



HAL
open science

Fractionnement isotopique du zinc à l'équilibre par calcul ab initio

Manoj Ducher

► **To cite this version:**

Manoj Ducher. Fractionnement isotopique du zinc à l'équilibre par calcul ab initio. Chimie-Physique [physics.chem-ph]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2017. Français. NNT : 2017PA066318 . tel-01724138

HAL Id: tel-01724138

<https://theses.hal.science/tel-01724138>

Submitted on 6 Mar 2018

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.

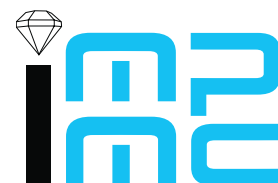
L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Fractionnement isotopique du zinc à l'équilibre par calcul ab initio

Manoj DUCHER

Thèse de doctorat

réalisée à Institut de Minéralogie, de Physique des Matériaux et de Cosmochimie,
dirigée par Dr. Marc BLANCHARD,
co-dirigée par Pr. Etienne BALAN,



soutenue publiquement le 25 septembre 2017,
pour obtenir le grade de docteur,
devant un jury composé de :

Dr. Magali BENOIT	Chargée de recherche	Rapporteuse
Pr. Frédéric MOYNIER	Professeur	Rapporteur
Pr. Rodolphe VUILLEUMIER	Professeur	Examinateur
Dr. Sophie AYRAULT	Directrice de recherche	Examinatrice
Dr. Marc BLANCHARD	Chargé de recherche	Directeur de thèse
Pr. Etienne BALAN	Professeur	Co-directeur de thèse

À mes très chers parents.

1	Introduction	9
1.1	Le zinc dans l'environnement	9
1.2	Apport des mesures isotopiques du zinc	11
1.3	Etat de l'art des calculs de fractionnement isotopique du zinc	14
1.4	Organisation du manuscrit	16
2	Méthodes	29
2.1	Théorie du fractionnement isotopique à l'équilibre	29
2.1.1	La réaction d'échange isotopique	29
2.1.2	La constante d'équilibre de la réaction d'échange isotopique	30
2.1.3	Le facteur de fractionnement α	31
2.1.4	Le facteur β	31
2.1.5	Comparaison des facteurs de fractionnement calculés avec les me- sures expérimentales	32
2.1.6	La fonction de partition	33
2.2	Calculs des fréquences vibrationnelles	38
2.3	Calcul de l'énergie par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	39
2.3.1	L'équation de Schrödinger	39
2.3.2	L'approximation de Born-Oppenheimer	40
2.3.3	Les théorèmes de Hohenberg et Kohn	41
2.3.4	L'ansatz de Kohn et Sham	42
2.3.5	Résolution auto cohérente des équations de Kohn et Sham	43
2.3.6	La fonctionnelle d'échange et de corrélation	44
2.3.7	Spécificités liées au code de calcul	47
2.4	Dynamique moléculaire ab initio	52
2.4.1	La dynamique moléculaire de Born-Oppenheimer	52
2.4.2	La température de la simulation	53
2.4.3	L'algorithme de Verlet	53
2.5	Calculs d'énergie libre	54
2.5.1	Métadynamique	55
2.5.2	Umbrella-sampling	57

2.6	Calculs de spectres EXAFS	60
3	Fractionnement isotopique du zinc dans les minéraux	67
3.1	Résumé de l'étude	67
3.2	Introduction	68
3.3	Methods	70
3.3.1	Equilibrium isotopic fractionation factors	70
3.3.2	Modelling approach	71
3.4	Results	72
3.5	Discussion	75
3.5.1	Crystal-chemical parameters controlling Zn isotope fractionation in minerals	75
3.5.2	Comparison between theoretical and experimental fractionation . . .	81
3.5.3	Geochemical implications for natural samples	83
3.6	Conclusion	84
4	Contribution des interactions de van der Waals à la stabilité relative des états de coordination du zinc aqueux	99
4.1	Résumé de l'étude	99
4.2	Introduction	101
4.3	Methods	102
4.4	Results and discussion	105
4.4.1	FPMD simulations	105
4.4.2	Free-energy profiles	109
4.5	Conclusion	112
5	Fractionnement isotopique du zinc entre solide et solution	125
5.1	Résumé de l'étude	125
5.2	Introduction	126
5.3	Methods	128
5.3.1	Equilibrium isotopic fractionation factors	128
5.3.2	Description of aqueous Zn in FPMD and molecular cluster approaches	128
5.3.3	Computational details	130
5.4	Results	131
5.4.1	Structural properties of aqueous Zn	131
5.4.2	Reduced partition function ratios of aqueous Zn	132
5.5	Discussion	133
5.5.1	Temperature extrapolation of β -factors	133
5.5.2	Validity of the average force constant approach for the calculation of average β -factor	134
5.5.3	Effect of atomic position relaxation on reduced partition function ratios of aqueous Zn	135
5.5.4	Comparison with molecular cluster calculations	137
5.5.5	Mineral-solution fractionation	140
5.6	Conclusion	142
5.7	Acknowledgement	142

6	Propriétés isotopiques du zinc dans des minéraux communs de sols pollués	151
6.1	Description cristallographique des hydroxydes doubles lamellaires contenant du zinc	152
6.1.1	La formation des LDH	152
6.1.2	La structure des LDH	152
6.1.3	Stratégie de modélisation des LDH	155
6.1.4	Calculs des propriétés structurales des LDH	156
6.1.5	Calculs des propriétés isotopiques des LDH	160
6.1.6	Conclusion	164
6.2	Incorporation du zinc en tant qu'élément en trace dans les minéraux	165
6.2.1	Modélisation des minéraux et détails de calcul	166
6.2.2	Structures optimisées des minéraux incorporant le Zn	168
6.2.3	Propriétés isotopiques du zinc incorporé	170
6.2.4	Conclusion	174
7	Conclusions et perspectives	181
7.1	Conclusions générales	181
7.2	Perspectives	183
8	Annexe	185
8.1	Annexe 1	185
8.2	Introduction	186
8.3	Methodology	187
8.3.1	Samples and experimental Al <i>K</i> -edge XANES	187
8.3.2	Aluminous goethite and diasporite models	187
8.3.3	Computational details	188
8.4	Results	189
8.4.1	Al <i>K</i> -edge XANES spectra of aluminous goethite and diasporite	189
8.4.2	Relative energies and structural properties of aluminous goethite models	191
8.5	Discussion	193
8.5.1	Origin of the spectral evolution in the near-edge region	193
8.5.2	Pre-edge analysis	194
8.5.3	Validity of the structural models	197
8.6	Conclusion	198

1.1 Le zinc dans l'environnement

Le zinc est un élément qui se retrouve partout dans l'environnement allant des sols aux milieux biologiques. L'utilisation du zinc dans les activités anthropiques est très répandue. Le zinc entre dans la composition des produits à haute valeur ajoutée comme certains nanomatériaux, mais aussi dans des produits de la vie courante comme les cosmétiques (shampooing, crèmes), les pneumatiques et les toits des maisons. Le zinc utilisé par l'activité anthropique constitue le réservoir anthropique. A la surface de la Terre, ce réservoir est le deuxième plus important après les sols et il est comparable en quantité aux océans (Figure 1.1). Les études sur le cycle des métaux estiment que pendant les phases d'extraction et de transformation du zinc, près de la moitié du zinc extrait est perdue et rejetée notamment vers les sols (e.g. Rauch et Pacyna, 2009). D'ailleurs, c'est entre le réservoir anthropique et les sols que les flux les plus importants sont observés après ceux entre les réservoirs miniers et anthropiques (Figure 1.1). Une fois dans les sols, le Zn est mobilisé vers les eaux douces puis les océans. Des estimations de la proportion des flux anthropiques par rapport aux flux naturels (Rauch, 2010; Sen et Peucker-Ehrenbrink, 2012) indiquent que les deux sont presque similaires (Figure 1.2). L'activité anthropique est au cœur du cycle biogéochimique et elle a en conséquence, une influence notable sur le cycle du zinc.

La quantité importante de zinc rejetée dans les sols pose à la fois des questions environnementales et économiques. De plus, le zinc est un nutriment essentiel à la vie et des questions de santé publique sont soulevées. En effet, depuis la première découverte d'une enzyme ayant comme cofacteur le zinc (l'anhydrase carbonique qui catalyse la transformation du dioxyde de carbone en bicarbonate (Keilin et Mann, 1939)), la découverte des protéines contenant du zinc n'a cessé d'augmenter. Aujourd'hui, certaines études estiment qu'il y aurait plus de 3000 protéines qui ont le zinc comme cofacteur (Maret, 2011, 2013) parmi lesquelles plus de 300 enzymes (Vallee et Auld, 1990; Vallee et Falchuk, 1993). Chez les êtres vivants, le zinc a donc, un rôle catalytique (enzymes) mais également structural

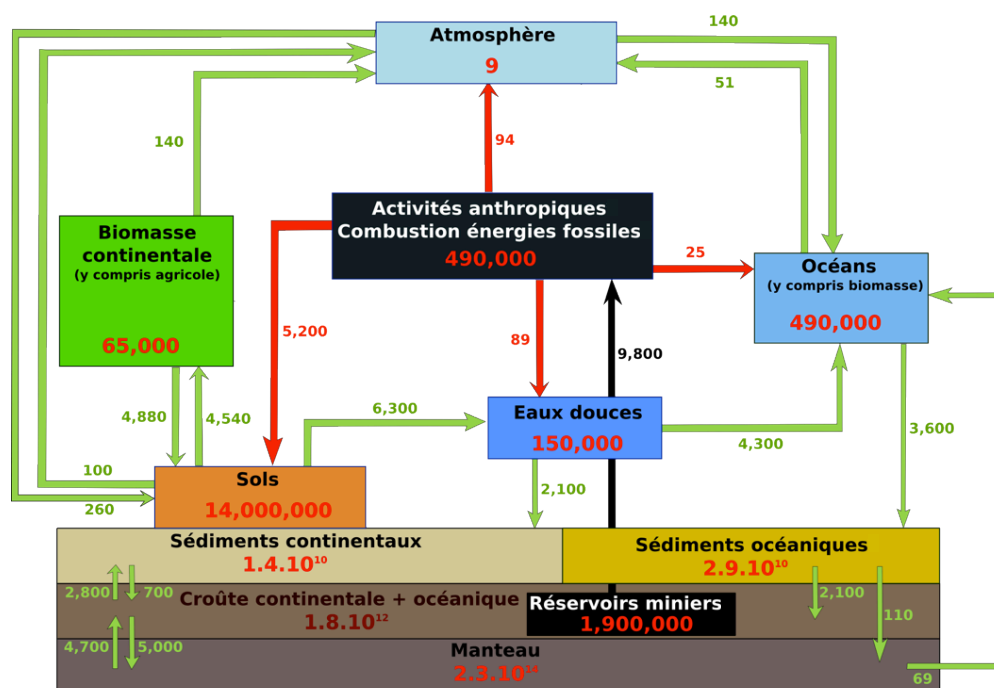


Figure 1.1: Cycle du zinc. Figure reproduite à partir de Guinoiseau (2016) et adaptée de Rauch et Pacyna (2009). La quantité de Zn contenue dans les réservoirs ainsi que les flux entre les réservoirs (indiqués par des flèches) sont respectivement exprimés en gigagrammes Zn et gigagrammes Zn/année.

(organisation des protéines) et de régulation de l'activité enzymatique (Stefanidou et al., 2006). La quantité de zinc dans le corps humain est estimée à 1.5 - 3 g, ce qui est comparable à la quantité de fer qui est de 2 - 4 g (Gropper et Smith, 2012). Un déficit, mais également un excès de zinc¹ peuvent entraîner des troubles physiologiques comme l'alopecie, l'hypogueusie (diminution de la sensation/perte partielle de goût), la dysgueusie (goût métallique), une déficience immunitaire et des troubles neurologiques (Gropper et Smith, 2012). La mobilité ainsi que la biodisponibilité du zinc sont donc des facteurs importants qui déterminent la toxicité du zinc. Ces deux facteurs sont davantage contrôlés par la forme chimique (la spéciation) du zinc que par sa concentration.

Des travaux ont déterminé la spéciation de Zn dans les sols et sédiments (Manceau et al., 2000; Scheinost et al., 2002; Juillot et al., 2003; Batonneau et al., 2004; Panfili et al., 2005; Voegelin et al., 2005; Batonneau et al., 2006; Jacquat et al., 2008, 2009a,b), l'eau de mer (Long et Angino, 1977; Stanley et Byrne, 1990; Byrne, 2002), les eaux douces (Long et Angino, 1977; Meylan et al., 2004) et la matière en suspension dans les rivières (Lesven et al., 2009; Priadi et al., 2012; Le Pape et al., 2014). Toutefois, l'identification de la provenance des phases retrouvées (origine naturelle ou anthropique) est relativement

1. L'apport journalier recommandé est de 12 mg/jour. L'excès de zinc altère l'absorption du cuivre et du fer ce qui peut entraîner des maladies (Plum et al., 2010). Sur le long terme, 40 mg/jour en moyenne définit la limite à partir de laquelle des effets sur l'absorption du cuivre peuvent se manifester.

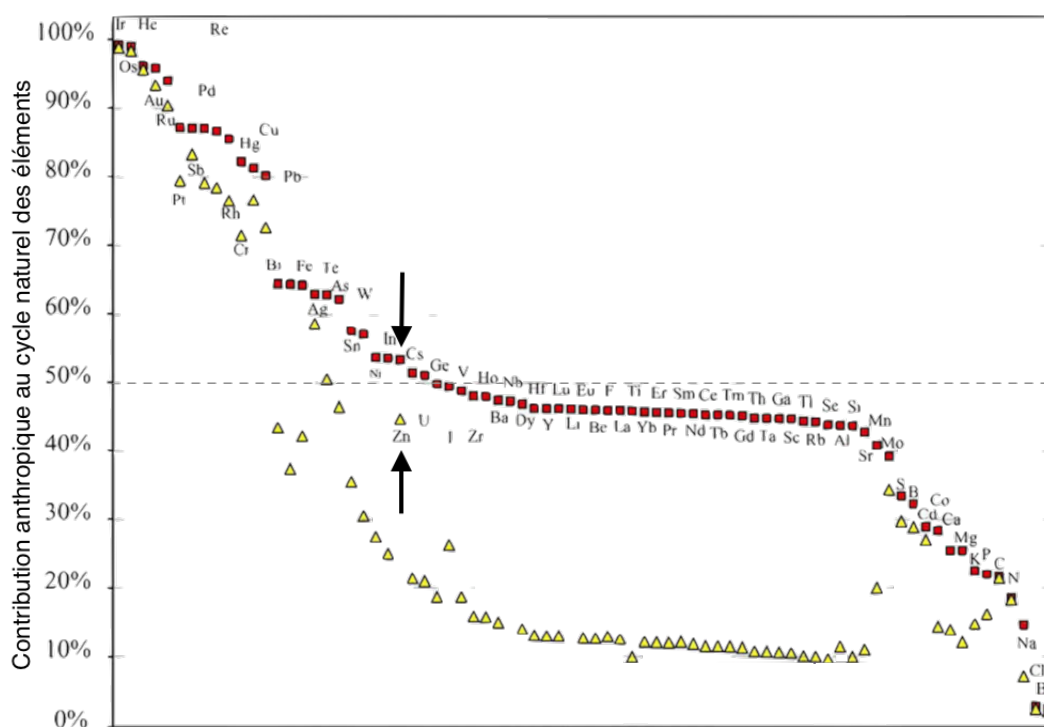


Figure 1.2: Importance des flux d'origine anthropique par rapport aux flux naturels dans le cycle des éléments. La contribution anthropique est évaluée lorsque les activités anthropiques sont significativement responsables (50 %) de l'érosion des sols et des particules atmosphériques émises (carrés) et lorsque ces phénomènes sont d'origine naturelle (triangles). Figure modifiée à partir de Sen et Peucker-Ehrenbrink (2012)

difficile et par conséquent, il peut également être difficile de caractériser l'extension spatiale des pollutions anthropiques.

1.2 Apport des mesures isotopiques du zinc

La composition en isotopes² d'une phase n'est pas aléatoire, mais dépend de la nature des phases avec lesquelles elle interagit ; la composition isotopique enregistre certaines transformations que la phase a subies. La mesure de la composition isotopique des phases retrouvées dans l'environnement peut apporter des réponses aux problèmes d'identification de la source et de l'extension spatiale des pollutions. Le zinc possède 30 isotopes connus dont cinq sont stables : ^{64}Zn (abondance 48.6 %), ^{66}Zn (27.9 %), ^{67}Zn (4.1 %), ^{68}Zn (18.8 %) et ^{70}Zn (0.6 %). Depuis les premières mesures de compositions en isotopes stables du zinc par MC-ICP-MS (*multi-collection inductively coupled plasma mass spectrometry*) réalisées pendant la thèse de Maréchal (1998); Maréchal et al. (1999), un nombre croissant de travaux ont mesuré les compositions isotopiques du zinc. Moynier (2016) avance le chiffre de 1000 études qui seraient associées aux isotopes du zinc. Ces études relèvent de domaines

2. Des atomes qui ne diffèrent que par le nombre de neutrons sont des isotopes.

variés en sciences allant de la géochimie à la biologie en passant par la physique. Toutefois, l'essentiel des travaux sur les isotopes stables du zinc provient d'études géochimiques. Parmi ceux-ci, nous pouvons distinguer trois types : ceux qui mesurent les compositions isotopiques dans les échantillons naturels et d'origine anthropique (représentant la grande majorité des travaux), ceux qui à travers des expériences contrôlées en laboratoire tentent d'obtenir les signatures isotopiques associées à différents processus physico-chimiques et finalement, les études théoriques qui nous concernent particulièrement et sur lesquelles nous reviendrons plus tard.

Parmi les études qui mesurent les compositions isotopiques, les informations recherchées ne sont pas les mêmes en fonction des échantillons mesurés. Il y a les études qui portent sur la composition isotopique des matériaux géologiques comme les roches terrestres (Toutain et al., 2008; Herzog et al., 2009; Moynier et al., 2009a, 2011b; Pons et al., 2011; Chen et al., 2013b; Mahan et al., 2017), les météorites (Luck et al., 2005; Moynier et al., 2007, 2010, 2011a; Barrat et al., 2012; Chen et al., 2013a; Pringle et al., 2017) et les matériaux lunaires (Moynier et al., 2006; Herzog et al., 2009; Paniello et al., 2012; Kato et al., 2015). Outre, la détermination des compositions isotopiques de tous ces matériaux, l'objectif majeur de ces études est l'obtention d'informations sur des événements géologiques dont les traces ont été enregistrées par ces matériaux. C'est par exemple, dans ce cadre que s'inscrivent les travaux de Chen et al. (2013b) qui déduisent la composition isotopique de la Terre globale (*bulk silicate earth*). De plus, la composition isotopique étant sensible aux processus d'évaporation et le Zn ayant une température d'ébullition relativement basse (907 °C), les mesures de composition isotopique sont également utilisées pour étudier la déplétion en éléments volatils dans certains matériaux comparés aux matériaux sources à partir desquels ils ont été formés (e.g. Moynier et al., 2009a).

