Hutter, F. Mohamed, and M. Krack, “Isobaric–Isothermal monte carlo simulations from first principles : Application to liquid water at ambient conditions,” *ChemPhysChem*, vol. 6, no. 9, p. 1894–1901, 2005.
- [85] M. J. McGrath, J. I. Siepmann, I. F. W. Kuo, and C. J. Mundy, “Vapor–liquid equilibria of water from first principles : comparison of density functionals and basis sets,” *Molecular Physics*, vol. 104, no. 22, p. 3619, 2006.
- [86] M. J. McGrath, J. I. Siepmann, I.-F. W. Kuo, C. J. Mundy, J. VandeVondele, J. Hutter, F. Mohamed, and M. Krack, “Simulating fluid-phase equilibria of water from first principles,” *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 110, pp. 640–646, Jan. 2006.
- [87] H.-S. Lee and M. E. Tuckerman, “Structure of liquid water at ambient temperature from ab initio molecular dynamics performed in the complete basis set limit,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 125, no. 15, p. 154507, 2006.
- [88] T. Todorova, A. P. Seitsonen, J. Hutter, I.-F. W. Kuo, and C. J. Mundy, “Molecular dynamics simulation of liquid water : hybrid density functionals,” *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 110, pp. 3685–3691, Mar. 2006.

- [89] H.-S. Lee and M. E. Tuckerman, “Dynamical properties of liquid water from ab initio molecular dynamics performed in the complete basis set limit,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 126, no. 16, p. 164501, 2007.
- [90] M. Guidon, F. Schiffmann, J. Hutter, and J. VandeVondele, “Ab initio molecular dynamics using hybrid density functionals,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 128, no. 21, p. 214104, 2008.
- [91] J. Schmidt, J. VandeVondele, I.-F. W. Kuo, D. Sebastiani, J. I. Siepmann, J. Hutter, and C. J. Mundy, “Isobaric-Isothermal molecular dynamics simulations utilizing density functional theory : An assessment of the structure and density of water at near-ambient conditions,” *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 113, pp. 11959–11964, Sept. 2009.
- [92] S. Yoo, X. C. Zeng, and S. S. Xantheas, “On the phase diagram of water with density functional theory potentials : The melting temperature of ice i[sub h] with the Perdew–Burke–Ernzerhof and Becke–Lee–Yang–Parr functionals,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 130, no. 22, p. 221102, 2009.
- [93] B. Chen, I. Ivanov, M. L. Klein, and M. Parrinello, “Hydrogen bonding in water,” *Physical Review Letters*, vol. 91, p. 215503, Nov. 2003.
- [94] J. A. Morrone and R. Car, “Nuclear quantum effects in water,” *Physical Review Letters*, vol. 101, p. 017801, July 2008.
- [95] P. L. Silvestrelli, “Improvement in hydrogen bond description using van der waals-corrected DFT : the case of small water clusters,” *Chemical Physics Letters*, vol. 475, pp. 285–288, June 2009.
- [96] A. K. Kelkkanen, B. I. Lundqvist, and J. K. Nørskov, “Density functional for van der waals forces accounts for hydrogen bond in benchmark set of water hexamers,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 131, no. 4, p. 046102, 2009.
- [97] G. Murdachaew, C. J. Mundy, and G. K. Schenter, “Improving the density functional theory description of water with self-consistent polarization,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 132, no. 16, p. 164102, 2010.
- [98] B. Kolb and T. Thonhauser, “van der waals density functional study of energetic, structural, and vibrational properties of small water clusters and ice ih,” *Physical Review B*, vol. 84, p. 045116, July 2011.

- [99] I.-C. Lin, A. P. Seitsonen, M. D. Coutinho-Neto, I. Tavernelli, and U. Rothlisberger, “Importance of van der waals interactions in liquid water,” *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 113, pp. 1127–1131, Jan. 2009.
- [100] V. Weber, S. Merchant, P. D. Dixit, and D. Asthagiri, “Molecular packing and chemical association in liquid water simulated using ab initio hybrid monte carlo and different exchange-correlation functionals,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 132, no. 20, p. 204509, 2010.
- [101] J. Wang, G. Román-Pérez, J. M. Soler, E. Artacho, and M.-V. Fernández-Serra, “Density, structure, and dynamics of water : The effect of van der waals interactions,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 134, no. 2, p. 024516, 2011.
- [102] S. Yoo and S. S. Xantheas, “Communication : The effect of dispersion corrections on the melting temperature of liquid water,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 134, no. 12, p. 121105, 2011.
- [103] A. Møgelhøj, A. K. Kelkkanen, K. T. Wikfeldt, J. Schiøtz, J. J. Mortensen, L. G. M. Pettersson, B. I. Lundqvist, K. W. Jacobsen, A. Nilsson, and J. K. Nørskov, “Ab initio van der waals interactions in simulations of water alter structure from mainly tetrahedral to high-density-like,” *The Journal of Physical Chemistry B*, 2011.
- [104] C. Zhang, D. Donadio, F. Gygi, and G. Galli, “First principles simulations of the infrared spectrum of liquid water using hybrid density functionals,” *Journal of Chemical Theory and Computation*, vol. 7, pp. 1443–1449, May 2011.
- [105] G. Murdachaew, C. J. Mundy, G. K. Schenter, T. Laino, and J. Hutter, “Semiempirical self-consistent polarization description of bulk water, the Liquid-Vapor interface, and cubic ice,” *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 115, pp. 6046–6053, June 2011.
- [106] M. D. Baer, C. J. Mundy, M. J. McGrath, I.-F. W. Kuo, J. I. Siepmann, and D. J. Tobias, “Re-examining the properties of the aqueous vapor–liquid interface using dispersion corrected density functional theory,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 135, p. 124712, 2011.
- [107] B. S. Mallik, A. Semparithi, and A. Chandra, “Vibrational spectral diffusion and hydrogen bond dynamics in heavy water from first principles,” *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 112, pp. 5104–5112, June 2008.

- [108] T. Tassaing, P. A. Garrain, D. Bégué, and I. Baraille, “On the cluster composition of supercritical water combining molecular modeling and vibrational spectroscopic data,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 133, no. 3, p. 034103, 2010.
- [109] E. Fois, M. Sprik, and M. Parrinello, “Properties of supercritical water : an ab initio simulation,” *Chemical Physics Letters*, vol. 223, pp. 411–415, July 1994.
- [110] M. Boero, K. Terakura, T. Ikeshoji, C. C. Liew, and M. Parrinello, “Hydrogen bonding and dipole moment of water at supercritical conditions : A first-principles molecular dynamics study,” *Physical Review Letters*, vol. 85, p. 3245, Oct. 2000.
- [111] M. Boero, K. Terakura, T. Ikeshoji, C. C. Liew, and M. Parrinello, “Water at supercritical conditions : A first principles study,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 115, pp. 2219–2227, Aug. 2001.
- [112] M. Boero, M. Parrinello, K. Terakura, T. Ikeshoji, and C. C. Liew, “First-principles molecular-dynamics simulations of a hydrated electron in normal and supercritical water,” *Physical Review Letters*, vol. 90, p. 226403, June 2003.
- [113] O. V. Ved’, D. L. Gurina, M. L. Antipova, and V. E. Petrenko, “Hydrogen bond and dipole moment in sub- and supercritical water close to the saturation curve,” *Russian Journal of Physical Chemistry A*, vol. 84, pp. 1359–1363, Jan. 2010.
- [114] D. Kang, J. Dai, and J. Yuan, “Changes of structure and dipole moment of water with temperature and pressure : A first principles study,” *The Journal of chemical physics*, vol. 135, p. 024505, 2011.
- [115] D. L. Gurina, M. L. Antipova, and V. E. Petrenko, “Radial distribution functions of sub- and supercritical water according to the nonempirical molecular dynamics data,” *Russian Journal of Physical Chemistry A*, vol. 85, pp. 797–803, May 2011.
- [116] V. E. Petrenko, D. L. Gurina, and M. L. Antipova, “Structure of supercritical water : The concept of critical isotherm as a percolation threshold,” *Russian Journal of Physical Chemistry B*, vol. 6, pp. 899–906, Dec. 2012.
- [117] R. Jonchiere, A. P. Seitsonen, G. Ferlat, A. M. Saitta, and R. Vuilleumier, “Van der waals effects in ab initio water at ambient and supercritical conditions,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 135, p. 154503, 2011.
- [118] A. K. Soper, “The radial distribution functions of water and ice from 220 to 673 k and at pressures up to 400 MPa,” *Chemical Physics*, vol. 258, pp. 121–137, Aug. 2000.