D'autres études mesurent les compositions isotopiques dans les sols (Viers et al., 2007; Mattielli et al., 2009; Juillot et al., 2011; Skierszkan et al., 2016), les sédiments (Maréchal et al., 2000; Little et al., 2014b,a), les eaux (Bermin et al., 2006; Borrok et al., 2008, 2009; Chen et al., 2008, 2009; John et Conway, 2014; Zhao et al., 2014; Vance et al., 2016; John et al., 2017), les matériaux organiques et biologiques (Maréchal et al., 1999; Weiss et al., 2005; Stenberg et al., 2005; Cloquet et al., 2006; Weiss et al., 2007; Viers et al., 2007; Herzog et al., 2009; Jouvin et al., 2009; Moynier et al., 2009b; Aucour et al., 2011) et les biominéraux (Pichat et al., 2003). La recherche est ici, motivée par le cycle biogéochimique du zinc. Les mesures isotopiques permettent de comprendre l'impact des phases présentes dans l'environnement sur la distribution des isotopes de Zn et la mobilité de cet élément. C'est dans ce sens que s'inscrivent par exemple les mesures de compositions isotopiques dans les océans (Bermin et al., 2006; John et Conway, 2014; Zhao et al., 2014; John et al., 2017) qui ont une concentration en Zn en surface très faible (Saager et al., 1992; Ellwood et Van Den Berg, 2000) par rapport aux profondeurs. Les études essaient de relier les variations de composition isotopique aux processus qui en sont responsables :

une utilisation biologique du zinc (Little et al., 2013) et/ou un piégeage du zinc par adsorption sur des particules organiques (John et Conway, 2014). L’empreinte anthropique sur le cycle biogéochimique du zinc (Figure 1.1), est également étudiée en utilisant les mesures de composition isotopique. Ces études identifient une (ou plusieurs) source de pollution et mesurent la composition isotopique des échantillons à cet endroit. La mesure de la composition isotopique en aval de ces sites peut renseigner sur la provenance des échantillons si la même composition isotopique est retrouvée (Borrok et al., 2008; Balistrieri et al., 2008; Mattielli et al., 2009; Juillot et al., 2011). Toutefois, entre l’origine de la pollution et le site d’étude, différents processus peuvent modifier la composition isotopique et altérer partiellement voire totalement, la composition isotopique initiale, rendant les interprétations difficiles.

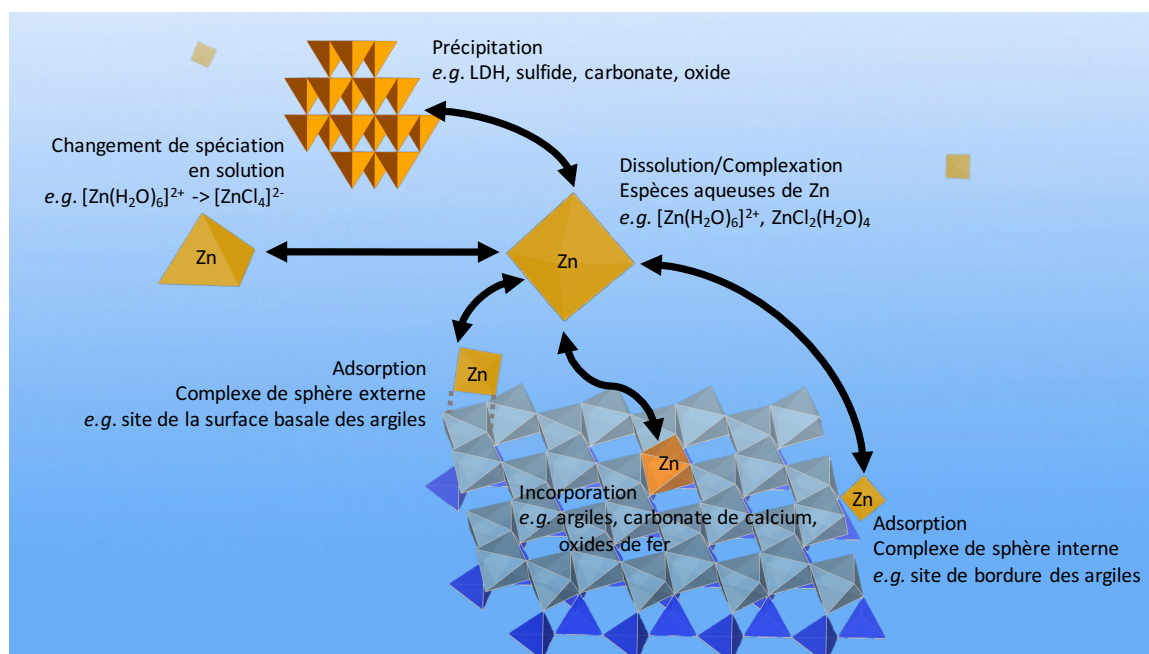


Figure 1.3: Illustration de quelques processus pouvant induire un fractionnement isotopique du zinc.

Les processus pouvant modifier la composition isotopique sont nombreux. Il y a par exemple, la dissolution du zinc présent dans les sols, le changement de spéciation lors de son transport dans la phase liquide, la complexation par la matière organique, l’adsorption sur les surfaces minérales, la précipitation et l’absorption par les organismes vivants pour une utilisation biologique (Figure 1.3). Ces processus induisent une redistribution des isotopes entre deux phases (fractionnement isotopique) qui est à l’origine de la modification de la composition isotopique. C’est la raison pour laquelle, il est nécessaire de connaître le fractionnement isotopique associé à ces différents processus pour pouvoir analyser les mesures de compositions isotopiques. Les expériences contrôlées en laboratoire tentent d’apporter quelques informations. Parmi ces études, nous pouvons faire la distinc-

tion entre celles qui concernent les phases abiotiques (Pokrovsky et al., 2005; Juillot et al., 2008; Bryan et al., 2015; Dong et Wasylenki, 2016; Veeramani et al., 2015; Guinoiseau et al., 2016) et biotiques (Gélabert et al., 2006; John et al., 2007; Coutaud et al., 2014). Les expériences sur les phases abiotiques ont pour la majorité porté sur l’adsorption du zinc sur les surfaces minérales comme celles de la goethite, l’hématite, la pyrolusite, la birnessite, le corindon, (Pokrovsky et al., 2005; Juillot et al., 2008; Bryan et al., 2015), la ferrihydrite (Juillot et al., 2008; Veeramani et al., 2015), la calcite (Dong et Wasylenki, 2016) et la kaolinite (Guinoiseau et al., 2016). Ces études nous renseignent sur le fractionnement isotopique entre le zinc adsorbé et le zinc en solution en fonction de quelques paramètres expérimentaux comme la force ionique (Bryan et al., 2015; Dong et Wasylenki, 2016) et le pH (Guinoiseau et al., 2016). Ces expériences permettent d’apprécier le rôle que pourraient jouer certains paramètres environnementaux (concentration en Zn, concentration et nature des ligands, pH, température, nature des phases présentes) sur le fractionnement isotopique. Toutefois, ces informations bien que très utiles ne sont pas suffisantes pour interpréter les mesures réalisées sur les échantillons naturels puisque l’adsorption est loin d’être le seul processus pouvant fractionner les isotopes du zinc. C’est la raison pour laquelle, les prédictions théoriques complémentaires à ces expériences sont nécessaires. Ces calculs peuvent à la fois étudier des processus qui n’ont pas été considérés dans les expériences (par exemple, précipitation, incorporation, dissolution du zinc) et reproduire (dans une certaine mesure) par modélisation les expériences de laboratoire dans le but de comprendre l’origine cristallochimique du fractionnement isotopique.

1.3 Etat de l’art des calculs de fractionnement isotopique du zinc

Les premiers calculs de propriétés isotopiques du zinc ont été réalisés par Schauble (2003) (travail non publié) en utilisant la DFT pour y être présenté au congrès *American Geophysical Union*. Le résumé évoque des calculs réalisés à la fois sur des minéraux comme la zincite (ZnO), la sphalérite (ZnS) et la wurtzite (ZnS) mais aussi des complexes aqueux tels que $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ et ZnCl_4^{2-} . Les résultats indiquent que la zincite serait enrichie en isotopes lourds de Zn de $\sim 1\text{‰}$ à température ambiante par rapport à la sphalérite et la wurtzite. Le fractionnement entre ces deux derniers polymorphes serait « très petit » d’après l’auteur. Le fractionnement entre la zincite et $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ indiquerait un enrichissement en isotopes lourds de Zn dans le minéral alors qu’entre la sphalérite et $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ ce serait l’opposé. Le complexe ZnCl_4^{2-} aurait des propriétés isotopiques comparables à la sphalérite.

Après ce travail exploratoire, ce n’est que sept ans plus tard que le fractionnement isotopique du zinc par calculs *ab initio* sera à nouveau traité, toutefois dans un cadre différent de la géochimie isotopique. Fujii et al. (2010) ont publié un travail sur le calcul des pro-

priétés isotopiques du zinc dans différents complexes comme $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$, $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_{18}^{2+}$, $\text{ZnCl}(\text{H}_2\text{O})_5^+$, $\text{ZnCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4$, $\text{ZnCl}_3(\text{H}_2\text{O})_3^-$, $\text{ZnCl}_3(\text{H}_2\text{O})^-$, $\text{ZnCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2^{2-}$ et ZnCl_4^{2-} . Cette étude est avant tout motivée par la recherche dans l'ingénierie nucléaire. Une des applications des isotopes stables du zinc est leur utilisation dans la physique nucléaire. Le zinc est utilisé dans les circuits de refroidissements des réacteurs nucléaires pour éviter une accumulation (sur les parois des tuyaux) du radioisotope ^{60}Co (Lin, 2009), produit à partir de ^{59}Co par capture neutronique et qui lors de sa désintégration émet entre autres des rayons gamma. Toutefois, l'isotope le plus abondant ^{64}Zn ne doit pas être utilisé, car il peut par capture neutronique produire le radioisotope ^{65}Zn . En médecine, tous les isotopes stables du zinc sauf ^{64}Zn peuvent être utilisés pour produire le radioisotope ^{67}Cu à portée thérapeutique. Pour disposer d'isotopes lourds de Zn, l'enrichissement par centrifugation est possible, mais les coûts sont élevés. Pour limiter ces derniers, il est donc proposé d'utiliser les propriétés de fractionnement isotopique du zinc pour produire des phases enrichies en isotopes lourds. C'est le même type de motivation qui a également conduit Singha Deb et al. (2014) à s'intéresser au fractionnement isotopique du zinc par calcul *ab initio*.

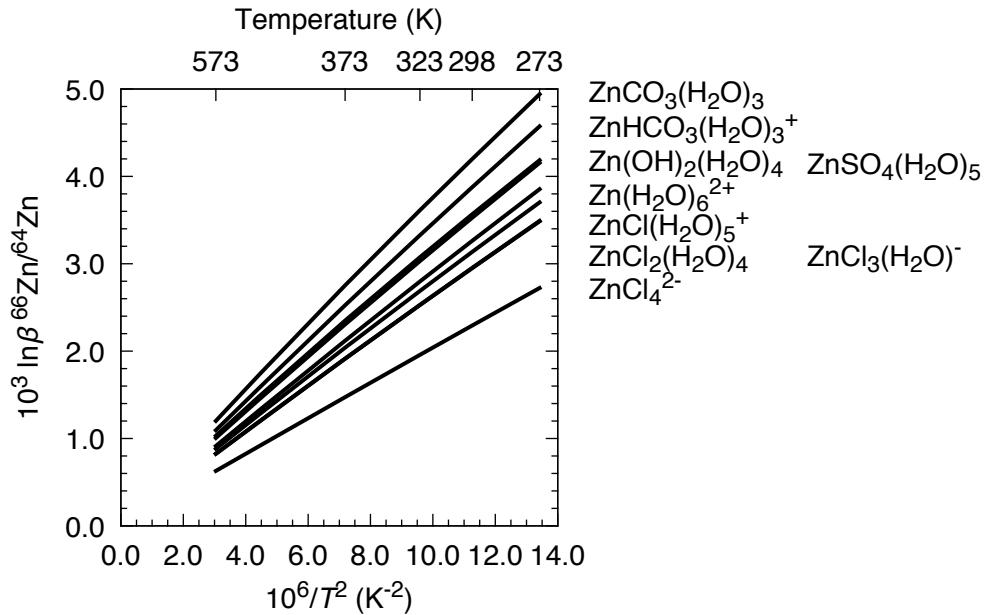


Figure 1.4: Dépendance en température du facteur β calculée pour différents complexes aqueux de Zn. La figure est faite à partir des données de Fujii et al. (2010, 2011, 2014) pour illustrer la variabilité du facteur β .

Le travail publié par Black et al. (2011) est le premier orienté vers la géochimie isotopique. Il porte une fois encore sur les complexes aqueux de Zn comme ceux de l'étude de Fujii et al. (2010) mais ajoute également des complexes ZnSO_4 et des complexes avec un ligand organique : le citrate. A la suite de ce travail, une étude de Fujii et al. (2011) a porté sur les complexes aqueux de Zn tels que $\text{Zn}(\text{HS})_2$, $\text{Zn}(\text{HS})_3^-$, $\text{Zn}(\text{HS})_4^{2-}$, $\text{ZnS}(\text{HS})^-$, ZnHCO_3^- et ZnCO_3 . D'autres études ont traité les complexes organiques de Zn (Fujii et

Albarède, 2012; Moynier et al., 2013). Dans ces dernières, les calculs sont utilisés pour tenter d'expliquer les différences de composition isotopique mesurées dans les organismes vivants comme les plantes (Fujii et Albarède, 2012) ou les souris (Moynier et al., 2013) en prenant des complexes représentatifs de l'environnement moléculaire de Zn dans différentes parties de ces organismes. Et finalement, les études de Fujii et al. (2014) et de Moynier et al. (2017) calculent quelques nouveaux complexes (une compilation des résultats sous forme de tableau est proposée par Moynier et al. (2017), nous reproduisons ici une partie des résultats dans la Figure 1.4). Toutes ces études montrent que les propriétés isotopiques du zinc sont variables en fonction de son environnement moléculaire, mais que cette variabilité est relativement faible comparée à d'autres systèmes isotopiques traditionnels (O, C, S, N) et non traditionnels (Fe, Mg, Cu, Si).

Bien que la liste des complexes déjà calculés paraît grande, seules les espèces aqueuses de Zn ont été modélisées et aucune phase solide n'a jusqu'à présent été calculée (excepté le travail de Schauble (2003) mais pour lequel les résultats quantitatifs sont inconnus). Les phases solides telles que les minéraux sont tout aussi importantes que les phases liquides, car bien souvent le fractionnement a lieu entre un solide et la solution. De plus, la méthode de modélisation est identique dans toutes les études citées ci-dessus; tous les complexes sont modélisés comme des agrégats moléculaires statiques optimisés à 0 K et avec un nombre limité de molécules d'eau pour tenir compte des effets de solvation. Lorsque nous considérons les complexes inorganiques par exemple, uniquement la première sphère de solvation est modélisée. Il n'y a que le zinc solvaté uniquement par des molécules d'eau pour lequel une deuxième sphère a aussi été placée (Fujii et al., 2010; Black et al., 2011). La comparaison des propriétés isotopiques entre les calculs avec une seule et deux sphères de solvation montre que la différence de propriétés isotopiques est importante par rapport à la variabilité des propriétés isotopiques observée dans différents complexes (Fujii et al., 2011) alors que ces deux modèles sont censés représenter le même système. Cependant, Black et al. (2011) montrent pour les mêmes complexes, que la différence pourrait être plus petite avec des paramètres de calcul différents.

1.4 Organisation du manuscrit

Les objectifs de cette thèse sont le calcul des propriétés isotopiques du zinc dans différentes phases à l'équilibre et l'identification de l'origine cristallographique des propriétés isotopiques. La base de données de constantes d'équilibre isotopique ainsi constituée pourra être utilisée pour analyser et comprendre les mesures de composition isotopique réalisées sur les échantillons naturels ou synthétiques.

Nous présenterons dans le Chapitre 2, les méthodes théoriques et numériques utilisées pour parvenir à ces objectifs. Tous les calculs seront réalisés dans le cadre de la théorie du fractionnement à l'équilibre des isotopes stables (Bigeleisen et Mayer, 1947). Nous com-

mencerons donc par introduire cette théorie et les quantités telles que le facteur β qui donne les propriétés isotopiques du zinc. Le facteur β requiert, comme nous le verrons, les fréquences vibrationnelles des systèmes étudiés. Dans le but de les calculer, nous utiliserons la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et diverses techniques de calcul numérique basées sur la DFT qui seront chacune présentées. Parmi ces dernières, il y a la dynamique moléculaire et les méthodes de calcul d'énergie libre, nécessaires pour générer des configurations de systèmes liquides qui seront ensuite utilisées dans le calcul des fréquences vibrationnelles.

Nous aborderons dans le Chapitre 3, les calculs de propriétés isotopiques du zinc dans différents minéraux (sphalérite, wurtzite, smithsonite, gunningite, hydrozincite, adamite, franklinite, zincite, hemimorphite et gahnite). De plus, l'environnement cristallographique du zinc dans ces minéraux étant différent, l'origine des différences de propriétés isotopiques du zinc dans ces derniers sera recherchée et mise en évidence à travers une analyse cristallographique. La fiabilité des calculs isotopiques dépend essentiellement de la bonne description des propriétés vibrationnelles du système, ce premier travail permettra aussi de montrer la validité de l'approche utilisée à travers une comparaison des fréquences calculées avec les fréquences expérimentales. Ce travail a fait l'objet d'une publication dans le journal *Chemical Geology* sous le titre : *Zn isotope fractionation in Zn-bearing minerals* (Ducher et al., 2016). Les auteurs de ce travail sont Manoj DUCHER, Marc BLANCHARD et Etienne BALAN.

A la suite des calculs sur les phases solides, nous nous intéresserons aux propriétés isotopiques du zinc dans l'eau. Toutefois, contrairement aux minéraux pour lesquels une structure d'équilibre permet de calculer ces propriétés, pour les systèmes liquides un traitement particulier est nécessaire. Du fait du caractère dynamique des liquides, nous avons recours à la dynamique moléculaire basée sur la DFT. De plus, les propriétés isotopiques calculées n'ont un sens que si les structures générées sont conformes à la réalité expérimentale. Aussi, dans le Chapitre 4, nous nous intéresserons à la stabilité des complexes aqueux de Zn formés lors de la solvatation du zinc dans l'eau. Cette étude est motivée par le fait que le nombre de coordination du zinc est variable en raison de la configuration électronique particulière de cet élément qui a une couche $3d$ remplie. Plusieurs méthodes de simulation telles que la dynamique moléculaire, la métadynamique et l'*umbrella-sampling* seront utilisées de manière complémentaire pour comprendre l'origine de la stabilité d'un complexe par rapport à un autre. De plus, le calcul de spectres d'absorption des rayons X (EXAFS) permettra la comparaison des structures calculées avec les expériences. Ce travail a été publié dans le journal *Journal of Chemical Theory and Computation* sous le titre : *van der Waals Contribution to the Relative Stability of Aqueous Zn(2+) Coordination States* (Ducher et al., 2017). Les auteurs de ce travail sont Manoj DUCHER, Fabio PIETRUCCHI, Etienne BALAN, Guillaume FERLAT, Lorenzo PAULATTO et Marc BLANCHARD.

Dans le Chapitre 5, nous utiliserons les configurations de zinc aqueux ainsi générées dans le Chapitre 4 pour calculer les propriétés isotopiques du zinc aqueux. Ces propriétés lorsqu'elles seront comparées avec celles du zinc dans les minéraux permettront de discuter du fractionnement isotopique entre les minéraux et la solution. Un développement méthodologique permettant de calculer les propriétés isotopiques du zinc aqueux à partir d'une seule configuration de dynamique moléculaire et donc qui permet de réduire significativement le temps de calcul, sera présenté et sa validité discutée. Comme nous l'avons vu plus haut, les calculs isotopiques sur le zinc ont été réalisés jusqu'à présent en utilisant uniquement des agrégats moléculaires. Cette approche semble au premier abord intéressante, car la taille limitée du système modélisé ainsi permet de réaliser les calculs de fréquences vibrationnelles et donc, de propriétés isotopiques très rapidement. Toutefois, aucune justification physique ne semble soutenir cette approche. En effet, la dynamique est importante dans les liquides, mais cette approche ne considère que des agrégats statiques; la température n'est pas prise en compte. De plus, la taille du système est très limitée ouvrant la question de la fidélité du modèle quant à la reproduction du système réel. Pour apporter des éléments de réponse à ces questions liées à la validité de cette approche, nous ferons des calculs sur des agrégats moléculaires et nous comparerons les résultats avec celui obtenu par dynamique moléculaire.

Pour finir, nous présenterons dans le Chapitre 6, les calculs réalisés sur les minéraux présents dans les sols pollués. Nous regarderons les propriétés isotopiques du zinc dans les hydroxydes doubles lamellaires (LDH), la kaolinite, la goethite et la calcite. Ces minéraux en raison de leurs structures complexes et/ou la difficulté de modéliser l'incorporation du zinc nécessiteront une analyse fine de leur structure cristalline et de leur cristalochimie. Nous nous attacherons à mettre en évidence quelques paramètres cristallochimiques qui pourraient contrôler les propriétés isotopiques ce qui permettra de discuter des implications géochimiques des mesures de composition isotopique du zinc dans ces phases.

Bibliographie

- A. M. Aucour, S. Pichat, M. R. MacNair, et P. Oger. Fractionation of stable zinc isotopes in the zinc hyperaccumulator *arabidopsis halleri* and nonaccumulator *arabidopsis petraea*. *Environ. Sci. Technol.*, 45(21) :9212–9217, 2011.
- L. S. Balistrieri, D. M. Borrok, R. B. Wanty, et W. I. Ridley. Fractionation of Cu and Zn isotopes during adsorption onto amorphous Fe(III) oxyhydroxide : Experimental mixing of acid rock drainage and ambient river water. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 72(2) : 311–328, 2008.
- J. A. Barrat, B. Zanda, F. Moynier, C. Bollinger, C. Liorzou, et G. Bayon. Geochemistry of CI chondrites : Major and trace elements, and Cu and Zn Isotopes. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 83 :79–92, 2012.
- Y. Batonneau, L. Gengembre, J. Laureyns, A. L. E. Maguer, et S. Sobanska. Speciation of PM 10 Sources of Airborne Nonferrous Metals within the 3-km Zone of Lead / Zinc Smelters. *Environ. Sci. Technol.*, 38(20) :5281–5289, 2004.
- Y. Batonneau, S. Sobanska, J. Laureyns, et C. Bremard. Confocal microprobe Raman imaging of urban tropospheric aerosol particles. *Environ. Sci. Technol.*, 40(4) :1300–1306, 2006.
- J. Bermin, D. Vance, C. Archer, et P. J. Statham. The determination of the isotopic composition of Cu and Zn in seawater. *Chem. Geol.*, 226(3-4) :280–297, 2006.
- J. Bigeleisen et M. G. Mayer. Calculation of Equilibrium Constants for Isotopic Exchange Reactions. *J. Chem. Phys.*, 15(5) :261–267, 1947.
- J. R. Black, A. Kavner, et E. A. Schauble. Calculation of equilibrium stable isotope partition function ratios for aqueous zinc complexes and metallic zinc. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 75(3) :769–783, 2011.
- D. M. Borrok, D. a. Nimick, R. B. Wanty, et W. I. Ridley. Isotopic variations of dissolved copper and zinc in stream waters affected by historical mining. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 72(2) :329–344, 2008.
- D. M. Borrok, R. B. Wanty, W. Ian Ridley, P. J. Lamothe, B. A. Kimball, P. L. Verplanck, et R. L. Runkel. Application of iron and zinc isotopes to track the sources and mechanisms of metal loading in a mountain watershed. *Appl. Geochem.*, 24(7) :1270–1277, 2009.
- A. L. Bryan, S. Dong, E. B. Wilkes, et L. E. Wasylenki. Zinc isotope fractionation during adsorption onto Mn oxyhydroxide at low and high ionic strength. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 157(2015) :182–197, 2015.

- R. H. Byrne. Inorganic speciation of dissolved elements in seawater : the influence of pH on concentration ratios. *Geochem. Trans.*, 2(2) :11, 2002.
- H. Chen, B. M. Nguyen, et F. Moynier. Zinc isotopic composition of iron meteorites : Absence of isotopic anomalies and origin of the volatile element depletion. *Meteorit. Planet. Sci.*, 48(12) :2441–2450, 2013a.
- H. Chen, P. S. Savage, F. Z. Teng, R. T. Helz, et F. Moynier. Zinc isotope fractionation during magmatic differentiation and the isotopic composition of the bulk Earth. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 369-370 :34–42, 2013b.
- J. Chen, J. Gaillardet, et P. Louvat. Zinc isotopes in the Seine River waters, France : A probe of anthropogenic contamination. *Environ. Sci. Technol.*, 42(17) :6494–6501, 2008.
- J. Chen, J. Gaillardet, P. Louvat, et S. Huon. Zn isotopes in the suspended load of the Seine River, France : Isotopic variations and source determination. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 73(14) :4060–4076, 2009.
- C. Cloquet, J. Carignan, et G. Libourel. Isotopic Composition of Zn and Pb Atmospheric Depositions in an Urban/Periurban Area of Northeastern France. *Environ. Sci. Technol.*, 40(21) :6594–6600, 2006.
- A. Coutaud, M. Meheut, J. Viers, J. L. Rols, et O. S. Pokrovsky. Zn isotope fractionation during interaction with phototrophic biofilm. *Chem. Geol.*, 390 :46–60, 2014.
- S. Dong et L. E. Wasylenki. Zinc isotope fractionation during adsorption to calcite at high and low ionic strength. *Chem. Geol.*, 447 :70–78, 2016.
- M. Ducher, M. Blanchard, et E. Balan. Equilibrium zinc isotope fractionation in Zn-bearing minerals from first-principles calculations. *Chem. Geol.*, 443 :87–96, 2016.
- M. Ducher, F. Pietrucci, E. Balan, G. Ferlat, L. Paulatto, et M. Blanchard. van der waals contribution to the relative stability of aqueous zn(2+) coordination states. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 0(0) :null, 2017.
- M. J. Ellwood et C. M. G. Van Den Berg. Zinc speciation in the Northeastern Atlantic Ocean. *Mar. Chem.*, 68(4) :295–306, 2000.
- T. Fujii et F. Albarède. Ab initio calculation of the Zn isotope effect in phosphates, citrates, and malates and applications to plants and soil. *PLoS ONE*, 7(2) :0–4, 2012.
- T. Fujii, F. Moynier, P. Telouk, et M. Abe. Experimental and theoretical investigation of isotope fractionation of zinc between aqua, chloro, and macrocyclic complexes. *J. Phys. Chem. A*, 114(7) :2543–2552, 2010.

- T. Fujii, F. Moynier, M. L. Pons, et F. Albarède. The origin of Zn isotope fractionation in sulfides. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 75(23) :7632–7643, 2011.
- T. Fujii, F. Moynier, J. Blichert-Toft, et F. Albarède. Density functional theory estimation of isotope fractionation of Fe, Ni, Cu, and Zn among species relevant to geochemical and biological environments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 140(2014) :553–576, 2014.
- A. Gélabert, O. S. Pokrovsky, J. Viers, J. Schott, A. Boudou, et A. Feurtet-Mazel. Interaction between zinc and freshwater and marine diatom species : Surface complexation and Zn isotope fractionation. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 70(4) :839–857, 2006.
- S. S. Gropper et J. L. Smith. *Advanced nutrition and human metabolism*. Cengage Learning, 2012.
- D. Guinoiseau. *Impact des processus physico-chimiques eau-roche sur le comportement des isotopes du Zn et du Cu en systèmes contrôlés et naturels : application au bassin amazonien*. PhD thesis, Sorbonne Paris Cité, 2016.
- D. Guinoiseau, A. Gélabert, J. Moureau, P. Louvat, et M. F. Benedetti. Zn Isotope Fractionation during Sorption onto Kaolinite. *Environ. Sci. Technol.*, page acs.est.5b05347, 2016.
- G. F. Herzog, F. Moynier, F. Albarède, et A. A. Berezhnoy. Isotopic and elemental abundances of copper and zinc in lunar samples, Zagami, Pele’s hairs, and a terrestrial basalt. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 73(19) :5884–5904, 2009.
- O. Jacquat, A. Voegelin, A. Villard, M. a. Marcus, et R. Kretzschmar. Formation of Zn-rich phyllosilicate, Zn-layered double hydroxide and hydrozincite in contaminated calcareous soils. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 72 :5037–5054, 2008.
- O. Jacquat, A. Voegelin, F. Juillot, et R. Kretzschmar. Changes in Zn speciation during soil formation from Zn-rich limestones. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 73(19) :5554–5571, 2009a.
- O. Jacquat, A. Voegelin, et R. Kretzschmar. Soil properties controlling Zn speciation and fractionation in contaminated soils. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 73(18) :5256–5272, 2009b.
- S. G. John et T. M. Conway. A role for scavenging in the marine biogeochemical cycling of zinc and zinc isotopes. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 394 :159–167, 2014.
- S. G. John, R. W. Geis, M. A. Saito, et E. A. Boyle. Zinc isotope fractionation during high-affinity and low-affinity zinc transport by the marine diatom *Thalassiosira oceanica*. *Limnol. Oceanogr.*, 52(6) :2710–2714, 2007.

- S. G. John, J. Helgoe, E. Townsend, T. Weber, T. DeVries, A. Tagliabue, J. K. Moore, P. J. Lam, C. M. Marsay, et C. P. Till. Biogeochemical cycling of Fe and Fe stable isotopes in the Eastern Tropical South Pacific. *Mar. Chem.*, xx :x–x, 2017.
- D. Jouvin, P. Louvat, F. Juillot, C. N. Maréchal, et M. F. Benedetti. Zinc isotopic fractionation : Why organic matters. *Environ. Sci. Technol.*, 43(15) :5747–5754, 2009.
- F. Juillot, G. Morin, P. Ildefonse, T. P. Trainor, M. Benedetti, L. Galois, G. Calas, et G. E. Brown. Occurrence of Zn/Al hydrotalcite in smelter-impacted soils from northern France : Evidence from EXAFS spectroscopy and chemical extractions. *Am. Mineral.*, 88(4) :509–526, 2003.
- F. Juillot, C. Maréchal, M. Ponthieu, S. Cacaly, G. Morin, M. Benedetti, J. L. Hazemann, O. Proux, et F. Guyot. Zn isotopic fractionation caused by sorption on goethite and 2-Lines ferrihydrite. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 72(19) :4886–4900, 2008.
- F. Juillot, C. Maréchal, G. Morin, D. Jouvin, S. Cacaly, P. Telouk, M. F. Benedetti, P. Ildefonse, S. Sutton, F. c. Guyot, et G. E. Brown. Contrasting isotopic signatures between anthropogenic and geogenic Zn and evidence for post-depositional fractionation processes in smelter-impacted soils from Northern France. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 75(9) :2295–2308, 2011.
- C. Kato, F. Moynier, M. C. Valdes, J. K. Dhaliwal, et J. M. D. Day. Extensive volatile loss during formation and differentiation of the Moon. *Nature communications*, 6(May) : 7617, 2015.
- D. Keilin et T. Mann. Carbonic Anhydrase. *Nature*, 144 :442–443, 1939.
- P. Le Pape, C. Quantin, G. Morin, D. Jouvin, I. Kieffer, O. Proux, J. Ghanbaja, et S. Ayrault. Zinc speciation in the suspended particulate matter of an urban river (Orge, France) : Influence of seasonality and urbanization gradient. *Environ. Sci. Technol.*, 48 (20) :11901–11909, 2014.
- L. Lesven, B. Lourino-Cabana, G. Billon, N. Proix, P. Recourt, B. Ouddane, J. C. Fischer, et A. Boughriet. Water-quality diagnosis and metal distribution in a strongly polluted zone of Deûle River (Northern France). *Water. Air. Soil Pollut.*, 198(1-4) :31–44, 2009.
- C. C. Lin. A review of corrosion product transport and radiation field buildup in boiling water reactors. *Prog. Nucl. Energy*, 51(2) :207–224, 2009.
- S. H. Little, D. Vance, M. Siddall, et E. Gasson. A modeling assessment of the role of reversible scavenging in controlling oceanic dissolved Cu and Zn distributions. *Global Biogeochem. Cy.*, 27(June) :780–791, 2013.

- S. H. Little, D. M. Sherman, D. Vance, et J. R. Hein. Molecular controls on Cu and Zn isotopic fractionation in Fe-Mn crusts. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 396(2014) :213–222, 2014a.
- S. H. Little, D. Vance, C. Walker-Brown, et W. M. Landing. The oceanic mass balance of copper and zinc isotopes, investigated by analysis of their inputs, and outputs to ferromanganese oxide sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 125(2014) :673–693, 2014b.
- D. T. Long et E. E. Angino. Chemical speciation of Cd, Cu, Pb, and Zn in mixed freshwater, seawater, and brine solutions. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 41(9) :1183–1191, 1977.
- J. M. Luck, D. B. Othman, et F. Albarède. Zn and Cu isotopic variations in chondrites and iron meteorites : Early solar nebula reservoirs and parent-body processes. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 69(22) :5351–5363, 2005.
- B. Mahan, J. Siebert, E. A. Pringle, et F. Moynier. Elemental partitioning and isotopic fractionation of Zn between metal and silicate and geochemical estimation of the S content of the Earth’s core. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 196 :252–270, 2017.
- A. Manceau, B. Lanson, M. L. Schlegel, J. C. Hargé, M. Musso, L. Eybert-Bérard, J. L. Hazemann, D. Chateigner, et G. M. Lambelle. Quantitative ZN speciation in Smelter-contaminated soils by EXAFS spectroscopy. *Am. J. Sci.*, 300(4) :289–343, 2000.
- C. Maréchal. *Géochimie des isotopes du cuivre et du zinc : Méthode, variabilité naturelle et application océanographique*. PhD thesis, Université Joseph Fourier - Grenoble 1, 1998.
- C. N. Maréchal, P. Télouk, et F. Albarède. Precise analysis of copper and zinc isotopic compositions by plasma-source mass spectrometry. *Chem. Geol.*, 156(1-4) :251–273, 1999.
- C. N. Maréchal, E. Nicolas, C. Douchet, et F. Albarède. Abundance of zinc isotopes as a marine biogeochemical tracer. *Geochemistry, Geophys. Geosystems*, 1(5) :n/a–n/a, 2000.
- W. Maret. Metals on the move : Zinc ions in cellular regulation and in the coordination dynamics of zinc proteins. *BioMetals*, 24(3) :411–418, 2011.
- W. Maret. Zinc Biochemistry : From a Single Zinc Enzyme to a Key Element of Life. *Adv. Nutr. An Int. Rev. J.*, 4(1) :82–91, 2013.
- N. Mattielli, J. C. J. Petit, K. Deboudt, P. Flament, E. Perdrix, A. Taillez, J. Rimetz-Planchon, et D. Weis. Zn isotope study of atmospheric emissions and dry depositions within a 5 km radius of a Pb-Zn refinery. *Atmosp. Environ.*, 43(6) :1265–1272, 2009.

- S. Meylan, R. Behra, et L. Sigg. Influence of metal speciation in natural freshwater on bioaccumulation of copper and zinc in periphyton : A microcosm study. *Environ. Sci. Technol.*, 38(11) :3104–3111, 2004.
- F. Moynier. Zinc isotopes. In W. M. White, editor, *Encyclopedia of Geochemistry : A Comprehensive Reference Source on the Chemistry of the Earth*, pages 1–4. Springer International Publishing, Cham, 2016.
- F. Moynier, F. Albarède, et G. F. Herzog. Isotopic composition of zinc, copper, and iron in lunar samples. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 70(24) :6103–6117, 2006.
- F. Moynier, J. Blichert-Toft, P. Telouk, J.-M. Luck, et F. Albarède. Comparative stable isotope geochemistry of Ni, Cu, Zn, and Fe in chondrites and iron meteorites. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 71(17) :4365–4379, 2007.
- F. Moynier, P. Beck, F. Jourdan, Q. Z. Yin, U. Reimold, et C. Koeberl. Isotopic fractionation of zinc in tektites. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 277(3-4) :482–489, 2009a.
- F. Moynier, S. Pichat, M. L. Pons, D. Fike, V. Balter, et F. Albarède. Isotopic fractionation and transport mechanisms of Zn in plants. *Chem. Geol.*, 267(3-4) :125–130, 2009b.
- F. Moynier, P. Beck, Q. Z. Yin, T. Ferroir, J. A. Barrat, R. Paniello, P. Telouk, et P. Gillet. Volatilization induced by impacts recorded in Zn isotope composition of ureilites. *Chem. Geol.*, 276(3-4) :374–379, 2010.
- F. Moynier, R. C. Paniello, M. Gounelle, F. Albarède, P. Beck, F. Podosek, et B. Zanda. Nature of volatile depletion and genetic relationships in enstatite chondrites and aubrites inferred from Zn isotopes. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 75(1) :297–307, 2011a.
- F. Moynier, Q.-Z. Yin, et E. Schauble. Isotopic evidence of Cr partitioning into Earth’s core. *Sci.*, 331(6023) :1417–1420, 2011b.
- F. Moynier, T. Fujii, A. S. Shaw, et M. L. Borgne. Heterogeneous distribution of natural zinc isotopes in mice. *Metallomics*, 5 :693–699, 2013.
- F. Moynier, D. Vance, T. Fujii, et P. Savage. The Isotope Geochemistry of Zinc and Copper. *Rev. Mineral. Geochem.*, 82(1) :543–600, 2017.
- F. Panfili, A. Manceau, G. Sarret, L. Spadini, T. Kirpichtchikova, V. Bert, A. Laboudigue, M. A. Marcus, N. Ahamdach, et M. F. Libert. The effect of phytostabilization on Zn speciation in a dredged contaminated sediment using scanning electron microscopy, X-ray fluorescence, EXAFS spectroscopy, and principal components analysis. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 69(9) :2265–2284, 2005.

- R. C. Paniello, J. M. D. Day, et F. Moynier. Zinc isotopic evidence for the origin of the Moon. *Nat.*, 490(7420) :376–379, 2012.
- S. Pichat, C. Douchet, et F. Albarède. Zinc isotope variations in deep-sea carbonates from the eastern equatorial Pacific over the last 175 ka. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 210(1-2) : 167–178, 2003.
- L. M. Plum, L. Rink, et H. Hajo. The essential toxin : Impact of zinc on human health. *Int. J. Environ. Res. Public Health*, 7(4) :1342–1365, 2010.
- O. S. Pokrovsky, J. Viers, et R. Freydier. Zinc stable isotope fractionation during its adsorption on oxides and hydroxides. *J. Colloid and Interface Sci.*, 291(1) :192–200, 2005.
- M.-L. Pons, G. Quitte, T. Fujii, M. T. Rosing, B. Reynard, F. Moynier, C. Douchet, et F. Albarede. Early Archean serpentine mud volcanoes at Isua, Greenland, as a niche for early life. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 108(43) :17639–17643, 2011.
- C. Priadi, P. Le Pape, G. Morin, S. Ayrault, F. Maillot, F. Juillot, R. Hochreutener, I. Llorens, D. Testemale, O. Proux, et G. E. Brown. X-ray absorption fine structure evidence for amorphous zinc sulfide as a major zinc species in suspended matter from the seine river downstream of Paris, Ile-De-France, France. *Environ. Sci. Technol.*, 46 (7) :3712–3720, 2012.
- E. A. Pringle, F. Moynier, P. Beck, R. Paniello, et D. C. Hezel. The origin of volatile element depletion in early solar system material : Clues from Zn isotopes in chondrules. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 468 :62–71, 2017.
- J. N. Rauch. Global spatial indexing of the human impact on Al, Cu, Fe, and Zn mobilization. *Environ. Sci. Technol.*, 44(15) :5728–5734, 2010.
- J. N. Rauch et J. M. Pacyna. Earth’s global Ag, Al, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb, and Zn cycles. *Glob. Biogeochem. Cycles*, 23(2) :1–16, 2009.
- P. M. Saager, H. J. W. De Baar, et R. J. Howland. Cd, Zn, Ni and Cu in the Indian Ocean. *Deep Sea Res. Part A, Oceanogr. Res. Pap.*, 39(1) :9–35, 1992.
- E. A. Schauble. Modeling zinc isotope fractionations. Am. Geophys. Union, Fall Meeting 2003, abstract#B12B-0781, 2003.
- A. C. Scheinost, R. Kretzschmar, S. Pfister, et D. R. Roberts. Combining selective sequential extractions, X-ray absorption spectroscopy, and principal component analysis for quantitative zinc speciation in soil. *Environ. Sci. Technol.*, 36(23) :5021–5028, 2002.