- [119] R. Mills, “Self-diffusion in normal and heavy water in the range 1-45.deg.,” *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 77, pp. 685–688, Mar. 1973.
- [120] K. Yoshida, C. Wakai, N. Matubayasi, and M. Nakahara, “A new high-temperature multinuclear-magnetic-resonance probe and the self-diffusion of light and heavy water in sub- and supercritical conditions,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 123, no. 16, p. 164506, 2005.
- [121] K. R. Harris and L. A. Woolf, “Pressure and temperature dependence of the self diffusion coefficient of water and oxygen-18 water,” *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1*, vol. 76, p. 377, 1980.
- [122] M. Bernabei, A. Botti, F. Bruni, M. A. Ricci, and A. K. Soper, “Percolation and three-dimensional structure of supercritical water,” *Physical Review E*, vol. 78, no. 2, p. 021505, 2008.
- [123] M. Bonetti, G. Romet-Lemonne, P. Calmettes, and M.-C. Bellissent-Funel, “Small-angle neutron scattering from heavy water in the vicinity of the critical point,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 112, pp. 268–274, Jan. 2000.
- [124] W. J. Lamb, “Self-diffusion in compressed supercritical water,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 74, no. 12, p. 6875, 1981.
- [125] “DL POLY molecular simulation package website.” <http://www.stfc.ac.uk>.
- [126] C. Zhang, J. Wu, G. Galli, and F. Gygi, “Structural and vibrational properties of liquid water from van der waals density functionals,” *Journal of Chemical Theory and Computation*, vol. 7, no. 10, pp. 3054–3061, 2011.
- [127] C. Zhang, L. Spanu, and G. Galli, “Entropy of liquid water from ab initio molecular dynamics,” *The Journal of Physical Chemistry B*, 2011.
- [128] I.-C. Lin, A. P. Seitsonen, I. Tavernelli, and U. Rothlisberger, “Structure and dynamics of liquid water from ab initio molecular Dynamics—Comparison of BLYP, PBE, and revPBE density functionals with and without van der waals corrections,” *Journal of Chemical Theory and Computation*, 2012.
- [129] Z. Ma, Y. Zhang, and M. E. Tuckerman, “Ab initio molecular dynamics study of water at constant pressure using converged basis sets and empirical dispersion corrections,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 137, pp. 044506–044506–9, July 2012.

- [130] Y. Zhang and W. Yang, "Comment on "Generalized gradient approximation made simple",” *Physical Review Letters*, vol. 80, p. 890, Jan. 1998.
- [131] C. Aymonier and F. Cansell, "Supercritical fluid techniques,” *Annales De Chimie-Science Des Matériaux*, vol. 31, pp. 317–337, June 2006.
- [132] M. C. Henry and C. R. Yonker, "Supercritical fluid chromatography, pressurized liquid extraction, and supercritical fluid extraction,” *Analytical Chemistry*, vol. 78, pp. 3909–3915, June 2006.
- [133] C. Aymonier, A. Loppinet-Serani, H. Reveron, Y. Garrabos, and F. Cansell, "Review of supercritical fluids in inorganic materials science,” *Journal of Supercritical Fluids*, vol. 38, pp. 242–251, Sept. 2006.
- [134] G. Brunner, "Applications of supercritical fluids,” in *Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering, Vol 1* (J. M. Prausnitz, M. F. Doherty, and M. A. Segalman, eds.), vol. 1, pp. 321–342, Palo Alto : Annual Reviews, 2010.
- [135] P. Munshi and S. Bhaduri, "Supercritical CO₂ : a twenty-first century solvent for the chemical industry,” *Current Science*, vol. 97, pp. 63–72, July 2009.
- [136] M. Skerget, Z. Knez, and M. Knez-Hrncic, "Solubility of solids in sub- and supercritical fluids : a review,” *Journal of Chemical and Engineering Data*, vol. 56, pp. 694–719, Apr. 2011.
- [137] A. Kruse and H. Vogel, "Heterogeneous catalysis in supercritical media : 2. near-critical and supercritical water,” *Chemical Engineering & Technology*, vol. 31, pp. 1241–1245, Sept. 2008.
- [138] Y. E. Gorbaty and A. G. Kalinichev, "Hydrogen bonding in supercritical water. 1. experimental results,” *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 99, pp. 5336–5340, Apr. 1995.
- [139] M.-C. Bellissent-Funel, T. Tassaing, H. Zhao, D. Beysens, B. Guillot, and Y. Guissani, "The structure of supercritical heavy water as studied by neutron diffraction,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 107, pp. 2942–2949, Aug. 1997.
- [140] Y. E. Gorbaty and R. B. Gupta, "The structural features of liquid and supercritical water,” *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 37, pp. 3026–3035, Aug. 1998.
- [141] Y. Ikushima, K. Hatakeda, N. Saito, and M. Arai, "An in situ raman spectroscopy study of subcritical and supercritical water : The peculiarity of hydrogen bonding near the critical point,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 108, pp. 5855–5860, Apr. 1998.