- I. S. Sen et B. Peucker-Ehrenbrink. Anthropogenic Disturbance of Element Cycles at the Earth ' s Surface. *Environ. Sci. Technol.*, 46 :8601–8609, 2012.
- A. K. Singha Deb, S. M. Ali, K. T. Shenoy, et S. K. Ghosh. Nano cavity induced isotope separation of zinc : Density functional theoretical modeling. *J. Chem. Eng. Data*, 59 (8) :2472–2484, 2014.
- E. K. Skierszkan, K. U. Mayer, D. Weis, et R. D. Beckie. Molybdenum and zinc stable isotope variation in mining waste rock drainage and waste rock at the Antamina mine, Peru. *Sci. Total Environ.*, 550 :103–113, 2016.
- J. K. Stanley et R. H. Byrne. Inorganic complexation of Zinc (II) in seawater. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 54(3) :753–760, 1990.
- M. Stefanidou, C. Maravelias, A. Dona, et C. Spiliopoulou. Zinc : A multipurpose trace element. *Arch. Toxicol.*, 80(1) :1–9, 2006.
- A. Stenberg, D. Malinovsky, B. Öhlander, H. Andrén, W. Forsling, L. M. Engström, A. Wahlin, E. Engström, I. Rodushkin, et D. C. Baxter. Measurement of iron and zinc isotopes in human whole blood : Preliminary application to the study of HFE genotypes. *J. Trace Elem. Med. Biol.*, 19(1 SPEC. ISS.) :55–60, 2005.
- J. P. Toutain, J. Sonke, M. Munoz, A. Nonell, M. Polvé, J. Viers, R. Freydier, F. Sortino, J. L. Joron, et S. Sumarti. Evidence for Zn isotopic fractionation at Merapi volcano. *Chem. Geol.*, 253(1-2) :74–82, 2008.
- B. L. Vallee et D. S. Auld. Zinc coordination, function, and structure of zinc enzymes and other proteins. *Biochem.*, 29(24) :5647–5659, 1990.
- B. L. Vallee et K. H. Falchuk. The biochemical basis of zinc physiology. *Physiol. Rev.*, 73 (1) :79–118, 1993.
- D. Vance, S. H. Little, C. Archer, V. Cameron, M. B. Andersen, M. J. A. Rijkenberg, et T. W. Lyons. The oceanic budgets of nickel and zinc isotopes : the importance of sulfidic environments as illustrated by the Black Sea. *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Eng. Sci.*, 374(2081) :20150294, 2016.
- H. Veeramani, J. Eagling, J. H. Jamieson-Hanes, L. Kong, C. J. Ptacek, et D. W. Blowes. Zinc isotope fractionation as an indicator of geochemical attenuation processes. *Environ. Sci. Technol. Lett.*, 2(11) :314–319, 2015.
- J. Viers, P. Oliva, A. Nonell, A. Gélabert, J. E. Sonke, R. Freydier, R. Gainville, et B. Dupré. Evidence of Zn isotopic fractionation in a soil-plant system of a pristine tropical watershed (Nsimi, Cameroon). *Chem. Geol.*, 239(1-2) :124–137, 2007.

- A. Voegelin, S. Pfister, A. C. Scheinost, M. a. Marcus, et R. Kretzschmar. Changes in zinc speciation in field soil after contamination with zinc oxide. *Environ. Sci. Technol.*, 39(17) :6616–6623, 2005.
- D. J. Weiss, T. F. D. Mason, F. J. Zhao, G. J. D. Kirk, B. J. Coles, et M. S. A. Horstwood. Isotopic discrimination of zinc in higher plants. *New Phytol.*, 165(3) :703–710, 2005.
- D. J. Weiss, N. Rausch, T. F. D. Mason, B. J. Coles, J. J. Wilkinson, L. Ukonmaanaho, T. Arnold, et T. M. Nieminen. Atmospheric deposition and isotope bioGeochem. of zinc in ombrotrophic peat. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 71(14) :3498–3517, 2007.
- Y. Zhao, D. Vance, W. Abouchami, et H. J. W. de Baar. Biogeochemical cycling of zinc and its isotopes in the Southern Ocean. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 125 :653–672, 2014.

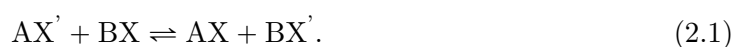
Introduction

Nous verrons dans ce chapitre les méthodes théoriques et numériques utilisées dans ce travail pour calculer le fractionnement isotopique de Zn. Dans un premier temps, la théorie du fractionnement isotopique à l'équilibre (Bigeleisen et Mayer, 1947; Urey, 1947) sera présentée en s'inspirant des travaux théoriques de Bigeleisen et Mayer (1947), Richet et al. (1977) et des revues de la littérature réalisées par Schauble (2004) et Blanchard et al. (2017). Nous verrons notamment que la détermination des propriétés isotopiques nécessite de connaître les propriétés vibrationnelles des espèces qui interviennent dans le fractionnement. Dans un second temps, nous montrerons comment ces fréquences peuvent être calculées en utilisant une approche perturbative. Toutefois, cette approche nécessitant l'énergie du système à l'état fondamental, nous verrons dans un troisième temps, le calcul de celle-ci grâce à la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Nous avons étudié dans ce travail, des solides cristallins, mais aussi des liquides pour lesquelles un traitement particulier est nécessaire. Cette approche couplant dynamique moléculaire, calculs d'énergie libre et calculs de spectres EXAFS, sera présentée dans les trois dernières sections.

2.1 Théorie du fractionnement isotopique à l'équilibre

2.1.1 La réaction d'échange isotopique

Lors de réactions chimiques, mais aussi lors de transformations physiques, une réaction d'échange isotopique peut avoir lieu. Cette réaction au cours de laquelle les isotopes stables X' et X (avec X' l'isotope léger), sont échangés entre deux phases A et B, peut-être écrite sous la forme :



L'échange isotopique entre les deux phases induit un partage des isotopes qui conduit à l'enrichissement isotopique d'une phase par rapport à l'autre. C'est ce phénomène qui

est appelé le fractionnement isotopique. Nous pouvons citer à titre d'illustration, le fractionnement isotopique de l'oxygène lors de l'évaporation de l'eau avec l'enrichissement en isotopes légers ^{16}O de la vapeur d'eau rapport à l'eau liquide qui se retrouve enrichie en ^{18}O (*e.g.* Cappa et al., 2003). Le fractionnement isotopique s'observe hors équilibre mais aussi à l'équilibre de la réaction. Dans le premier cas, c'est un fractionnement cinétique dû par exemple à la différence de vitesse de diffusion des isotopes et donc lié à la différence de masse des espèces substituées isotopiquement (isotopologues). Généralement, la mécanique classique est suffisante pour décrire le fractionnement cinétique (*e.g.* Young et al., 2002). Le fractionnement isotopique à l'équilibre qui est au cœur de ce travail, nécessite quant à lui, une description quantique (*e.g.* Blanchard et al., 2017). L'origine du fractionnement à l'équilibre réside en effet, dans la sensibilité des niveaux d'énergie discrets à la différence de masse des isotopologues¹.

2.1.2 La constante d'équilibre de la réaction d'échange isotopique

La réaction de l'équation 2.1 atteint un équilibre qui se caractérise par des compositions isotopiques dans les deux phases de telles sorte que :

$$\Delta G = 0 \tag{2.2}$$

avec ΔG la variation d'enthalpie libre de réaction. De la même manière qu'une réaction chimique, la réaction d'échange isotopique est caractérisée par une constante d'équilibre K_{eq} :

$$K_{eq} = \exp\left(-\frac{\Delta G^0}{k_{\text{B}}T}\right) \tag{2.3}$$

avec k_{B} la constante de Boltzmann, T la température et ΔG^0 la variation d'enthalpie libre standard de réaction entre les produits et les réactifs :

$$\Delta G^0 = G^0(\text{AX}) + G^0(\text{BX}') - G^0(\text{AX}') - G^0(\text{BX}). \tag{2.4}$$

Toutefois, l'échange isotopique n'est pas associé à un changement de volume du système². En notant que :

$$G = F + PV \tag{2.5}$$

1. Alors que les fractionnements cinétiques et à l'équilibre sont des fractionnements dépendants de la masse, il existe des fractionnements isotopiques « indépendants de la masse ». Les éléments théoriques permettant de comprendre les fractionnements « indépendants de la masse » sont donnés par Blanchard et al. (2017). Dans ce travail, nous nous intéressons aux isotopes du zinc et ce type de fractionnement n'a pas été mis en évidence sur des échantillons naturels terrestres, mais il existerait sur des échantillons extraterrestres (Moynier et al., 2017, et les références y contenues).

2. Cette approximation n'est plus valable lors de l'échange entre H et D qui entraîne une augmentation du volume mais aussi de substitutions isotopiques dans certains cristaux moléculaires (*e.g.* Jancso et al., 1993)

avec P la pression, V le volume et F l'énergie libre, et que ici compte tenu de l'absence de travail PV , il convient de raisonner en termes de variation d'énergie libre ΔF entre les produits et les réactifs,

$$\Delta F = F(\text{AX}) + F(\text{BX}') - F(\text{AX}') - F(\text{BX}). \quad (2.6)$$

L'équation 2.3 met en évidence la dépendance en température du fractionnement isotopique. Pour un ΔF donné, une température importante donnera une constante K_{eq} proche de 1 et traduira un fractionnement isotopique petit comparé à température plus petite pour laquelle K_{eq} sera plus éloignée de 1.

Nous pouvons réécrire K_{eq} en sachant que l'énergie libre est reliée à la fonction de partition Q par la relation

$$F = -k_B T \ln Q. \quad (2.7)$$

K_{eq} s'exprime donc uniquement en fonction des fonctions de partitions Q des réactifs et des produits :

$$K_{eq} = \frac{Q_{\text{produits}}}{Q_{\text{réactifs}}} = \frac{Q(\text{AX}) \times Q(\text{BX}')}{Q(\text{AX}') \times Q(\text{BX})}. \quad (2.8)$$

2.1.3 Le facteur de fractionnement α

L'enrichissement isotopique d'une phase par rapport à une autre, est donné par le facteur de fractionnement isotopique α qui est défini comme le rapport des constantes d'équilibre quantiques et classiques de la réaction d'échange isotopique :

$$\alpha_{\text{AX-BX}} \equiv \frac{K_{eq}^{qm}}{K_{eq}^{cl}}. \quad (2.9)$$

En utilisant les équations 2.9 et 2.8, le facteur $\alpha_{\text{AX-BX}}$ est réexprimé comme :

$$\alpha_{\text{AX-BX}} = \frac{Q^{qm}(\text{AX}) \times Q^{qm}(\text{BX}')}{Q^{qm}(\text{AX}') \times Q^{qm}(\text{BX})} \times \frac{Q^{cl}(\text{AX}') \times Q^{cl}(\text{BX})}{Q^{cl}(\text{AX}) \times Q^{cl}(\text{BX}')}. \quad (2.10)$$

2.1.4 Le facteur β

A partir de l'équation 2.10, nous définissons le rapport de fonctions de partition réduites appelé aussi le facteur β pour deux phases comme :

$$\beta_{\text{AX}} \equiv \frac{Q^{qm}(\text{AX})}{Q^{qm}(\text{AX}') \times Q^{cl}(\text{AX})} \times \frac{Q^{cl}(\text{AX}')}{Q^{cl}(\text{AX})}, \quad (2.11)$$

$$\beta_{\text{BX}} \equiv \frac{Q^{qm}(\text{BX})}{Q^{qm}(\text{BX}') \times Q^{cl}(\text{BX})} \times \frac{Q^{cl}(\text{BX}')}{Q^{cl}(\text{BX})}. \quad (2.12)$$

La définition du facteur β est importante pour la modélisation numérique. Alors qu'*a priori* la définition du facteur α nécessite de l'évaluer en mettant en contact les deux phases A et B pour calculer le fractionnement isotopique, celle du facteur β permet de calculer l'enrichissement en isotopes lourds pour chaque phase séparément. Une fois les deux facteurs β calculés, le facteur $\alpha_{\text{AX-BX}}$ est donné par :

$$\alpha_{\text{AX-BX}} = \frac{\beta_{\text{AX}}}{\beta_{\text{BX}}}. \quad (2.13)$$

L'enrichissement isotopique est relativement petit avec des facteurs α et β très proches de 1. Il est pratique de donner le logarithme de ces facteurs en notant que pour x proche de 0,

$$\ln(1 + x) \approx x. \quad (2.14)$$

De plus, il est d'usage d'exprimer le $\ln \alpha$ et $\ln \beta$ en pour mille (‰).

2.1.5 Comparaison des facteurs de fractionnement calculés avec les mesures expérimentales

Expérimentalement, la composition isotopique d'une phase A est déterminée par spectrométrie de masse en mesurant le rapport isotopique $R(\text{X}/\text{X}')_{\text{AX}}$:

$$R(\text{X}/\text{X}')_{\text{AX}} = \frac{N(\text{X})_{\text{AX}}}{N(\text{X}')_{\text{AX}}} \quad (2.15)$$

avec respectivement $N(\text{X}')$ et $N(\text{X})$, les concentrations en isotopes X' et X . Pour pouvoir comparer les mesures expérimentales entre elles, le rapport isotopique est comparé à un standard dont le rapport isotopique $R(\text{X}/\text{X}')_{\text{std}}$ est connu. La composition isotopique recherchée de la phase A est alors exprimée comme une déviation δ_{AXX} par rapport à la composition isotopique du standard :

$$\delta_{\text{AXX}} = \frac{R(\text{X}/\text{X}')_{\text{AX}} - R(\text{X}/\text{X}')_{\text{std}}}{R(\text{X}/\text{X}')_{\text{std}}} \quad (2.16)$$

Dans le cas de Zn, le standard le plus couramment utilisé est le « JMC Lyon » depuis les travaux de Maréchal (1998). Depuis peu, une référence internationale certifiée est distribuée par l'Institut des matériaux et mesures de référence (IRMM) sous le nom de IRMM-3702 présentant un $\delta_{\text{IRMM-3702}}^{66}\text{Zn}_{\text{JMC Lyon}}$ de $+0.30 \pm 0.01\text{‰}$ (Moynier et al., 2017). D'autres standards existent et sont discutés dans Cloquet et al. (2008) et Moynier et al. (2017).

Le fractionnement isotopique entre deux phases est donné par le facteur α qui est défini de manière équivalente à la définition donnée par l'équation 2.9, comme le rapport

des rapports isotopiques dans les phases A et B :

$$\alpha_{\text{AX-BX}} = \frac{R(\text{X/X}')_{\text{AX}}}{R(\text{X/X}')_{\text{BX}}}. \quad (2.17)$$

Expérimentalement, les compositions isotopiques entre deux phases sont comparées en exprimant la différence $\Delta_{\text{AX-BX}}\text{X}$ donnée par

$$\Delta_{\text{AX-BX}}\text{X} = \delta_{\text{AX}}\text{X} - \delta_{\text{BX}}\text{X}. \quad (2.18)$$

Nous pouvons réécrire, l'équation 2.16 comme $R_{\text{AX}} = R_{\text{std}}(1 + \delta_{\text{AX}}\text{X})$, ce qui permet d'exprimer $\alpha_{\text{AX-BX}}$ en fonction des δX :

$$\alpha_{\text{AX-BX}} = \frac{1 + \delta_{\text{AX}}\text{X}}{1 + \delta_{\text{BX}}\text{X}}. \quad (2.19)$$

En faisant un développement limité de $1/(1 + \delta_{\text{BX}}\text{X})$ en sachant que δ_{BX} est proche de zéro et en omettant le terme $\delta_{\text{AX}}\delta_{\text{BX}}$, nous pouvons établir le lien entre la quantité $\Delta_{\text{AX-BX}}\text{X}$ issue d'expérience et le $\alpha_{\text{AX-BX}}$ calculé³ :

$$\alpha_{\text{AX-BX}} - 1 \approx \delta_{\text{AX}}\text{X} - \delta_{\text{BX}}\text{X} = \Delta_{\text{AX-BX}}\text{X}. \quad (2.20)$$

2.1.6 La fonction de partition

Compte tenu des expressions des facteur α et β données par les équations 2.10, 2.11 et 2.12, il est nécessaire de calculer les fonctions de partition classiques et quantiques. D'une manière générale la fonction de partition canonique est définie comme :

$$Q = \sum_n \exp\left(-\frac{E_n}{k_{\text{B}}T}\right) \quad (2.21)$$

avec E_n l'énergie de l'espèce considérée à l'état n .

La fonction de partition classique

La fonction de partition classique se calcule en remarquant que l'énergie totale est la somme de l'énergie cinétique K qui est une fonction des impulsions \mathbf{p} et de l'énergie potentielle U qui est une fonction des positions \mathbf{r} :

$$E(\mathbf{p}, \mathbf{r}) = K(\mathbf{p}) + U(\mathbf{r}). \quad (2.22)$$

Contrairement aux lois de la mécanique quantique selon lesquelles les opérateurs de positions et d'impulsions ne commutent pas, en mécanique classique, il est possible de calculer

3. Parfois, la quantité $\alpha - 1$ est appelée ε .

les intégrales sur les impulsions et les positions comme des produits d'intégrales sur les impulsions et les positions. Après intégrations, nous trouvons que le rapport des fonctions de partition classique de deux espèces AX et AX' substituées isotopiquement, ne dépend que des masses m' et m respectives des isotopes X' et X :

$$\frac{Q^{cl}(AX)}{Q^{cl}(AX')} = \left(\frac{m}{m'}\right)^{3/2}. \quad (2.23)$$

Les facteurs β_{AX} et β_{BX} des équations 2.11 et 2.12 deviennent alors

$$\beta_{AX} = \left(\frac{m'}{m}\right)^{3/2} \times \frac{Q^{qm}(AX)}{Q^{qm}(AX')}, \quad (2.24)$$

$$\beta_{BX} = \left(\frac{m'}{m}\right)^{3/2} \times \frac{Q^{qm}(BX)}{Q^{qm}(BX')}. \quad (2.25)$$

Nous voyons ici que la mécanique classique ne prédit pas de fractionnement isotopique à l'équilibre pour une réaction d'échange isotopique et que ce phénomène est purement d'origine quantique puisque :

$$K_{eq}^{cl} = \frac{Q^{cl}(AX') \times Q^{cl}(BX)}{Q^{cl}(AX) \times Q^{cl}(BX')} = 1. \quad (2.26)$$

Finalement, il reste à évaluer la fonction de partition vibrationnelle quantique pour trouver l'expression des facteurs α et β .

La fonction de partition quantique

Le calcul de la fonction de partition quantique se fait en remarquant que les degrés de liberté associés au mouvement dans un solide sont les vibrations. L'énergie vibrationnelle d'un oscillateur harmonique⁴ est donnée par :

$$E_{n,\mathbf{q},i} = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega_{\mathbf{q},i} \quad (2.27)$$

avec \hbar la constante de Planck réduite, $\omega_{\mathbf{q},i}$ la fréquence vibrationnelle (la pulsation) du mode i suivant le vecteur d'onde \mathbf{q} de l'espace réciproque. Si le système est un solide cristallin constitué d'oscillateurs harmoniques, le nombre de modes de vibration est $3N$ et

4. Concrètement, l'approximation harmonique signifie que le potentiel d'interaction entre les deux masses d'un oscillateur a une forme quadratique. L'utilisation de cette approximation est justifiée dans ce travail par le fait que le zinc ainsi que les atomes avec lesquels il forme des liaisons (l'oxygène et le soufre) sont relativement lourds et donc, que les potentiels d'interactions sont quasiment harmoniques.

la fonction de partition vibrationnelle du solide notée Q_{vib}^{qm} est :

$$Q_{vib}^{qm} = \left(\prod_{\{\mathbf{q}\}} \prod_{i=1}^{3N} \frac{\exp(-\hbar\omega_{\mathbf{q},i}/2k_B T)}{1 - \exp(-\hbar\omega_{\mathbf{q},i}/k_B T)} \right)^{1/N_q} \quad (2.28)$$

avec N_q le nombre de points \mathbf{q} de la grille régulière utilisée pour discrétiser la zone de Brillouin. Si le solide est sondé au centre de la zone de Brillouin, c'est-à-dire au point Γ , les trois premiers modes sont des modes de translation et le nombre de modes de vibration à considérer dans l'équation 2.28 est alors $3N - 3$.

En combinant les équations 2.24 et 2.28, l'expression du facteur β pour une seule substitution isotopique est :

$$\beta_{AX} = \left(\frac{m'}{m} \right)^{3/2} \times \left(\prod_{\{\mathbf{q}\}} \prod_{i=1}^{3N} \frac{\exp(-\hbar\omega_{\mathbf{q},i}/2k_B T)}{1 - \exp(-\hbar\omega_{\mathbf{q},i}/k_B T)} \frac{1 - \exp(-\hbar\omega'_{\mathbf{q},i}/k_B T)}{\exp(-\hbar\omega'_{\mathbf{q},i}/2k_B T)} \right)^{1/N_q}. \quad (2.29)$$

La règle du produit à haute-température de Kieffer

La règle du produit de Kieffer (1982) traduit l'absence de fractionnement isotopique à haute température et stipule que pour les solides cristallins :

$$\left(\frac{m'}{m} \right)^{3/2} \times \left(\prod_{\{\mathbf{q}\}} \prod_{i=1}^{3N} \frac{\omega'_{\mathbf{q},i}}{\omega_{\mathbf{q},i}} \right)^{1/N_q} = 1. \quad (2.30)$$

En utilisant cette règle, nous pouvons réécrire le facteur β en combinant les équations 2.29 et 2.30 toujours pour une seule substitution isotopique :

$$\beta_{AX} = \left(\prod_{\{\mathbf{q}\}} \prod_{i=1}^{3N} \frac{\omega_{\mathbf{q},i}}{\omega'_{\mathbf{q},i}} \frac{\exp(-\hbar\omega_{\mathbf{q},i}/2k_B T)}{1 - \exp(-\hbar\omega_{\mathbf{q},i}/k_B T)} \frac{1 - \exp(-\hbar\omega'_{\mathbf{q},i}/k_B T)}{\exp(-\hbar\omega'_{\mathbf{q},i}/2k_B T)} \right)^{1/N_q}. \quad (2.31)$$

Il est possible de généraliser cette équation dans le cas où tous les isotopes X' des N_X sites qui les accueillent sont substitués isotopiquement par l'isotope X :

$$\beta_{AX} = \left(\prod_{\{\mathbf{q}\}} \prod_i^{3N} \frac{\omega_{\mathbf{q},i}}{\omega'_{\mathbf{q},i}} \frac{\exp(-\hbar\omega_{\mathbf{q},i}/2k_B T)}{1 - \exp(-\hbar\omega_{\mathbf{q},i}/k_B T)} \frac{1 - \exp(-\hbar\omega'_{\mathbf{q},i}/k_B T)}{\exp(-\hbar\omega'_{\mathbf{q},i}/2k_B T)} \right)^{1/N_X N_q}. \quad (2.32)$$

Pour utiliser cette dernière expression, deux conditions doivent toutefois être satisfaites ⁵ :

- la différence d'énergie associée à la substitution isotopique est indépendante de la nature isotopique des atomes voisins
- les facteurs β de tous les sites sont voisins.

5. Ces conditions ne sont pas satisfaites dans les cas impliquant l'échange isotopique entre H et D.

Pour illustrer la pertinence de la première condition, nous comparons les facteurs β calculés de Zn dans la gahnite. Ce minéral est un spinelle dont la formule chimique est ZnAl_2O_4 et chaque Zn possède quatre voisins O. Nous avons choisi ce minéral en particulier, car il est celui qui a le facteur β le plus élevé ($\ln \beta^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn} = 4.048\text{‰}$ à $T = 295\text{ K}$), ce qui signifie que la liaison Zn-O est relativement forte (constante de force interatomique de Zn la plus élevée de tous les minéraux que nous avons étudiés). C'est donc dans cette phase qu'une substitution isotopique des voisins de Zn a le plus grand impact sur le facteur β . Les facteurs β de Zn lorsque d'une part, la masse de l'oxygène est de 15,9949 a.u. (^{16}O) et d'autre part, lorsqu'elle est de 17,9991 a.u. (^{18}O), sont quasiment identiques. En effet, à 295 K, la différence des $\ln \beta^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn}$ est de 0.01‰, ce qui est bien en dessous de la résolution expérimentale qui est de l'ordre de 0.1‰. Quant à la deuxième condition, lorsqu'une phase comporte plusieurs sites cristallographiques inéquivalents de Zn, le facteur β est calculé séparément pour chaque site inéquivalent.

La température T est le paramètre qui contrôle l'amplitude du fractionnement isotopique comme nous pouvons le voir avec les équations 2.3 et 2.32, il est alors courant de montrer la dépendance du facteur β avec T en traçant le $\ln \beta$ en fonction de $10^6/T^2$. Ainsi tracée, la courbe du facteur β est quasiment une droite. L'origine de cette dépendance est comprise grâce à l'approximation du facteur β qui peut-être faite lorsque la différence de masse relative entre les isotopes est petite et lorsque

$$\hbar\omega/k_{\text{B}}T \lesssim 2. \quad (2.33)$$

Cette approximation peut donc être utilisée à haute température et le travail de Bigeleisen et Mayer (1947) montre qu'une expression approchée du facteur β est donnée par :

$$\beta \approx 1 + \frac{\hbar^2}{24} \left(\frac{m - m'}{mm'} \right) \frac{F}{(k_{\text{B}}T)^2} \quad (2.34)$$

avec F la somme des constantes de force interatomique suivant les trois directions de l'espace de l'élément engagé dans le fractionnement. Lorsque le deuxième terme dans le membre de droite de l'équation 2.34 est proche de 0, ce qui est le cas, un développement limité du logarithme de ce facteur β approché montre que $\ln \beta$ est directement proportionnelle à $1/T^2$.

Le facteur β pour les molécules

Dans le cas où les phases A et/ou B ne sont pas des solides cristallins, mais des molécules, nous arrivons à une expression du facteur β très similaire à celle de l'équation 2.32 (Blanchard et al., 2017). Il faut remarquer d'abord que la différence d'énergie libre standard de réaction $\Delta_r F^0$ de l'équation 2.6 peut s'écrire ici, comme une somme de contributions

vibrationnelles, rotationnelles et translationnelles :

$$\begin{aligned}
\Delta_r F^0 &= \Delta F_{vib} + \Delta F_{rot} + \Delta F_{trans} \\
&= F_{vib}(AX) + F_{vib}(BX') - F_{vib}(AX') - F_{vib}(BX) \\
&\quad + F_{rot}(AX) + F_{rot}(BX') - F_{rot}(AX') - F_{rot}(BX) \\
&\quad + F_{trans}(AX) + F_{trans}(BX') - F_{trans}(AX') - F_{trans}(BX).
\end{aligned} \tag{2.35}$$

Les contributions rotationnelles et translationnelles sont considérées, car *a priori*, les niveaux d'énergie rotationnelles et translationnelles sont sensibles à la substitution isotopique. Il faut donc évaluer en plus du rapport des fonctions de partition vibrationnelles, les rapports des fonctions de partition rotationnelles et translationnelles (Liu et al., 2010). En pratique, contrairement au calcul de la fonction de partition vibrationnelle quantique, les fonctions de partition rotationnelles et translationnelles sont calculées grâce aux expressions classiques puisque les niveaux d'énergie associés à ces mouvements sont très rapprochés les uns des autres. L'expression du facteur β ainsi calculée est (Blanchard et al., 2017) :

$$\begin{aligned}
\beta_{AX} &= \left(\frac{m}{m'}\right)^{3/2} \times \left(\frac{M}{M'}\right)^{3/2} \times \left(\frac{I_x I_y I_z}{I'_x I'_y I'_z}\right)^{1/2} \\
&\quad \times \prod_{i=6}^{3N} \frac{\exp(-\hbar\omega_{\mathbf{q},i}/2k_B T)}{1 - \exp(-\hbar\omega_{\mathbf{q},i}/k_B T)} \frac{1 - \exp(-\hbar\omega'_{\mathbf{q},i}/k_B T)}{\exp(-\hbar\omega'_{\mathbf{q},i}/2k_B T)}.
\end{aligned} \tag{2.36}$$

avec M' et M les masses de la molécule substituée isotopiquement et I le moment d'inertie de la molécule suivant les directions orthogonales x , y et z . Dans l'équation 2.36, les deuxièmes et troisièmes termes dans le membre de droite proviennent respectivement des contributions rotationnelles et translationnelles. Ici, c'est la règle du produit de Teller-Redlich (Redlich, 1935; Wilson et al., 1955) qui est utilisée pour réexprimer le facteur β :

$$\left(\frac{I_x I_y I_z}{I'_x I'_y I'_z}\right)^{1/2} \times \left(\frac{M}{M'}\right)^{3/2} \times \left(\frac{m'}{m}\right)^{3/2} \times \prod_{i=6}^{3N} \frac{\omega'_{\mathbf{q},i}}{\omega_{\mathbf{q},i}} = 1, \tag{2.37}$$

En tenant compte de cette règle et pour une substitution isotopique de tous les isotopes X' par X , l'expression finale du facteur β est alors donnée par :

$$\beta_{AX} = \left(\prod_{i=6}^{3N} \frac{\omega_i}{\omega'_i} \frac{\exp(-\hbar\omega_i/2k_B T)}{1 - \exp(-\hbar\omega_i/k_B T)} \frac{1 - \exp(-\hbar\omega'_i/k_B T)}{\exp(-\hbar\omega'_i/2k_B T)} \right)^{1/N_X}. \tag{2.38}$$

Dans ce cas, le nombre de modes de vibration n'est plus que $3N - 6$, les six premiers modes étant trois modes de translation et trois de rotation.

Finalement, que ce soit dans le cas d'un solide cristallin ou d'une molécule, la détermination des propriétés isotopiques à travers le calcul du facteur β pour une température

donnée, nécessite uniquement les fréquences vibrationnelles.

2.2 Calculs des fréquences vibrationnelles

Une façon de calculer les fréquences vibrationnelles est d'adopter une approche perturbative. Dans cette approche, les vibrations sont perçues comme une réponse du système à une petite perturbation extérieure dont l'énergie est plus faible que l'énergie $E_{0,e}$ du système. Lorsque la perturbation atteint le système, ce sont les positions atomiques qui sont affectées. Ainsi sous l'effet de cette petite perturbation, lorsque les atomes sont déplacés de leurs positions d'équilibre $R_\gamma^{(eq)}$ avec $\gamma = \{x, y, z\}$, il est possible de faire un développement de Taylor de pour trouver l'énergie E :

$$\begin{aligned}
E = E_{0,e} &+ \sum_I^{N_n} \sum_{\gamma=\{x,y,z\}} \left[\frac{\partial E}{\partial \mathbf{R}_{I,\gamma}} \right] \mathbf{U}_{I,\gamma} \\
&+ \frac{1}{2} \sum_I^{N_n} \sum_{\gamma=\{x,y,z\}} \sum_J^{N_n} \sum_{\delta=\{x,y,z\}} \frac{\partial^2 E}{\partial \mathbf{R}_{I,\gamma} \partial \mathbf{R}_{J,\delta}} \mathbf{U}_{I,\gamma} \mathbf{U}_{J,\delta} \\
&+ \frac{1}{6} \sum_I^{N_n} \sum_{\gamma=\{x,y,z\}} \sum_J^{N_n} \sum_{\delta=\{x,y,z\}} \sum_K^{N_n} \sum_{\zeta=\{x,y,z\}} \frac{\partial^3 E}{\partial \mathbf{R}_{I,\gamma} \partial \mathbf{R}_{J,\delta} \partial \mathbf{R}_{K,\zeta}} \mathbf{U}_{I,\gamma} \mathbf{U}_{J,\delta} \mathbf{U}_{K,\zeta} + \dots
\end{aligned} \tag{2.39}$$

avec $E_{0,e}$ l'énergie de l'état fondamental, $\mathbf{U}_{I,\gamma}$, $\mathbf{U}_{J,\delta}$ et $\mathbf{U}_{K,\zeta}$ les déplacements atomiques des atomes I , J et K par rapport à la position d'équilibre ($\mathbf{U}_{I,\gamma} = \mathbf{R}_{I,\gamma} - \mathbf{R}_{I,\gamma}^{(eq)}$). La réponse à la perturbation extérieure qui se traduit par un déplacement atomique est donnée par les dérivées de l'énergie :

$$C_{I,\gamma} = \frac{\partial E}{\partial \mathbf{R}_{I,\gamma}}, \tag{2.40}$$

$$C_{I,\gamma;J,\delta} = \frac{\partial^2 E}{\partial \mathbf{R}_{I,\gamma} \partial \mathbf{R}_{J,\delta}}, \tag{2.41}$$

$$C_{I,\gamma;J,\delta;K,\zeta} = \frac{\partial^3 E}{\partial \mathbf{R}_{I,\gamma} \partial \mathbf{R}_{J,\delta} \partial \mathbf{R}_{K,\zeta}} \tag{2.42}$$

Dans l'approximation harmonique, le développement de l'énergie à l'équation 2.39 est arrêté au deuxième ordre. Le terme du premier ordre donné dans l'équation 2.40 n'est autre que l'opposé de la force s'exerçant sur les atomes. Lorsque les atomes sont à leurs positions d'équilibre, ce terme est nul. Il ne reste plus qu'à calculer alors les dérivées secondes de l'énergie par rapport aux déplacements atomiques. Cette matrice $C_{I,\gamma;J,\delta}$ définie par l'équation 2.41, est la matrice des constantes de force interatomique, appelée aussi matrice

dynamique. Les fréquences vibrationnelles sont obtenues par diagonalisation de la matrice :

$$\det \left| \frac{1}{\sqrt{M_I M_J}} \tilde{C}_{I,\gamma;J,\delta}(\mathbf{q}) - \omega^2(\mathbf{q}) \right| = 0 \quad (2.43)$$

avec \mathbf{q} un vecteur de l'espace réciproque qui correspond au vecteur d'onde de la perturbation et $\tilde{C}_{I,\gamma;J,\delta}(\mathbf{q})$ la transformée de Fourier de $C_{I,\gamma;J,\delta}$. Pour un système cristallin, les fréquences vibrationnelles sont calculées pour un ensemble de points \mathbf{q} . Cela revient en pratique, à discrétiser l'espace réciproque en une grille et à calculer les fréquences vibrationnelles à chaque nœud de la grille qui sont les points \mathbf{q} . Lorsque la taille de la boîte de simulation est grande comme c'est le cas avec les systèmes étendus étudiés par dynamique moléculaire, il est généralement suffisant de ne considérer que le centre de la zone de Brillouin au point Γ . Ensuite, l'équation 2.32 est utilisée pour le calcul des propriétés isotopiques d'un système cristallin et l'équation 2.38 pour celles de systèmes isolés tels que des molécules.

A travers la théorie du fractionnement isotopique, nous avons montré que le calcul des propriétés isotopiques nécessitait la connaissance des fréquences vibrationnelles. Comme nous venons de le voir, ces dernières peuvent être calculées en utilisant une approche perturbative. Toutefois, nous devons calculer l'énergie du système à l'état fondamental pour utiliser cette approche.

2.3 Calcul de l'énergie par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Nous allons voir dans cette section la méthode pour calculer l'énergie de l'état fondamental d'un système en se basant sur la théorie de la fonctionnelle de la densité. Toutes les équations dans cette partie seront données dans les unités atomiques : $\hbar = m_e = e = 1/(4\pi\epsilon_0) = 1$.

2.3.1 L'équation de Schrödinger

Le moyen le plus approprié de calculer l'énergie d'un système étant dans un état stationnaire et composé de N_n noyaux atomiques et N_e électrons, est la résolution l'équation de Schrödinger indépendante du temps :

$$\hat{\mathcal{H}} |\Psi\rangle = E |\Psi\rangle \quad (2.44)$$

avec E la valeur propre (l'énergie) associée au vecteur propre $|\Psi\rangle$ de l'Hamiltonien $\hat{\mathcal{H}}$. $\hat{\mathcal{H}}$ décrit le système total et s'exprime comme une somme d'opérateurs d'énergie cinétique \hat{T}

et de potentiels d'interaction de Coulomb V :

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{T}_e(\mathbf{r}) + \hat{T}_n(\mathbf{R}) + V_{e,e}(\mathbf{r}) + V_{e,n}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + V_{n,n}(\mathbf{R}) \quad (2.45)$$

avec respectivement \mathbf{r} et \mathbf{R} les coordonnées électroniques et nucléaires. $\hat{T}_n(\mathbf{r})$ et $\hat{T}_e(\mathbf{R})$ sont les opérateurs d'énergies cinétiques respectifs des noyaux atomiques et des électrons :

$$\hat{T}_n(\mathbf{R}) = -\frac{1}{2} \sum_{I=1}^{N_n} \frac{\nabla_I^2}{M_I} \quad (2.46)$$

$$\hat{T}_e(\mathbf{r}) = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \nabla_i^2 \quad (2.47)$$

avec M_I la masse du noyau I . Dans l'équation 2.45, $V_{e,e}(\mathbf{r})$, $V_{e,n}(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ et $V_{n,n}(\mathbf{R})$ sont respectivement les potentiels d'interaction de Coulomb électrons-électrons, électrons-noyaux et noyaux-noyaux :

$$V_{e,e}(\mathbf{r}) = + \sum_i^{N_e} \sum_{j \neq i}^{N_e} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (2.48)$$

$$V_{e,n}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = - \sum_i^{N_e} \sum_I^{N_n} \frac{Z_I}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} \quad (2.49)$$

$$V_{n,n}(\mathbf{R}) = + \sum_I^{N_n} \sum_{J \neq I}^{N_n} \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|}. \quad (2.50)$$

2.3.2 L'approximation de Born-Oppenheimer

Dans l'approximation de Born-Oppenheimer, nous pouvons écrire $\hat{\mathcal{H}}$ comme la somme deux Hamiltonien $\hat{\mathcal{H}}_n$ et $\hat{\mathcal{H}}_e$, ce dernier étant défini comme :

$$\hat{\mathcal{H}}_e = \hat{T}_e(\mathbf{r}) + V_{e,n}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + V_{e,e}(\mathbf{r}) + V_{n,n}(\mathbf{R}). \quad (2.51)$$

Dans cette approximation appelée approximation de Born-Oppenheimer qui traduit l'adiabaticité entre les degrés de liberté électroniques et nucléaires, la fonction d'onde totale du système $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ est le produit de deux fonctions d'onde $\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ et $\chi(\mathbf{R})$. $|\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})\rangle$ et $|\chi(\mathbf{R})\rangle$ sont donc les vecteurs propres respectifs de $\hat{\mathcal{H}}_e$ et $\hat{\mathcal{H}}_n$ tel que :

$$\hat{\mathcal{H}}_e |\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})\rangle = E_e |\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})\rangle \quad (2.52)$$

$$\hat{\mathcal{H}}_n |\chi(\mathbf{R})\rangle = E_n |\chi(\mathbf{R})\rangle \quad (2.53)$$

avec $\hat{\mathcal{H}}_n = \hat{T}_n(\mathbf{r}) + E_e$. E_e et E_n se calculent alors comme les valeurs moyennes respectives de $\hat{\mathcal{H}}_e$ et $\hat{\mathcal{H}}_n$:

$$E_e = \frac{\langle \psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) | \hat{\mathcal{H}}_e | \psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \rangle}{\langle \psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) | \psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \rangle} \quad (2.54)$$

$$E_n = \frac{\langle \chi(\mathbf{R}) | \hat{\mathcal{H}}_n | \chi(\mathbf{R}) \rangle}{\langle \chi(\mathbf{R}) | \chi(\mathbf{R}) \rangle}. \quad (2.55)$$

C'est l'énergie E_e de l'équation 2.54 que nous cherchons à calculer.

L'équation 2.52 est insoluble analytiquement en raison des interactions à n -corps, sauf pour les hydrogénoïdes (H, He⁺, Li²⁺ *etc.*) qui n'ont qu'un seul électron. D'un point de vue numérique, la résolution ne peut même pas être envisagée pour des systèmes comportant seulement quelques dizaines d'électrons. Kohn (1999) montre par exemple que pour un système composé de cent molécules ayant chacune dix électrons, le nombre de bits nécessaire pour stocker les données est de 10^{1500} ce qui dépasse largement le nombre de baryons estimé dans l'univers observable qui est 10^{80} . La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est une méthode théorique en principe exacte, qui permet d'obtenir l'énergie de l'état fondamental.

2.3.3 Les théorèmes de Hohenberg et Kohn

La théorie de la fonctionnelle de la densité repose sur deux théorèmes appelés théorèmes de Hohenberg et Kohn (Hohenberg et Kohn, 1964). Nous donnons ici une traduction de la formulation proposée par (Martin, 2004).