- [142] T. Tassaing, M.-C. Bellissent-Funel, B. Guillot, and Y. Guissani, “The partial pair correlation functions of dense supercritical water,” *EPL (Europhysics Letters)*, vol. 42, p. 265, May 1998.
- [143] T. Tassaing and M.-C. Bellissent-Funel, “The dynamics of supercritical water : A quasi-elastic incoherent neutron scattering study,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 113, pp. 3332–3337, Aug. 2000.
- [144] T. Tassaing, Y. Danten, and M. Besnard, “Infrared spectroscopic study of hydrogen-bonding in water at high temperature and pressure,” *Journal of Molecular Liquids*, vol. 101, pp. 149–158, Nov. 2002.
- [145] P. Wernet, D. Testemale, J.-L. Hazemann, R. Argoud, P. Glatzel, L. G. M. Pettersson, A. Nilsson, and U. Bergmann, “Spectroscopic characterization of microscopic hydrogen-bonding disparities in supercritical water,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 123, no. 15, p. 154503, 2005.
- [146] V. Marques Leite dos Santos, F. Brady Moreira, and R. L. Longo, “Topology of the hydrogen bond networks in liquid water at room and supercritical conditions : a small-world structure,” *Chemical Physics Letters*, vol. 390, pp. 157–161, May 2004.
- [147] A. Kalinichev and J. Bass, “Hydrogen bonding in supercritical water : a monte carlo simulation,” *Chemical Physics Letters*, vol. 231, pp. 301–307, Dec. 1994.
- [148] L. B. Pártay and P. Jedlovszky, “Line of percolation in supercritical water,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 123, pp. 024502–024502–5, July 2005.
- [149] L. B. Partay, P. Jedlovszky, I. Brovchenko, and A. Oleinikova, “Formation of mesoscopic water networks in aqueous systems,” *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 9, no. 11, p. 1341, 2007.
- [150] L. B. Pártay, P. Jedlovszky, I. Brovchenko, and A. Oleinikova, “Percolation transition in supercritical water : A monte carlo simulation study,” *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 111, pp. 7603–7609, July 2007.
- [151] J. Skvor and I. Nezbeda, “Percolation line, response functions, and voronoi polyhedra analysis in supercritical water,” *arXiv :1207.3263*, July 2012. *Condens. Matter Phys.*, 2012, vol. 15, No. 2, 23301 :1-8.

- [152] N. Yoshii, H. Yoshie, S. Miura, and S. Okazaki, “A molecular dynamics study of sub- and supercritical water using a polarizable potential model,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 109, pp. 4873–4884, Sept. 1998.
- [153] J. Martí, “Analysis of the hydrogen bonding and vibrational spectra of supercritical model water by molecular dynamics simulations,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 110, pp. 6876–6886, Apr. 1999.
- [154] A. A. Chialvo, E. Yezdimer, T. Driesner, P. T. Cummings, and J. M. Simonson, “The structure of water from 25°C to 457°C : comparison between neutron scattering and molecular simulation,” *Chemical Physics*, vol. 258, pp. 109–120, Aug. 2000.
- [155] I. Skarmoutsos and J. Samios, “Local density inhomogeneities and dynamics in supercritical water : A molecular dynamics simulation approach,” *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 110, pp. 21931–21937, Nov. 2006.
- [156] I. Skarmoutsos and E. Guardia, “Effect of the local hydrogen bonding network on the reorientational and translational dynamics in supercritical water,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 132, no. 7, p. 074502, 2010.
- [157] P. Bordat, D. Bégué, R. Brown, A. Marbeuf, H. Cardy, and I. Baraille, “The IR spectrum of supercritical water : Combined molecular dynamics/quantum mechanics strategy and force field for cluster sampling,” *International Journal of Quantum Chemistry*, vol. 112, no. 13, p. 2578–2584, 2012.
- [158] H. Ma, “Density dependence of the entropy and the solvation shell structure in supercritical water via molecular dynamics simulation,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 136, pp. 214501–214501–7, June 2012.
- [159] K. Yoshida, N. Matubayasi, Y. Uosaki, and M. Nakahara, “Density effect on infrared spectrum for supercritical water in the low- and medium-density region studied by molecular dynamics simulation,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 137, pp. 194506–194506–10, Nov. 2012.
- [160] C. J. Sahle, C. Sternemann, C. Schmidt, S. Lehtola, S. Jahn, L. Simonelli, S. Huotari, M. Hakala, T. Pylkkanen, A. Nyrow, K. Mende, M. Tolan, K. Hamalainen, and M. Wilke, “Microscopic structure of water at elevated pressures and temperatures,” *Proceedings of the National Academy of Sciences*, Mar. 2013.
- [161] G. Galli and D. Pan, “A closer look at supercritical water,” *Proceedings of the National Academy of Sciences*, Apr. 2013.