Théorème 1 : Pour tout système composé de particules interagissant dans un potentiel externe $V_{ext}(\mathbf{r})$, ce dernier est déterminé de manière unique à une constante près, par la densité électronique de l'état fondamental $\rho_0(\mathbf{r})$.

De ce premier théorème, il en résulte que les propriétés du système sont déterminées une fois que la densité électronique de l'état fondamental est connue. Le potentiel externe n'est autre que le potentiel $V_{e,n}(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ dont l'expression est donnée par l'équation 2.49. Ce dernier est défini pour un ensemble de positions nucléaires fixes et donc n'a qu'une dépendance paramétrique envers \mathbf{R} . Dans la suite, $V_{e,n}(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ sera noté $V_{ext}(\mathbf{r})$.

Théorème 2 : Une fonctionnelle universelle $G[\rho]$ de la densité $\rho(\mathbf{r})$ peut-être définie pour tout potentiel externe V_{ext} . Pour un potentiel V_{ext} donné, l'énergie exacte de l'état fondamental du système est donnée par la valeur minimale de cette fonctionnelle et la densité $\rho(\mathbf{r})$ qui minimise cette fonctionnelle est la densité de l'état fondamental $\rho_0(\mathbf{r})$.

La conséquence de ce deuxième théorème est que toute autre densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ différente de $\rho_0(\mathbf{r})$ donne alors nécessairement une énergie $E_e[\rho]$ plus grande que l'énergie de l'état fondamental $E_{0,e}[\rho_0]$.

De ces deux théorèmes, il en résulte que $E_{0,e}[\rho_0]$ se calcule comme :

$$E_{0,e}[\rho_0] = \int \rho_0(\mathbf{r}) V_{ext}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + G[\rho_0] \quad (2.56)$$

avec $G[\rho]$ est une fonctionnelle universelle (indépendante du système considéré) de la densité $\rho(\mathbf{r})$ et qui peut s'écrire comme la somme de l'énergie cinétique $T[\rho]$ des électrons et l'énergie potentielle $E_{e,e}[\rho]$:

$$G[\rho] = T[\rho] + E_{e,e}[\rho] \quad (2.57)$$

Ces théorèmes permettent d'envisager de trouver l'énergie de l'état fondamental en ne connaissant que la densité électronique de l'état fondamental. Toutefois, ces théorèmes ne renseignent pas sur la forme mathématique de $G[\rho]$. De plus, bien que la densité ne soit qu'une fonction de trois variables, la détermination de celle-ci nécessite de connaître la fonction d'onde qui est une fonction d'au moins $3N_e$ variables (pour un système sans spins) puisque :

$$\rho(\mathbf{r}) = |\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})|^2 \quad (2.58)$$

2.3.4 L'ansatz de Kohn et Sham

Dans l'expression de l'énergie de l'état fondamental telle que donnée par les équations 2.56 et 2.57, la première difficulté réside dans l'évaluation de l'énergie cinétique $T[\rho]$ d'un système d'électrons en interaction. L'idée de Kohn et Sham (1965) est de calculer l'énergie cinétique $\tilde{T}[\rho]$ d'un système d'électrons sans interaction :

$$\tilde{T}[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_i^{N_e} \langle \tilde{\psi}_i | \nabla_i^2 | \tilde{\psi}_i \rangle \quad (2.59)$$

avec $\tilde{\psi}_i$ les fonctions d'onde mono électroniques (appelées aussi orbitales de Kohn et Sham) du système sans interaction. $\tilde{T}[\rho]$ est différente $T[\rho]$, toutefois, il est imposé que la densité électronique du système sans interaction $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$ soit la même que celle avec interaction $\rho(\mathbf{r})$:

$$\tilde{\rho}(\mathbf{r}) = \sum_i^{N_e} |\tilde{\psi}_i(\mathbf{r})|^2 = \rho(\mathbf{r}). \quad (2.60)$$

L'énergie d'interaction coulombienne entre les électrons $E_{e,e}$ est évaluée par l'énergie de Hartree E_H :

$$E_H[\rho] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}'. \quad (2.61)$$

Les erreurs commises dans les calculs de l'énergie cinétique et de l'énergie d'interaction coulombienne définissent l'énergie d'échange et de corrélation $E_{XC}[\rho]$ qui est une fonc-

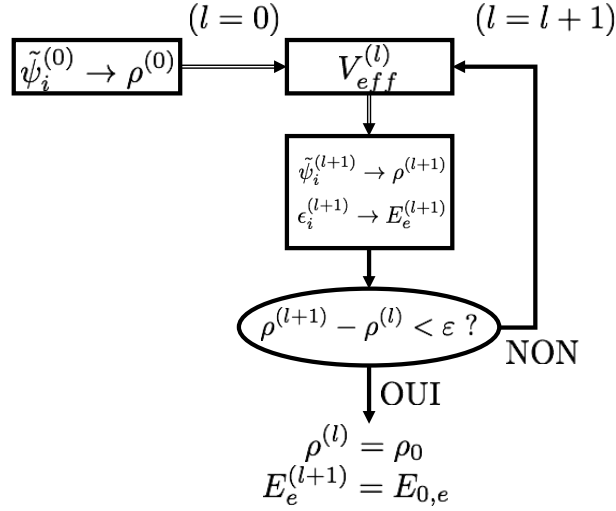


Figure 2.1: Représentation schématique de la résolution auto cohérente des équations de Kohn et Sham.

tionnelle de la densité :

$$E_{XC}[\rho] = (T[\rho] - \tilde{T}[\rho]) + (E_{ee}[\rho] - E_H[\rho]). \quad (2.62)$$

2.3.5 Résolution auto cohérente des équations de Kohn et Sham

Tous les éléments théoriques nécessaires à la résolution des équations de Kohn et Sham (1965) étant réunis, l'énergie du système peut-être calculée de manière auto cohérente. Les équations à résoudre pour calculer l'énergie du système sont :

$$\hat{\mathcal{H}}_{KS} |\tilde{\psi}_i\rangle = \epsilon_i |\tilde{\psi}_i\rangle; \quad \hat{\mathcal{H}}_{KS} = \hat{T} + V_{eff}; \quad (2.63)$$

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^{N_e} |\tilde{\psi}_i(\mathbf{r})|^2 \quad (2.64)$$

avec $\hat{\mathcal{H}}_{KS}$ l'Hamiltonien de Kohn et Sham et V_{eff} le potentiel effectif défini comme la somme des potentiels externe V_{ext} , de Hartree V_H et d'échange et de corrélation V_{XC} . V_H et V_{XC} sont définis comme :

$$V_H(\mathbf{r}) = \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \quad (2.65)$$

$$V_{XC}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{XC}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})}. \quad (2.66)$$

Une représentation schématique de la résolution des équations de Kohn et Sham est donnée dans la figure 2.1. Lors d'un calcul, dans un premier temps, les fonctions d'ondes initiales $\tilde{\psi}_i^{(0)}(\mathbf{r})$ sont construites comme une superposition d'orbitales atomiques et projetées dans notre cas, sur une base d'ondes planes. Cela permet de calculer une densité

initiale $\rho^{(0)}(\mathbf{r})$. Dans un deuxième temps, $V_{eff}^{(0)}$ peut alors être déterminé. Dans un troisième temps, l'équation 2.63 est résolue et ainsi les $N_e \epsilon_i^{(1)}$ et les $N_e \tilde{\psi}_i^{(1)}(\mathbf{r})$ sont obtenues. L'énergie de Kohn et Sham $E_e^{(1)}$ à la première itération est alors calculée comme :

$$E_e^{(1)} = \sum_i^{N_e} \epsilon_i^{(1)} + E_{n,n} \quad (2.67)$$

avec $E_{n,n}$ une constante. Les $\tilde{\psi}_i^{(1)}(\mathbf{r})$ permettent de calculer une nouvelle densité électronique $\rho^{(1)}(\mathbf{r})$. La nouvelle densité $\rho^{(1)}(\mathbf{r})$ est comparée avec l'ancienne $\rho^{(0)}(\mathbf{r})$. Si $\rho^{(1)}(\mathbf{r})$ et $\rho^{(0)}(\mathbf{r})$ sont différentes (selon un critère de convergence ε) alors un nouveau $V_{eff}^{(1)}$ est déterminé et l'équation 2.63 est à nouveau résolue dans cette deuxième itération et ainsi de suite jusqu'à la convergence. Lorsque les densités $\rho^{(l+1)}(\mathbf{r})$ et $\rho^{(l)}(\mathbf{r})$ avec (l) le numéro d'itération, sont égales (toujours selon le même critère de convergence ε), alors le calcul est convergé et s'arrête; l'énergie calculée $E_e^{(l+1)}$ est celle de l'état fondamental $E_{0,e}$.

L'énergie de l'état fondamentale est calculée pour un ensemble de positions atomiques fixées. Pour les systèmes cristallins par exemple, il est nécessaire d'optimiser le volume de la maille et les positions atomiques pour trouver la structure d'équilibre. Par exemple, pour trouver le minimum de l'énergie avec pour variables d'ajustement les positions atomiques, il faut résoudre $\nabla_R E_{0,e} = 0$. Une méthode pouvant être employée est celle de Newton-Raphson qui consiste à trouver de nouvelles positions \mathbf{R}_{n+1} à l'étape $n + 1$ en connaissant à la fois les positions \mathbf{R}_n à l'étape n et la matrice Jacobienne $\mathbf{J}(\nabla_R E_{0,e})$ de $\nabla_R E_{0,e}$, qui n'est autre que la matrice Hessienne $\mathbf{H}(E_{0,e})$ de $E_{0,e}$. Les positions \mathbf{R}_{n+1} sont données par :

$$\mathbf{R}_{n+1} = \mathbf{R}_n - [\mathbf{H}(E_{0,e})]^{-1} \nabla_R E_{0,e}. \quad (2.68)$$

Or cette méthode est coûteuse en temps de calcul en raison du calcul de la Hessienne. C'est pour cette raison que la méthode quasi-Newtonienne proposée par Broyden (1970), Fletcher (1970), Goldfarb (1970) et Shanno (1970), appelée méthode BFGS est utilisée. Dans celle-ci, la hessienne n'est pas calculée ce qui permet de réduire le temps de calcul. En pratique, lorsque les positions atomiques et le volume d'équilibre sont recherchés, les équations de Kohn et Sham (1965) sont résolues à chaque pas BFGS jusqu'à trouver la structure d'équilibre. C'est cette dernière qui est utilisée pour le calcul des fréquences vibrationnelles et des propriétés isotopiques.

2.3.6 La fonctionnelle d'échange et de corrélation

La fonctionnelle LDA

Jusqu'à présent aucune approximation si ce n'est celle de Born-Oppenheimer, n'a été faite et l'énergie calculée par DFT est exacte. Nous rappelons que l'énergie E_e recherchée

s'écrit comme :

$$E_e[\rho] = \tilde{T}[\rho] + E_H[\rho] + E_{ext}[\rho] + E_{XC}[\rho]. \quad (2.69)$$

Dans le membre de droite de l'équation 2.69, toutes les énergies peuvent être calculées sauf celle d'échange et de corrélation pour laquelle la théorie ne donne pas de forme mathématique. Pour une application pratique de la DFT, il est nécessaire de faire des approximations en donnant artificiellement une expression à la fonctionnelle d'échange et de corrélation. La première forme donnée par Kohn et Sham (1965) est appelée LDA pour *local density approximation*. Dans cette approximation, les électrons du système sont considérés comme un gaz homogène ayant une énergie d'échange et de corrélation E_{XC}^{LDA} :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{XC}[\rho] d\mathbf{r} \quad (2.70)$$

avec $\epsilon_{XC}[\rho]$ l'énergie d'échange et de corrélation par électron qui est définie comme la somme des énergies d'échange ϵ_X (calculée grâce à une expression analytique) et de corrélation ϵ_C (obtenue par Ceperley et Alder (1980) à partir de calculs de Monte-Carlo quantique) par électron. Cette approximation ne peut en principe être utilisée que si la densité électronique varie lentement. La LDA donne de bons accords avec l'expérience pour les systèmes dominés par les interactions covalentes.

Les fonctionnelles GGA

Pour aller au-delà de cette approximation locale de la densité, les approximations GGA, *generalised gradient approximations*, (Langreth et Perdew, 1980; Langreth et Mehl, 1983; Becke, 1988; Perdew et al., 1993a,b) qui sont aussi nommées approximations semilocales, ont été développées. La fonctionnelle d'échange et de corrélation GGA E_{XC}^{GGA} , dépend non seulement de la densité, mais aussi du gradient de celle-ci et est définie comme :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{XC}^{GGA}(\rho(\mathbf{r}), |\nabla\rho(\mathbf{r})|) d\mathbf{r}. \quad (2.71)$$

Il y a plusieurs manières de construire une fonctionnelle GGA à partir de la définition donnée dans l'équation 2.71. Les deux approximations GGA les plus utilisées sont les fonctionnelles GGA-BLYP et GGA-PBE. La fonctionnelle GGA-BLYP utilise pour la partie d'échange la fonctionnelle de Becke (1988) et pour la partie corrélation, la fonctionnelle de Lee, Yang, et Parr (1988). La fonctionnelle de Becke (1988) comporte un paramètre qui est ajusté en calculant les énergies des atomes de gaz nobles par Hartree-Fock. La fonctionnelle de Lee, Yang, et Parr (1988) repose sur l'énergie de corrélation de l'atome d'hélium et comporte un paramètre ajustable. La fonctionnelle la plus utilisée en physique du solide et que nous avons utilisée dans ce travail est une paramétrisation de la GGA proposée par Perdew, Burke, et Ernzerhof (1996), qui est communément appelée GGA-

PBE ou PBE. La fonctionnelle PBE à l'avantage d'être définie d'une manière unique sans paramètre ajustable. En général, la fonctionnelle GGA-PBE améliore les résultats donnés par la LDA. Nous retiendrons tout de même que GGA-PBE a une tendance à surestimer les longueurs de liaisons de 1 à 2% par rapport à l'expérience. Comme nous le verrons plus tard dans le Chapitre 3, cette tendance s'accompagne d'une sous-estimation des fréquences vibrationnelles calculées.

Les fonctionnelles non locales

Par construction, les fonctionnelles semilocales GGA ne prennent pas en compte les corrélations électroniques non locales. Or, ce sont les interactions entre dipôles qui sont à l'origine des interactions de van der Waals. Par conséquent, une partie importante des interactions de van der Waals ne sont pas décrites par les fonctionnelles GGA. Ces interactions sont présentes dans tous les systèmes, mais dans certains, elles sont essentielles et leurs prises en compte améliore les résultats structuraux et énergétiques (Langreth et al., 2009; Lee et al., 2010; Jonchiere et al., 2011; Møgelhøj et al., 2011; Morales et al., 2014; Hay et al., 2015; Gillan et al., 2016). Pour inclure les effets de la dispersion à la fonctionnelle d'échange et de corrélation, des corrections ont été développées. Celles-ci tiennent compte de la dispersion via une correction de London en C/r^6 avec C un paramètre empirique déterminé à partir des expériences. Cette méthode est appelée DFT-D (Grimme, 2004). Le paramètre C peut aussi être déterminé à partir de calculs (correction de Tkatchenko et Scheffler (2009) DFT-TS). D'autres méthodes telles que la DFT-D2 (Grimme, 2006), DFT-D3 (Grimme et al., 2010) existent pour inclure les effets de la dispersion. Une présentation de la DFT corrigée de la dispersion est faite par Grimme (2011).

Dans ce travail, nous avons voulu inclure les interactions de van der Waals sans utiliser les corrections empiriques ou semi-empiriques. Les fonctionnelles d'échange et de corrélation non-locales E_{XC}^{nl} intègrent un terme de corrélation non locale E_C^{nl} manquante dans les approximations GGA et qui permet à la fois, de traiter plus efficacement que GGA les interactions de van der Waals et sans le caractère empirique des méthodes citées ci-dessus. L'expression générale de E_{XC}^{nl} est donnée par :

$$E_{XC}^{nl} = E_X^{GGA} + E_C^{LDA} + E_C^{nl} \quad (2.72)$$

avec E_X^{GGA} l'énergie d'échange GGA et E_C^{LDA} l'énergie de corrélation LDA. Il existe plusieurs façons de définir le terme non local E_C^{nl} . En particulier, dans la fonctionnelle vdW-DF2 (Lee et al., 2010) que nous avons utilisée E_C^{nl} est définie comme :

$$E_C^{nl} = \iint \rho(\mathbf{r})\phi(\mathbf{r}, \mathbf{r}')\rho(\mathbf{r}')d\mathbf{r}d\mathbf{r}'. \quad (2.73)$$

$\phi(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ est une fonction non locale qui dépend des coordonnées électroniques \mathbf{r} , des den-

sités électroniques ρ et de leurs gradients $\nabla\rho$ au voisinage de \mathbf{r} (Dion et al., 2004). Cette fonction est tabulée en fonction de deux quantités sans dimension D et δ :

$$D = \frac{1}{2}(d + d'), \quad 0 \leq D \leq \infty \quad (2.74)$$

$$\delta = \frac{d - d'}{d + d'}, \quad 0 \leq \delta \leq 1 \quad (2.75)$$

où

$$d = |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|q_0(\mathbf{r}) \quad (2.76)$$

$$d' = |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|q_0(\mathbf{r}'). \quad (2.77)$$

Dans les équations 2.76 et 2.77, $q_0(\mathbf{r})$ est une fonction qui dépend de ρ et de $\nabla\rho$ au voisinage de \mathbf{r} . Il est important de retenir ici que lorsque d et d' sont grands, la forme asymptotique de ϕ donnée par

$$\phi \rightarrow -\frac{C}{d^2 d'^2 (d^2 + d'^2)} \quad (2.78)$$

avec $C = 12(4\pi/9)^3$, met en évidence le comportement attendu en $-C/r^6$, pour décrire les interactions de van der Waals.

Les fonctionnelles non locales et cette fonctionnelle vdW-DF2 en particulier ont montré que certaines propriétés notamment de l'eau sont mieux décrites (Lee et al., 2010; Jonchiere et al., 2011; Møgelhøj et al., 2011; Morales et al., 2014). Toutefois, aucune amélioration thermodynamique n'avait été observée par rapport aux résultats des fonctionnelles GGA. Dans ce travail, nous montrons que la prise en compte des interactions de van der Waals est essentielle pour obtenir des propriétés thermodynamiques de Zn aqueux en accord avec l'expérience (Chapitre 4). Nous avons également remarqué que pour des structures lamellaires de type hydrotalcite, la fonctionnelle non locale contribue à stabiliser la structure lorsque celle-ci est hydratée (Chapitre 6).

2.3.7 Spécificités liées au code de calcul

Dans ce travail, nous avons utilisé la suite de codes DFT Quantum ESPRESSO (Giannozzi et al., 2009) et notamment le code PWSCF pour le calcul de l'énergie de l'état fondamental, les optimisations de structure et la dynamique moléculaire et le code PHONON pour le calcul des propriétés vibrationnelles. De nombreux codes de DFT existent et chacun d'eux diffère par l'implémentation pratique de la DFT et donc s'adresse à des communautés d'utilisateurs différents. En particulier, la DFT n'impose pas une forme donnée pour les orbitales mono électroniques $\tilde{\psi}(\mathbf{r})$ et laisse le choix libre à l'utilisateur. Selon le type de fonctions décrivant les orbitales, nous pouvons faire deux groupes de codes DFT. Il y a d'une part, les codes utilisant des fonctions d'ondes localisées (des gaussiennes no-

tamment) sur les atomes. C'est le cas par exemple du code *Gaussian 09* qui est utilisé en chimie pour étudier des systèmes moléculaires. D'autre part, il y a les codes qui utilisent des ondes planes. C'est le cas de Quantum ESPRESSO qui est préféré en physique du solide pour étudier les systèmes cristallins. Nous verrons dans la suite, les contraintes liées à ce choix de fonctions d'ondes.

Les ondes de Bloch et l'énergie de coupure

Quantum ESPRESSO tire avantage des propriétés des systèmes cristallins qui sont périodiques dans l'espace et applique les conditions aux bords périodiques de Born-von Kármán. Puisque le système considéré est un cristal parfait qui présente une périodicité dans toutes les directions de l'espace, le potentiel effectif V_{eff} est donc périodique :

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = V_{eff}(\mathbf{r} + \mathbf{T}) \quad (2.79)$$

avec \mathbf{T} un vecteur de translation du réseau dans l'espace direct. Dans ce cas, les orbitales mono électroniques sont des ondes de Bloch :

$$\tilde{\psi}_{\mathbf{k},i}(\mathbf{r}) = e^{j\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{\mathbf{k},i}(\mathbf{r}) \quad (2.80)$$

avec \mathbf{k} un vecteur d'onde de la première zone de Brillouin (1BZ) et i dénote le i -ième des N_e électrons. $u_{\mathbf{k},i}(\mathbf{r})$ est une fonction qui a la même périodicité que le réseau cristallin et peut-être développée en série de Fourier :

$$u_{\mathbf{k},i}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{k},i}(\mathbf{G}) e^{j\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} \quad (2.81)$$

avec \mathbf{G} un vecteur de translation dans l'espace réciproque, $c_{\mathbf{k},i}(\mathbf{G})$ les coefficients de la série et $1/\sqrt{\Omega}$ un facteur de normalisation. La somme dans l'équation précédente est *a priori* infinie. Pour limiter le nombre de sommes, il faut arrêter la sommation à partir d'une certaine norme de coupure $\|\mathbf{G}_c\|$ du vecteur \mathbf{G} telle que $\tilde{\psi}_{\mathbf{k},i}(\mathbf{r})$ varie peu (à définir selon des critères de convergence) si les termes supérieurs sont comptés. Pour des raisons pratiques, $\|\mathbf{G}_c\|$ est exprimée comme une énergie de coupure. Des tests de convergence de l'énergie totale permettent par exemple de fixer l'énergie de coupure.

Les points \mathbf{k}

La densité électronique se calcule maintenant comme une intégrale sur la 1BZ :

$$\rho_{\mathbf{r}} = \frac{1}{V_{1BZ}} \int_{V_{1BZ}} \sum_i^{N_e} |\tilde{\psi}_{\mathbf{k},i}(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{k} \quad (2.82)$$

En pratique, la 1BZ est discrétisée et le calcul est fait en un nombre N_k fini de points \mathbf{k} qui sont les nœuds de la grille :

$$\rho_{\mathbf{r}} = \frac{1}{N_k} \sum_{\mathbf{k} \in 1BZ} \sum_i^{N_e} |\tilde{\psi}_{\mathbf{k},i}(\mathbf{r})|^2 \quad (2.83)$$

Les points \mathbf{k} peuvent être astucieusement choisis dans le but de limiter N_k (Chadi et Cohen, 1973). Dans ce travail, pour les systèmes cristallins, nous avons utilisé des points \mathbf{k} espacés de manière uniforme dans la zone de Brillouin, suivant la méthode proposée par Monkhorst et Pack (1976). Les points \mathbf{k} sont calculés grâce à la relation :

$$\mathbf{k} = u_p \mathbf{b}_1 + u_r \mathbf{b}_2 + u_s \mathbf{b}_3. \quad (2.84)$$

avec \mathbf{b}_1 , \mathbf{b}_2 et \mathbf{b}_3 des vecteurs primitifs du réseau réciproque,

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{V} \mathbf{t}_2 \times \mathbf{t}_3, \quad \mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{V} \mathbf{t}_3 \times \mathbf{t}_1, \quad \mathbf{b}_3 = \frac{2\pi}{V} \mathbf{t}_1 \times \mathbf{t}_2. \quad (2.85)$$

Dans l'équation 2.85, V est le volume de la maille et \mathbf{t}_1 , \mathbf{t}_2 et \mathbf{t}_3 sont trois vecteurs de translation primitifs et u_p , u_r et u_s sont des séries de nombres définies comme :

$$u_p = \frac{2p - q - 1}{2q} \quad (p = 1, 2, 3, \dots, q), q \in \mathbb{Z} \quad (2.86)$$

$$u_r = \frac{2r - q - 1}{2q} \quad (r = 1, 2, 3, \dots, q), q \in \mathbb{Z} \quad (2.87)$$

$$u_s = \frac{2s - q - 1}{2q} \quad (s = 1, 2, 3, \dots, q), q \in \mathbb{Z} \quad (2.88)$$

Cette méthode donne q^3 points \mathbf{k} espacés uniformément dans la 1BZ.

Les pseudo-potentiels

Les propriétés cristallographiques dépendent principalement des électrons de valence qui sont les seuls à participer aux liaisons interatomiques. De plus, lorsque les liaisons chimiques sont perturbées, ce sont les fonctions d'ondes des électrons de valence qui sont les plus affectées, alors que celles des électrons de cœur restent quasiment inchangées. Il serait judicieux de ne considérer que les électrons de valence dans la résolution des équations de Kohn et Sham. De plus, lorsque les électrons de cœur sont explicitement décrits, un grand nombre d'ondes planes est nécessaire pour reproduire les nombreuses oscillations des fonctions d'ondes des électrons de valence dans la région de cœur, qui sont dues au principe d'exclusion de Pauli. En effet, les fonctions d'ondes mono électroniques doivent être orthogonales entre elles :

$$\langle \tilde{\psi}_{\mathbf{k},i'}(\mathbf{r}) | \tilde{\psi}_{\mathbf{k},i}(\mathbf{r}) \rangle = \delta_{ii'}. \quad (2.89)$$

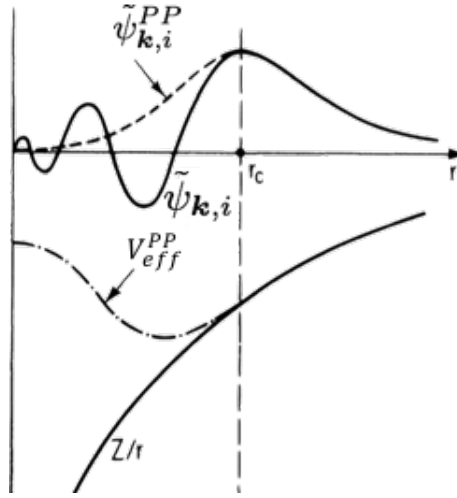


Figure 2.2: Illustration de la différence entre les fonctions d'ondes non pseudisées et pseudisées. Les deux fonctions d'ondes sont identiques au-delà du rayon de coupure r_c . Il en est de même pour le potentiel effectif. Figure modifiée à partir de Payne et al. (1992).

Cela a pour conséquences d'augmenter l'énergie de coupure et d'alourdir le calcul. En évitant une description explicite des électrons de cœur, nous réduisons le nombre d'ondes planes nécessaires à la construction des orbitales mono électroniques et en conséquence, le temps de calcul est moindre. Dans l'approximation du pseudo-potentiel dans laquelle les électrons de cœur et les noyaux atomiques sont considérés comme gelés, les effets dus à la présence de ces derniers sont décrits par un pseudo-potentiel qui se substitue au potentiel externe. Toutefois, il est imposé que le nouveau potentiel V_{eff}^{PP} soit égal à V_{eff} au-delà d'un certain rayon de coupure r_c . Ainsi donc, les fonctions d'ondes pseudisées (qui n'ont que les électrons de valence décrits explicitement) sont égales aux fonctions d'ondes non pseudisées au-delà de r_c :

$$\forall(\mathbf{r} > r_c), \quad V_{eff}^{PP}(\mathbf{r}) = V_{eff}(\mathbf{r}) \quad (2.90)$$

$$\forall(\mathbf{r} > r_c), \quad \tilde{\psi}_{\mathbf{k},i}^{PP} = \tilde{\psi}_{\mathbf{k},i} \quad (2.91)$$

En traitant de cette manière le système, l'énergie de coupure peut-être choisie petite et sans nœuds dans la région de cœur (Figure 2.2).

Parmi plusieurs types de pseudo-potentiels, deux sont couramment utilisés : les pseudo-potentiels *norm-conserving* (NCP) introduits par Hamann et al. (1979) et *ultrasoft* (USPP) par Vanderbilt (1990). Plusieurs conditions sont imposées pour la construction de pseudo-potentiels NCP. Les valeurs propres $\epsilon_{\mathbf{k},i}^{PP}$ associées aux vecteurs propres $|\tilde{\psi}_{\mathbf{k},i}^{PP}\rangle$ de l'Hamiltonien comportant le potentiel pseudisé doivent être égales aux $\epsilon_{\mathbf{k},i}$. Les fonctions d'onde pseudisées doivent être sans nœuds. Et finalement, une conservation de la norme

Tableau 2.1: Description des pseudo-potentiels utilisés dans ce travail et issus de la librairie GBRV (Garrity et al., 2014).

nom	électrons de valence	rayon de coupure
zn_pbe_v1.uspp.F.UPF	$3s^2$	1,35 Å
	$3p^6$	1,40 Å
	$3d^{10}$	1,60 Å
	$4s^2$	1,35 Å
o_pbe_v1.2.uspp.F.UPF	$4p^0$	1,40 Å
	$2s^2$	1,25 Å
h_pbe_v1.uspp.F.UPF	$2p^2$	1,25 Å
	$1s^1$	0,90 Å
al_pbe_v1.uspp.F.UPF	$3s^2$	1,70 Å
	$2p^1$	1,70 Å
fe_pbe_v1.2.uspp.F.UPF	$3s^2$	1,55 Å
	$3p^6$	1,60 Å
	$3d^5$	1,70 Å
	$4s^2$	1,55 Å
	$4p^0$	1,60 Å
si_pbe_v1.uspp.F.UPF	$3s^2$	1,60 Å
	$3p^2$	1,60 Å
ca_pbe_v1.uspp.F.UPF	$3s^2$	1,70 Å
	$3p^6$	1,80 Å
	$4s^2$	1,70 Å
	$3d^0$	2,00 Å
cl_pbe_v1.2.uspp.F.UPF	$3s^2$	1,25 Å
	$3p^5$	1,25 Å
mg_pbe_v1.uspp.F.UPF	$2s^2$	1,35 Å
	$2p^6$	1,45 Å
	$3s^{1.7}$	1,35 Å

(qui implique une conservation de la charge entre $\tilde{\psi}_{\mathbf{k},i}^{PP}$ et $\tilde{\psi}_{\mathbf{k},i}$) est imposée :

$$\int_{\mathbf{r} < \mathbf{r}_c} |\tilde{\psi}_{\mathbf{k},i}^{PP}|^2 \mathbf{r}^2 d\mathbf{r} = \int_{\mathbf{r} < \mathbf{r}_c} |\tilde{\psi}_{\mathbf{k},i}|^2 \mathbf{r}^2 d\mathbf{r} \quad (2.92)$$

La conservation de la norme a le désavantage de nécessiter un rayon de coupure relativement bas et donc, une grande énergie de coupure (par exemple pour les éléments de transition ou ayant une couche $2p$ partiellement occupée). Les pseudo-potentiels USPP s'affranchissent de cette condition et ainsi, \mathbf{r}_c peut-être défini plus grand qu'avec les NCPP (Vanderbilt, 1990).

Dans ce travail, nous avons utilisé les USPP provenant entièrement de la librairie de pseudo-potentiels GBRV (Garrity et al., 2014). La description des pseudo-potentiels avec leurs noms, le nombre d'électrons de valence, le rayon de coupure est donnée dans le Tableau 2.1.

2.4 Dynamique moléculaire ab initio

Pour les systèmes cristallins dans lesquels les positions atomiques ne bougent que très peu et dans lesquels les seuls mouvements atomiques sont les vibrations, il est raisonnable de calculer l'énergie, les phonons et les propriétés isotopiques à partir de la structure d'équilibre. Pour les liquides qui sont des systèmes dynamiques dans lesquels les positions atomiques évoluent constamment, une seule structure dont l'énergie est minimisée par DFT sans température, ne peut raisonnablement représenter le système. La dynamique moléculaire est une façon d'inclure les effets dynamiques en ajoutant une température et en faisant évoluer les positions atomiques. La dynamique moléculaire peut-être classique ou *ab initio*⁶ (AIMD). Plusieurs types de AIMD existent comme les dynamiques moléculaires de Ehrenfest, de Car-Parrinello (Car et Parrinello, 1985) et de Born-Oppenheimer. Dans ce travail, nous avons utilisé la dynamique moléculaire de Born-Oppenheimer (BOMD) associée à la DFT que nous appellerons dans la suite FPMD pour *first-principles molecular dynamics*.

2.4.1 La dynamique moléculaire de Born-Oppenheimer

Le principe de la BOMD consiste d'abord à résoudre les équations de Kohn et Sham pour trouver l'énergie de l'état fondamental puis de faire évoluer les positions nucléaires en utilisant les équations du mouvement classiques. L'évolution des positions est réalisée grâce au gradient (spatial) de l'énergie qui est la force F_I s'exerçant sur l'atome I :

$$\mathbf{F}_I = -\nabla_{R_I} E_{0,e}. \quad (2.93)$$

6. Il existe une distinction entre les méthodes *ab initio* et first-principles. Le premier terme est réservé aux méthodes utilisant des fonctions d'onde comme les méthodes Hartree-Fock et post Hartree-Fock.

Les noyaux sont déplacés grâce à la deuxième loi de Newton qui décrit leurs évolutions lorsqu'ils subissent la force extérieure F_I :

$$M_I \frac{d^2 \mathbf{R}_I}{dt^2}(t) = -\nabla_{\mathbf{R}_I} E_{0,e}. \quad (2.94)$$

2.4.2 La température de la simulation

La température T du système est donnée par :

$$T = \frac{1}{3N_n k_B} \sum_{i=1}^{N_n} M_I v_I^2 \quad (2.95)$$

avec v_I la vitesse du noyau, I mais T est incontrôlée. Cela revient à considérer un système qui évolue dans l'ensemble microcanonique (NVE). Dans le but de reproduire des expériences dans lesquelles le système est en contact avec le milieu extérieur considéré comme un thermostat, nous ajoutons un thermostat avec lequel le système est couplé. Dans ce travail, nous avons utilisé le thermostat de Berendsen et al. (1984) et l'équation 2.94 devient après l'ajout du thermostat :

$$M_I \frac{d^2 \mathbf{R}_I}{dt^2}(t) = -\nabla_{\mathbf{R}_I} E_e - \frac{M_I v_I}{\tau} \left(\frac{T_0 - T}{T} \right) \quad (2.96)$$

avec τ une constante de couplage (temps de couplage), T_0 la température nominale de la simulation qui est la température du thermostat. Lorsque τ tend vers l'infini, l'équation 2.96 devient égale l'équation 2.94. En pratique, il est conseillé de prendre τ égale à au moins 0,1 ps pour permettre une fluctuation raisonnable de l'énergie cinétique des noyaux ce qui conduit à une faible fluctuation de l'énergie totale (Berendsen et al., 1984). Dans nos simulations, au début des phases d'équilibration, τ est égale au pas de temps de la dynamique moléculaire pour permettre un contrôle efficace de la température. Au fur et à mesure, toujours pendant la phase d'équilibration, τ est augmenté jusqu'à atteindre 0,3 ps et la production est entièrement réalisée avec cette valeur.

2.4.3 L'algorithme de Verlet

L'intégration des positions atomiques se base sur l'algorithme de Verlet. Suivant le schéma de cet algorithme qui est numériquement robuste, seules les forces et les positions doivent être calculées pour faire évoluer les atomes. Pour prédire la position $\mathbf{R}_I(t + \delta t)$ d'un noyau au temps $t + \delta t$ avec δt le pas de temps en dynamique moléculaire, il est nécessaire de connaître la position $\mathbf{R}_I(t)$ au temps, t mais aussi la position $\mathbf{R}_I(t - \delta t)$ au temps $t - \delta t$:

$$\mathbf{R}_I(t + \delta t) = 2\mathbf{R}_I(t) - \mathbf{R}_I(t - \delta t) + \frac{\mathbf{F}_I}{M_I} \delta t^2 + \mathcal{O}(\delta t^4). \quad (2.97)$$

Au premier pas de la dynamique moléculaire uniquement, en l'absence de positions au temps $t - \delta t$, un développement de Taylor est utilisé pour calculer les positions :

$$\mathbf{R}_I(t + \delta t) = \mathbf{R}_I(t) + \frac{d\mathbf{R}_I}{dt}(t)\delta t + \frac{\mathbf{F}_I}{M_I}\delta t^2 + \mathcal{O}(\delta t^3). \quad (2.98)$$

La vitesse est nécessaire pour ce premier pas, mais aussi pour l'évaluation de la température, elle est calculée au temps t comme une vitesse moyenne entre les temps $t + \delta t$ et $t - \delta t$:

$$\frac{d\mathbf{R}_I}{dt} = \frac{\mathbf{R}_I(t + \delta t) - \mathbf{R}_I(t - \delta t)}{2\delta t} + \mathcal{O}(\delta t^2). \quad (2.99)$$

La dynamique moléculaire permet de produire des milliers de configurations dont une partie sera utilisée pour calculer les fréquences vibrationnelles et les propriétés isotopiques. La technique d'échantillonnage des configurations pour le calcul des facteurs β est présentée dans le Chapitre 5.

2.5 Calculs d'énergie libre

Il est attendu que pour des grandeurs calculées à partir d'une trajectoire de dynamique moléculaire, l'hypothèse ergodique soit vérifiée. Cela suppose que le système ait exploré tout l'espace des phases durant le temps de la simulation. Toutefois, il peut arriver qu'un système reste bloqué dans une certaine région pour de multiples raisons. Par exemple, si le temps de simulation n'est pas assez long alors, il est probable que le système n'ait eu le temps d'explorer que des régions proches du point de départ. Si le système doit franchir une barrière énergétique dont la hauteur est plus grande que l'énergie $k_B T$ alors, il faut un temps très long pour passer cette barrière.

La métadynamique (Laio et Parrinello, 2002) ainsi que l'*umbrella-sampling* (Torrie et Valleau, 1977) sont deux techniques dans lesquelles un potentiel de biais est ajouté à l'Hamiltonien dans le but d'explorer tout l'espace des phases beaucoup plus rapidement qu'en dynamique moléculaire standard et de calculer l'énergie libre du système. La réaction que nous voulons suivre est d'abord décrite à travers un nombre réduit de degrés de liberté du système qui sont appelés coordonnées réactionnelles ou variables collectives. C'est le choix astucieux d'une ou plusieurs variables collectives qui conditionne le bon suivi de la réaction. Ce choix est donc crucial et parfois même difficile. Dans notre cas, nous nous sommes intéressés à la nature du complexe aqueux de Zn (Chapitre 4). L'évolution du nombre de premiers voisins de Zn a été suivie grâce à la coordinence s de Zn avec les O,

$$s = \sum_{i=1}^{N_O} s_{Zn-O_i} \quad (2.100)$$

avec N_O le nombre d'atomes O et s_{Zn-O_i} la contribution de chaque distance Zn-O à s :

$$s_{Zn-O_i} = \frac{1 - \left(\frac{r_{Zn-O_i}}{r_0}\right)^n}{1 - \left(\frac{r_{Zn-O_i}}{r_0}\right)^m}. \quad (2.101)$$

La fonction s_{Zn-O_i} est une fonction lisse qui donne des valeurs réelles entre 1 et 0 entre le premier et le deuxième pic de la $g(r)$ (voir Chapitre 4). Les paramètres n , m et r_0 sont respectivement égaux à 10, 20 et 2,8 Å.

La distribution de probabilité $P(s)$ associée à la probabilité $P(s)ds$ de trouver le système dans l'intervalle ds autour de s est :

$$P(s) = \frac{\exp[-(1/k_B T)F(s)]}{\int ds \exp[-(1/k_B T)F(s)]} \quad (2.102)$$

avec $F(s)$ l'énergie libre donnée par

$$F(s) = -k_B T \ln \left(\int d\mathbf{R} \exp \left(-\frac{U(\mathbf{R})}{k_B T} \right) \delta(s - s(\mathbf{R})) \right) \quad (2.103)$$

où $U(\mathbf{R})$ est l'énergie potentielle du système.