- [162] L. W. Diamond, “Review of the systematics of CO₂-H₂O fluid inclusions,” *Lithos*, vol. 55, pp. 69–99, Jan. 2001.
- [163] K. Tödheide and E. U. Franck, “Das zweiphasengebiet und die kritische kurve im system Kohlendioxid–Wasser bis zu drucken von 3500 bar,” *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, vol. 37, pp. 387–401, June 1963.
- [164] S. Takenouchi and G. C. Kennedy, “The binary system H₂O-CO₂ at high temperatures and pressures,” *American Journal of Science*, vol. 262, pp. 1055–1074, Jan. 1964.
- [165] S. M. Sterner and R. J. Bodnar, “Synthetic fluid inclusions ; x, experimental determination of p-v-t-x properties in the CO₂-H₂O system to 6 kb and 700 degrees c,” *American Journal of Science*, vol. 291, pp. 1–54, Jan. 1991.
- [166] J. G. Blencoe, J. C. Seitz, and L. M. Anovitz, “The CO₂–H₂O system. II. calculated thermodynamic mixing properties for 400°C, 0–400 MPa,” *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 63, pp. 2393–2408, Aug. 1999.
- [167] R. Bakker and L. Diamond, “Determination of the composition and molar volume of H₂O-CO₂ fluid inclusions by microthermometry,” *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 64, pp. 1753–1764, May 2000.
- [168] J. G. Blencoe, M. T. Naney, and L. M. Anovitz, “The CO₂-H₂O system : III. a new experimental method for determining liquid-vapor equilibria at high subcritical temperatures,” *American Mineralogist*, vol. 86, pp. 1100–1111, Jan. 2001.
- [169] J. G. Blencoe, “The CO₂-H₂O system : IV. empirical, isothermal equations for representing vapor-liquid equilibria at 110–350 °C, p ≤ 150 MPa,” *American Mineralogist*, vol. 89, pp. 1447–1455, Jan. 2004.
- [170] R. Sun and J. Dubessy, “Prediction of vapor–liquid equilibrium and PVTx properties of geological fluid system with SAFT-LJ EOS including multi-polar contribution. part i : Application to H₂O-CO₂ system,” *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 74, pp. 1982–1998, Apr. 2010.
- [171] R. Sun and J. Dubessy, “Prediction of vapor–liquid equilibrium and PVTx properties of geological fluid system with SAFT-LJ EOS including multi-polar contribution. part II : application to H₂O-NaCl and CO₂-H₂O-NaCl system,” *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 88, pp. 130–145, July 2012.

- [172] A. W. Islam and E. S. Carlson, “Application of SAFT equation for CO₂ + H₂O phase equilibrium calculations over a wide temperature and pressure range,” *Fluid Phase Equilibria*, vol. 321, pp. 17–24, May 2012.
- [173] F. L. Celso, R. Triolo, F. Ferrante, A. Botti, F. Bruni, R. Mancinelli, M. Ricci, and A. Soper, “CO₂-water supercritical mixtures : Test of a potential model against neutron diffraction data,” *Journal of Molecular Liquids*, vol. 136, pp. 294–299, Dec. 2007.
- [174] A. Botti, F. Bruni, R. Mancinelli, M. A. Ricci, F. Lo Celso, R. Triolo, F. Ferrante, and A. K. Soper, “Study of percolation and clustering in supercritical water-CO₂ mixtures,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 128, p. 164504, Apr. 2008.
- [175] Y. Danten, T. Tassaing, and M. Besnard, “Ab initio investigation of vibrational spectra of water-(CO₂)_n complexes (n = 1, 2),” *J. Phys. Chem. A*, vol. 109, no. 14, pp. 3250–3256, 2005.
- [176] Y. Danten, T. Tassaing, and M. Besnard, “Infrared and molecular-dynamics studies of the rotational dynamics of water highly diluted in supercritical CO₂,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 123, p. 074505, Aug. 2005.
- [177] T. Tassaing, R. Oparin, Y. Danten, and M. Besnard, “Water-CO₂ interaction in supercritical CO₂ as studied by infrared spectroscopy and vibrational frequency shift calculations,” *The Journal of Supercritical Fluids*, vol. 33, pp. 85–92, Jan. 2005.
- [178] C. Destrigneville, J. Brodholt, and B. Wood, “Monte carlo simulation of H₂O-CO₂ mixtures to 1073.15 k and 30 kbar,” *Chemical Geology*, vol. 133, pp. 53–65, Nov. 1996.
- [179] Y. Liu, A. Z. Panagiotopoulos, and P. G. Debenedetti, “Monte carlo simulations of high-pressure phase equilibria of CO₂-H₂O mixtures,” *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 115, no. 20, pp. 6629–6635, 2011.
- [180] S. Balasubramanian, A. Kohlmeyer, and M. L. Klein, “Ab initio molecular dynamics study of supercritical carbon dioxide including dispersion corrections,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 131, p. 144506, 2009.
- [181] “NIST - propriétés thermophysiques des systèmes fluides.” <http://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/>.
- [182] Y. Yagi, H. Tsugane, H. Inomata, and S. Saito, “Density dependence of fermi resonance of supercritical carbon dioxide,” *The Journal of Supercritical Fluids*, vol. 6, pp. 139–142, Sept. 1993.

- [183] M. I. Cabaço, S. Longelin, Y. Danten, and M. Besnard, “Local density enhancement in supercritical carbon dioxide studied by raman spectroscopy,” *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 111, pp. 12966–12971, Dec. 2007.
- [184] M. I. Cabaço, M. Besnard, S. Longelin, and Y. Danten, “Evolution with the density of CO₂ clustering studied by raman spectroscopy,” *Journal of Molecular Liquids*, vol. 153, pp. 15–19, Apr. 2010.
- [185] C. F. Windisch, V.-A. Glezakou, P. F. Martin, B. P. McGrail, and H. T. Schaef, “Raman spectrum of supercritical C¹⁸O₂ and re-evaluation of the fermi resonance,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 14, pp. 2560–2566, Feb. 2012.
- [186] J. Texter, J. J. Hastreiter, and J. L. Hall, “Spectroscopic confirmation of the tetrahedral geometry of tetraaquasilver(+) ion (Ag(H₂O)₄⁺),” *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 87, pp. 4690–4693, Nov. 1983.
- [187] T. Seward, C. Henderson, J. Charnock, and B. Dobson, “An x-ray absorption (EXAFS) spectroscopic study of aquated Ag⁺ in hydrothermal solutions to 350°C,” *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 60, pp. 2273–2282, July 1996.
- [188] J. L. Fulton, S. M. Kathmann, G. K. Schenter, and M. Balasubramanian, “Hydrated structure of Ag(I) ion from symmetry-dependent, k- and l-edge XAFS multiple scattering and molecular dynamics simulations,” *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 113, pp. 13976–13984, Dec. 2009.
- [189] X. Liu, X. Lu, R. Wang, and H. Zhou, “Silver speciation in chloride-containing hydrothermal solutions from first principles molecular dynamics simulations,” *Chemical Geology*, vol. 294–295, pp. 103–112, Feb. 2012.
- [190] R. Armunanto, C. F. Schwenk, and B. M. Rode, “Structure and dynamics of hydrated Ag (I) : Ab initio quantum mechanical-molecular mechanical molecular dynamics simulation,” *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 107, pp. 3132–3138, May 2003.
- [191] C. Markus Blauth, A. B. Pribil, B. R. Randolph, B. M. Rode, and T. S. Hofer, “Structure and dynamics of hydrated Ag⁺ : An ab initio quantum mechanical/charge field simulation,” *Chemical Physics Letters*, vol. 500, pp. 251–255, Nov. 2010.
- [192] S. Guiot, “Comparison of chemical properties of silver, halide and thiocyanate ions,” *Annales De Chimie France*, vol. 4, no. 3, pp. 235–&, 1969.

- [193] H. Helgeson, “Thermodynamics of hydrothermal systems at elevated temperatures and pressures,” *American Journal of Science*, vol. 267, no. 7, pp. 729–8, 1969.
- [194] T. M. Seward, “The stability of chloride complexes of silver in hydrothermal solutions up to 350°C,” *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 40, pp. 1329–1341, Nov. 1976.
- [195] S. Wood, D. Crerar, and M. Borcsik, “Solubility of the assemblage pyrite-pyrrhotite-magnetite-sphalerite-galena-gold-stibnite-bismuthinite -argentite-molybdenite in H₂O-NaCl-CO₂ solutions from 200-degrees-c to 350-degrees-c,” *Economic Geology*, vol. 82, pp. 1864–1887, Nov. 1987.
- [196] C. Gammons and A. Williams-Tones, “The solubility of Au—Ag alloy + AgCl in HCl/NaCl solutions at 300°C : new data on the stability of Au (1) chloride complexes in hydrothermal fluids,” *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 59, pp. 3453–3468, Sept. 1995.
- [197] N. Akinfiev and A. Zotov, “Thermodynamic description of equilibria in mixed fluids (H₂O-non-polar gas) over a wide range of temperature (25-700°C) and pressure (1-5000 bars),” *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 63, pp. 2025–2041, July 1999.
- [198] D. Sverjensky, E. Shock, and H. Helgeson, “Prediction of the thermodynamic properties of aqueous metal complexes to 1000°C and 5 kb,” *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 61, pp. 1359–1412, Apr. 1997.
- [199] N. Akinfiev and A. Zotov, “Thermodynamic description of chloride, hydrosulfide, and hydroxo complexes of Ag(I), Cu(I), and Au(I) at temperatures of 25-500 degrees C and pressures of 1-2000 bar,” *Geochemistry International*, vol. 39, pp. 990–1006, Oct. 2001.
- [200] D. Feller, E. D. Glendening, and W. A. de Jong, “Structures and binding enthalpies of M⁺(H₂O)_n clusters, M=Cu, Ag, Au,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 110, no. 3, p. 1475, 1999.
- [201] R. Armunanto, C. F. Schwenk, and B. M. Rode, “Ab initio QM/MM simulation of Ag⁺ in 18.6% aqueous ammonia solution : Structure and dynamics investigations,” *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 109, pp. 4437–4441, May 2005.
- [202] P. M. Lichtenberger, A. E. Ellmerer, T. S. Hofer, B. R. Randolph, and B. M. Rode, “Gold(I) and mercury(II)—Isoelectronic ions with strongly different chemistry : Ab initio QMCF molecular dynamics simulations of their hydration structure,” *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 115, pp. 5993–5998, May 2011.

- [203] M. F. Camellone and D. Marx, “Solvation of Au^+ versus Au^0 in aqueous solution : electronic structure governs solvation shell patterns,” *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 14, no. 2, p. 937, 2012.
- [204] G. S. Pokrovski, A. Y. Borisova, and J.-C. Harrichoury, “The effect of sulfur on vapor-liquid fractionation of metals in hydrothermal systems,” *Earth and Planetary Science Letters*, vol. 266, pp. 345–362, Feb. 2008.
- [205] G. S. Pokrovski, B. R. Tagirov, J. Schott, E. F. Bazarkina, J.-L. Hazemann, and O. Proux, “An in situ x-ray absorption spectroscopy study of gold-chloride complexing in hydrothermal fluids,” *Chemical Geology*, vol. 259, pp. 17–29, Feb. 2009.
- [206] R. A. Bryce, J. M. Charnock, R. A. D. Pattrick, and A. R. Lennie, “EXAFS and density functional study of gold(I) thiosulfate complex in aqueous solution,” *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 107, pp. 2516–2523, Apr. 2003.
- [207] X. Liu, X. Lu, R. Wang, H. Zhou, and S. Xu, “Speciation of gold in hydrosulphide-rich ore-forming fluids : Insights from first-principles molecular dynamics simulations,” *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 75, pp. 185–194, Jan. 2011.
- [208] G. S. Pokrovski and L. S. Dubrovinsky, “The S_3^- ion is stable in geological fluids at elevated temperatures and pressures,” *Science*, vol. 331, pp. 1052–1054, Feb. 2011.
- [209] X. Liu, M. Sprik, and J. Cheng, “Hydration, acidity and metal complexing of polysulfide species : A first principles molecular dynamics study,” *Chemical Physics Letters*, vol. 563, pp. 9–14, Mar. 2013.
- [210] J. VandeVondele and J. Hutter, “Gaussian basis sets for accurate calculations on molecular systems in gas and condensed phases,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 127, pp. 114105–114105–9, Sept. 2007.
- [211] A. Anderko and K. Pitzer, “Equation-of-state representation of phase-equilibria and volumetric properties of the system $\text{NaCl-H}_2\text{O}$ above 573-K,” *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, vol. 57, pp. 1657–1680, Apr. 1993.
- [212] R. J. Bakker, “Package FLUIDS 1. computer programs for analysis of fluid inclusion data and for modelling bulk fluid properties,” *Chemical Geology*, vol. 194, pp. 3–23, Mar. 2003.
- [213] R. Vuilleumier and M. Sprik, “Electronic properties of hard and soft ions in solution : Aqueous Na^+ and Ag^+ compared,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 115, pp. 3454–3468, Aug. 2001.

- [214] Z. Duan and Z. Zhang, "Equation of state of the H₂O, CO₂, and H₂O–CO₂ systems up to 10 GPa and 2573.15K : molecular dynamics simulations with ab initio potential surface," *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 70, pp. 2311–2324, May 2006.
- [215] R. J. Bakker, "Package FLUIDS. part 3 : correlations between equations of state, thermodynamics and fluid inclusions," *Geofluids*, vol. 9, no. 1, p. 63–74, 2009.
- [216] G. N. Phillips and K. A. Evans, "Role of CO₂ in the formation of gold deposits," *Nature*, vol. 429, pp. 860–863, June 2004.
- [217] J. J. Walther and P. M. Orville, "The extraction-quench technique for determination of the thermodynamic properties of solute complexes : application to quartz solubility in fluid mixtures," *American Mineralogist*, vol. 68, p. 731–741, 1983.
- [218] R. C. Newton and C. E. Manning, "Quartz solubility in H₂O–NaCl and H₂O–CO₂ solutions at deep crust-upper mantle pressures and temperatures : 2–15 kbar and 500–900°C," *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 64, pp. 2993–3005, Sept. 2000.
- [219] G. S. Pokrovski, N. N. Akinfiev, A. Y. Borisova, A. V. Zotov, and K. Kouzmanov, "Gold speciation and transport in geological fluids : insights from experiments and physical-chemical modeling," *Geological Society of London Special Publication "Gold-transporting fluids in the Earth's crust"* (eds. P. Girolalo), 2013. accepté, en attente de révisions mineures.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES



Romain JONCHIERE

Solvation supercritique de métaux précieux : apports de la simulation moléculaire

Résumé

En dépit des énormes intérêts économiques qu'il suscite, le transport des métaux précieux au sein des fluides hydrothermaux est encore mal compris et dépend de façon cruciale des espèces présentes en solution. Dans cette thèse, nous utilisons la dynamique moléculaire *ab initio* pour étudier plus particulièrement la solvation de l'or et de l'argent sous leur forme d'ion monovalent.

Après avoir étudié la correction des forces de dispersion nécessaire dans le cas de la simulation de l'eau, principal solvant géologique, nous avons pu nous consacrer à la modélisation des fluides hydrothermaux en augmentant progressivement la complexité des systèmes.

Il nous a été ainsi possible de caractériser des systèmes H₂O/CO₂ en conditions supercritiques, d'identifier de nouveaux complexes et d'interpréter les signaux EXAFS expérimentaux en étudiant les complexes hydrosulfurés de l'or et chlorés de l'argent, et pour finir d'observer l'influence du CO₂ sur la solvation de nos ions métalliques.

Mots-clés : simulation moléculaire ; fluides hydrothermaux ; conditions supercritiques ; or ; argent ; solvation

Abstract

Despite the vast economic interest it attracts, precious metal transport through hydrothermal fluids is still not well understood, and crucially depends on the species present in solution. In this thesis, we use *ab initio* molecular dynamics to study the solvation of gold and silver as monovalent ions.

After studying the correction of dispersion forces necessary to model water, the most common geological solvent, we have dedicated ourselves to modelling of hydrothermal fluids, gradually increasing the system's complexity.

Thus, we could characterise H₂O/CO₂ systems in supercritical conditions, identify new complexes and interpret experimental EXAFS signals by studying gold hydrosulphide and silver chloride complexes; and finally observe how CO₂ influences the solvation of our metallic ions.

Keywords : molecular simulation ; hydrothermal fluids ; supercritical conditions ; gold ; silver ; solvation



Romain JONCHIERE

Solvation supercritique de métaux précieux : apports de la simulation moléculaire

Résumé

En dépit des énormes intérêts économiques qu'il suscite, le transport des métaux précieux au sein des fluides hydrothermaux est encore mal compris et dépend de façon cruciale des espèces présentes en solution. Dans cette thèse, nous utilisons la dynamique moléculaire *ab initio* pour étudier plus particulièrement la solvation de l'or et de l'argent sous leur forme d'ion monovalent.

Après avoir étudié la correction des forces de dispersion nécessaire dans le cas de la simulation de l'eau, principal solvant géologique, nous avons pu nous consacrer à la modélisation des fluides hydrothermaux en augmentant progressivement la complexité des systèmes.

Il nous a été ainsi possible de caractériser des systèmes H_2O/CO_2 en conditions supercritiques, d'identifier de nouveaux complexes et d'interpréter les signaux EXAFS expérimentaux en étudiant les complexes hydrosulfurés de l'or et chlorés de l'argent, et pour finir d'observer l'influence du CO_2 sur la solvation de nos ions métalliques.

Mots-clés : simulation moléculaire ; fluides hydrothermaux ; conditions supercritiques ; or ; argent ; solvation

Abstract

Despite the vast economic interest it attracts, precious metal transport through hydrothermal fluids is still not well understood, and crucially depends on the species present in solution. In this thesis, we use *ab initio* molecular dynamics to study the solvation of gold and silver as monovalent ions.

After studying the correction of dispersion forces necessary to model water, the most common geological solvent, we have dedicated ourselves to modelling of hydrothermal fluids, gradually increasing the system's complexity.

Thus, we could characterise H_2O/CO_2 systems in supercritical conditions, identify new complexes and interpret experimental EXAFS signals by studying gold hydrosulphide and silver chloride complexes; and finally observe how CO_2 influences the solvation of our metallic ions.

Keywords : molecular simulation ; hydrothermal fluids ; supercritical conditions ; gold ; silver ; solvation