En métadynamique et *umbrella-sampling*, le potentiel de biais V_B est ajouté à l'Hamiltonien et la distribution de probabilité biaisée $P_B(s)$ est reliée à l'énergie libre biaisée $F_B(s)$:

$$P_B(s) = \frac{\exp[-(1/k_B T)F_B(s)]}{\int ds \exp[-(1/k_B T)F_B(s)]} \quad (2.104)$$

avec $F_B(s)$ maintenant donnée par

$$F_B(s) = -k_B T \ln \left(\int d\mathbf{R} \exp \left(-\frac{U(\mathbf{R}) + V_B}{k_B T} \right) \delta(s - s(\mathbf{R})) \right) \quad (2.105)$$

C'est dans la manière de définir le potentiel V_B et la manière de calculer l'énergie libre non biaisée $F(s)$ que les deux techniques diffèrent.

2.5.1 Métadynamique

En métadynamique (Laio et Parrinello, 2002), l'énergie donnée au système est utilisée pour lui permettre de franchir les barrières énergétiques. Ainsi, le franchissement d'une barrière qui nécessiterait quelques dizaines de nanosecondes⁷ peut se produire en quelques dizaines de picosecondes. L'ajout d'énergie pour aider au franchissement des barrières est contrôlé par le potentiel de biais V_B de forme gaussienne qui est ajouté à l'Hamiltonien

7. Le franchissement de la barrière pourrait même ne jamais se produire si la barrière énergétique à franchir est trop grande par rapport à l'énergie thermique du système.

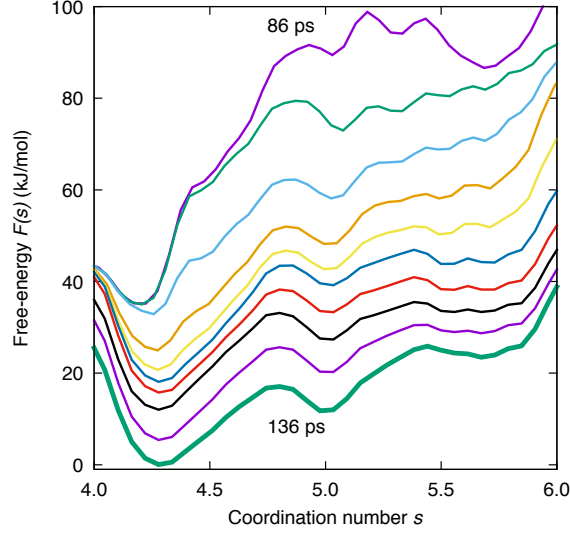


Figure 2.3: Evolution temporelle du profil d'énergie libre obtenu par accumulation du potentiel V_B entre 86 ps et 138 ps. Le temps entre deux profils est de 5,8 ps. Le profil final à 138 ps est calculé selon l'expression donnée à l'équation 2.108.

(Laio et Gervasio, 2008) :

$$V_B(s(\mathbf{R}), t) = w \sum_{\substack{t'=\tau_G, 2\tau_G, \dots \\ t' < t}} \exp\left(-\frac{(s(\mathbf{R}) - s(t'))^2}{2\sigma^2}\right) \quad (2.106)$$

avec respectivement w , τ_G et σ , la hauteur, le temps entre deux dépôts et la largeur de la gaussienne. Pour des temps de simulation suffisamment longs, V_B donne une estimation de l'énergie libre à une constante additive près C :

$$\lim_{t \rightarrow \infty} V_B(s, t) = -F(s) + C \quad (2.107)$$

En pratique, $F(s)$ est évaluée (à une constante C' près) comme la moyenne temporelle de $V_B(s, t)$ déposée entre deux temps t_1 et t_2 (Figure 2.3) :

$$F(s) \approx -\frac{1}{t_2 - t_1} \int_{t_1}^{t_2} V_B(s, t) dt + C'. \quad (2.108)$$

Le temps t_1 correspond à l'instant à partir duquel la partie significative de l'espace des phases a été exploré. Quant au temps t_2 , il correspond en théorie au temps de fin de simulation. En pratique, nous choisissons t_2 de sorte que des configurations de trop hautes énergies ne soient pas explorées pour éviter des stress structuraux importants (Figure 2.4). La convergence de l'énergie libre est évaluée en découpant l'intervalle $[t_1; t_2]$ en deux et en comparant les énergies libres $F_1(s)$ et $F_2(s)$ calculées respectivement entre d'une part

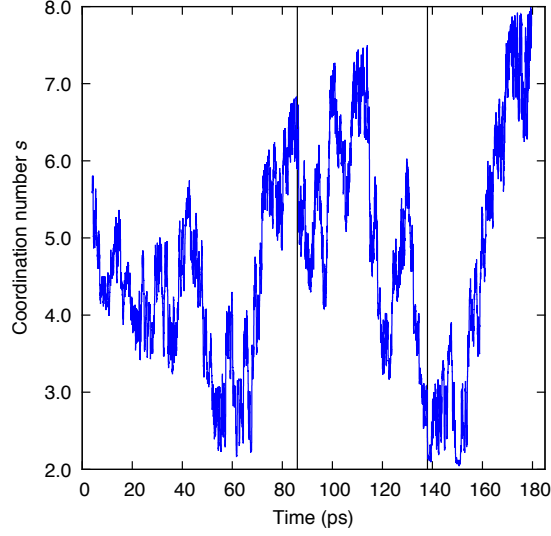


Figure 2.4: Evolution temporelle de la coordinnce de Zn. Les traits verticaux correspondent aux temps $t_1 = 86\text{ps}$ et $t_2 = 138\text{ps}$ de l'équation 2.108.

t_1 et $(t_1 + t_2)/2$ et d'autre part, $(t_1 + t_2)/2$ et t_2 :

$$F_1(s) = -\frac{2}{t_2 - t_1} \int_{t_1}^{(t_1+t_2)/2} V_B(s, t) dt \quad (2.109)$$

$$F_2(s) = -\frac{2}{t_2 - t_1} \int_{(t_1+t_2)/2}^{t_2} V_B(s, t) dt \quad (2.110)$$

Si $F_1(s)$ et $F_2(s)$ sont égales à un paramètre de convergence près alors $F(s)$ est considérée comme convergée.

2.5.2 Umbrella-sampling

En *umbrella-sampling* (Torrie et Valleau, 1977), l'espace de la coordonnée réactionnelle, ici la coordinnce s , est découpé en plusieurs fenêtres i . Dans chaque fenêtre, un potentiel V_{B_i} harmonique est ajouté :

$$V_{B_i}(s) = K(s - s_i)^2 \quad (2.111)$$

avec K une constante et s_i la coordinnce au centre de la fenêtre i . Bien que la technique n'impose pas une forme de potentiel particulière, un potentiel harmonique a l'avantage de ne dépendre que d'un seul paramètre : K . Le choix de la valeur de K influe sur la raideur du potentiel. Une valeur trop faible permet d'avoir un nombre de fenêtres réduit et nécessite donc moins de calculs, mais peut-être insuffisant pour passer les barrières énergétiques et réaliser un échantillonnage uniforme de l'espace de la variable collective. Une valeur trop élevée nécessitera quant à elle, un nombre de fenêtres élevé. De plus, nous

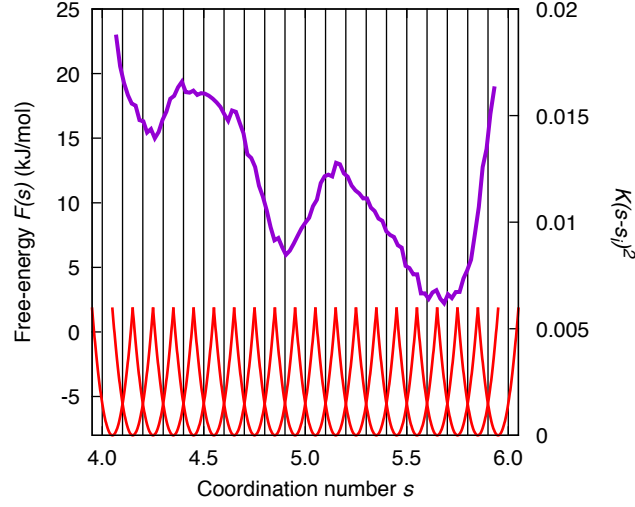


Figure 2.5: Profil d'énergie libre calculé en utilisant l'*umbrella-sampling* (en bleu). Les traits verticaux délimitent les 20 fenêtres d'*umbrella-sampling*. Les courbes en rouges sont les potentiels harmoniques placés au centre des fenêtres.

imposons que le chevauchement de deux distributions de probabilité biaisées successives soit de 0,9. Cette condition ainsi que le nombre de fenêtres que nous imposons à 20, fixe la valeur de K à 0,594 Ry (Figure 2.5).

La distribution de probabilité biaisée est :

$$P_{B_i}(s) = \frac{\int d\mathbf{R} \exp(-[U + V_{B_i}]/k_B T) \delta[s - s(\mathbf{R})]}{\int d\mathbf{R} \exp([U + V_{B_i}]/k_B T)} \quad (2.112)$$

En utilisant les équations 2.102 et 2.103, nous pouvons voir que la distribution de probabilité non biaisée $P_i(s)$ pour chaque fenêtre s'écrit en fonction de P_{B_i} (Kästner, 2011) :

$$P_i(s) = P_{B_i}(s) \exp(V_{B_i}/k_B T) \frac{\int d\mathbf{R} \exp(-U/k_B T) \exp(-V_{B_i}/k_B T)}{\int d\mathbf{R} \exp(-U/k_B T)} \quad (2.113)$$

L'énergie libre se calcule alors comme :

$$F_i(s) = -k_B T \ln P_{B_i}(s) - V_{B_i} + f_i \quad (2.114)$$

où f_i est une constante qui toutefois prend des valeurs différentes pour chaque fenêtre et elle est donnée par

$$f_i = -k_B T \ln \left(\frac{\int \mathbf{R} \exp(-U/k_B T) \exp(-V_{B_i}/k_B T)}{\int \mathbf{R} \exp(-U/k_B T)} \right). \quad (2.115)$$

S'il n'y avait qu'une seule fenêtre, l'énergie libre pourrait se calculer à une constante près, en omettant le terme f_i . Puisqu'il y a plusieurs fenêtres dans notre cas, il faut évaluer les

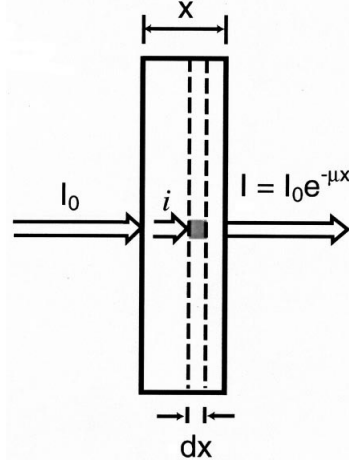


Figure 2.6: Vue schématique de l'absorption X. Les flèches représentent le faisceau de rayons X. I_0 est l'intensité du faisceau incident et I celle du faisceau transmis après traversée de l'échantillon d'une épaisseur dx . μ est le coefficient d'absorption μ défini à l'équation 2.118. Figure modifiée à partir Rehr et Albers (2000).

f_i qui dépendent de la distribution de probabilité non biaisée $P(s)$:

$$\exp\left(-\frac{f_i}{k_B T}\right) = \frac{\int d\mathbf{R} \exp(-U/k_B T) \exp(-V_{B_i}/k_B T)}{\int d\mathbf{R} \exp(-U/k_B T)} = \int P(s) \exp(-V_{B_i}(s)/k_B T) ds \quad (2.116)$$

Pour calculer f_i et ensuite l'énergie libre non biaisée, nous utilisons la méthode WHAM (*Weighted Histogram Analysis Method*) qui permet de calculer $F(s)$ en résolvant des équations auto cohérentes. $P(s)$ qui est nécessaire pour trouver f_i dans l'équation 2.116 se calcule comme :

$$P(s) = \sum_i^{N_{win}} p_i(s) P_i(s) \quad (2.117)$$

avec N_{win} le nombre de fenêtres. Les p_i sont des poids appliqués à $P_i(s)$ qui permettent de tenir compte du fait que les f_i ont des valeurs différentes pour chaque fenêtre. Il est imposé que la somme des p_i de toutes les fenêtres soit égale à 1 ($\sum_i p_i = 1$). La stratégie de résolution consiste à commencer avec des valeurs initiales arbitraires de p_i qui permettent de calculer les f_i , ensuite les $P_i(s)$ en utilisant l'équation 2.113 et finalement $P(s)$ avec l'équation 2.117. $P(s)$ peut alors être utilisée pour calculer de nouveaux f_i (équation 2.116), puis des p_i et ainsi de suite jusqu'à atteindre la convergence. La distribution de probabilité $P(s)$ finale est utilisée pour calculer l'énergie libre $F(s)$.

En pratique, c'est le *plug-in* PLUMED (Bonomi et al., 2009) qui vient se greffer à Quantum ESPRESSO, qui permet de faire les calculs de métadynamique ainsi que d'*umbrella-sampling*.

2.6 Calculs de spectres EXAFS

La spectroscopie d'absorption des rayons X est une technique d'investigation de la matière qui est spécifique à l'élément sondé et qui est sensible à l'environnement local (typiquement premiers et deuxièmes voisins) autour de celui-ci. Dans cette thèse, des calculs de spectres EXAFS ont été réalisés dans le but de discuter la coordinence de Zn en solution. Nous avons notamment voulu comparer les signatures EXAFS de Zn en coordinence 4, 5 et 6. Les résultats de ces calculs sont présentés dans le Chapitre 4. Dans la suite, une très brève introduction à la théorie de l'EXAFS est faite en s'inspirant du travail de Rehr et Albers (2000).

La spectroscopie d'absorption des rayons X consiste à éjecter un électron de cœur avec des énergies des rayons X supérieures à l'énergie de liaison de l'électron. L'électron ainsi éjecté appelé aussi photo-électron, permet de sonder l'environnement local de l'atome absorbeur. Lorsqu'un échantillon d'épaisseur x est exposé à un faisceau de rayons X d'intensité I , la variation de I du faisceau entre l'entrée et la sortie de l'échantillon définit le coefficient d'absorption des rayons X (Figure 2.6) :

$$\mu(E) = -\frac{d \ln I}{dx}. \quad (2.118)$$

Lorsque $\mu(E)$ est tracé en fonction de l'énergie incidente des photons, plusieurs sauts peuvent être observés qui correspondent à l'énergie d'ionisation des électrons des différentes couches électroniques et définissent les seuils d'absorption (Figure 2.7). Ainsi si l'énergie des rayons X est utilisée pour éjecter un électron $1s$, nous parlons de spectroscopie d'absorption des rayons X au seuil K, conformément à la notation spectroscopique. Après le saut au seuil, des oscillations de $\mu(E)$ peuvent être observées et qui résultent de la diffusion de l'électron éjecté par la densité électronique de son voisinage. Le spectre d'absorption des rayons X $\chi(E)$ est défini comme cette partie oscillatoire normalisée par un facteur $\Delta\mu_0$:

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\Delta\mu_0} \quad (2.119)$$

où $\mu_0(E)$ est le fond d'absorption sans le saut au seuil.

Dans un spectre d'absorption X, deux régions sont délimitées. La première partie du spectre proche du seuil ($\lesssim 30$ eV) est généralement désignée sous le terme de spectre XANES (*X-ray Absorption Near-Edge Structure*), elle est aussi appelée spectre NEXAFS (*Near-Edge X-ray Absorption Fine Structure*). La deuxième partie du spectre qui nous intéresse dans ce travail est le spectre EXAFS (*Extended X-ray Absorption Fine Structure*). Alors que le spectre XANES est sensible par exemple à l'état d'oxydation, la nature chimique des voisins de l'absorbeur et peut donner des informations qualitatives sur l'environnement local (voir Annexe 8.1), souvent limité aux premiers voisins de l'absorbeur, le spectre EXAFS peut fournir des informations quantitatives sur la structure locale comme

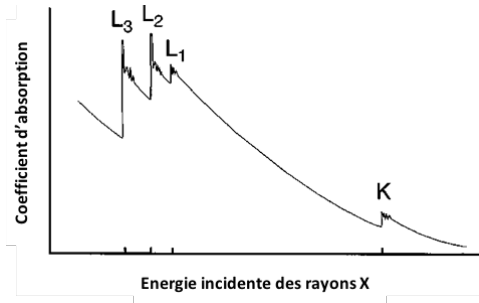


Figure 2.7: Vue schématique de la variation du coefficient d'absorption μ avec l'énergie incidente des rayons X. Les seuils K , L_1 , L_2 et L_3 sont montrés ainsi que les oscillations EXAFS après les sauts aux seuils. Figure modifiée à partir Rehr et Albers (2000).

les longueurs de liaisons et le nombre de voisins. L'équation standard pour calculer le signal EXAFS $\chi(k)$ est :

$$\chi(k) = \sum_R S_0^2 N_R \frac{|f(k)|}{kR^2} \times \sin(2kR + 2\delta_c + \phi) \exp(-2R/\lambda(k)) \exp(-2\sigma^2 k^2) \quad (2.120)$$

avec R les distances interatomiques, N_R le nombre de diffuseurs, σ la moyenne quadratique de la variation des longueurs de liaisons, $\lambda(k)$ le libre parcours moyen du photo-électron qui décrit la distance parcourue par ce dernier avant d'être diffusé, S_0^2 le facteur d'amplitude. $|f(k)|$ et δ_c sont liés aux propriétés de diffusion des voisins de l'absorbeur.

Le code FEFF8 est utilisé pour calculer les spectres EXAFS théoriques. Les structures en entrée du calcul sont des configurations extraites de manière régulière dans le temps à partir de trajectoires de dynamique moléculaire. Les paramètres numériques utilisés pour ces calculs sont donnés plus tard, dans le Chapitre 4.

Bibliographie

- A. D. Becke. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Phys. Rev. A*, 38(6) :3098–3100, 1988.
- H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. van Gunsteren, a. DiNola, et J. R. Haak. Molecular dynamics with coupling to an external bath. *J. Chem. Phys.*, 81(8) :3684–3690, 1984.
- J. Bigeleisen et M. G. Mayer. Calculation of Equilibrium Constants for Isotopic Exchange Reactions. *J. Chem. Phys.*, 15(5) :261–267, 1947.
- M. Blanchard, E. Balan, et E. Schauble. Equilibrium Fractionation of Non-Traditional Isotopes : a Molecular Modeling Perspective. *Rev. Mineral. Geochem.*, 82(1) :27–63, 2017.
- M. Bonomi, D. Branduardi, G. Bussi, C. Camilloni, D. Provasi, P. Raiteri, D. Donadio, F. Marinelli, F. Pietrucci, R. A. Broglia, et M. Parrinello. PLUMED : A portable plugin for free-energy calculations with molecular dynamics. *Comput. Phys. Commun.*, 180(10) :1961–1972, 2009.
- C. G. Broyden. The convergence of a class of double-rank minimization algorithms 1. general considerations. *IMA J. Appl. Math.*, 6(1) :76, 1970.
- C. D. Cappa, M. B. Hendricks, D. J. DePaolo, et R. C. Cohen. Isotopic fractionation of water during evaporation. *J. Geophys. Res.*, 108(D16) :4525, 2003.
- R. Car et M. Parrinello. Unified Approach for Molecular Dynamics and Density-Functional Theory. *Phys. Rev. Lett.*, 55(22) :2471–2474, 1985.
- D. M. Ceperley et B. J. Alder. Ground state of the electron gas by a stochastic model. *Phys. Rev. Lett.*, 45(7) :566–569, 1980.
- D. J. Chadi et M. L. Cohen. Special points in the brillouin zone. *Phys. Rev. B*, 8(12) : 5747–5753, 1973.
- C. Cloquet, J. Carignan, M. F. Lehmann, et F. Vanhaecke. Variation in the isotopic composition of zinc in the natural environment and the use of zinc isotopes in biogeosciences : A review. *Anal. Bioanal. Chem.*, 390(2) :451–463, 2008.
- M. Dion, H. Rydberg, E. Schröder, D. C. Langreth, et B. I. Lundqvist. Van der Waals density functional for general geometries. *Phys. Rev. Lett.*, 92(24) :246401–1, 2004.
- R. Fletcher. A new approach to variable metric algorithms. *Comput. J.*, 13(3) :317, 1970.

- K. Garrity, J. Bennett, K. Rabe, et D. Vanderbilt. Pseudopotentials for high-throughput DFT calculations. *Comput. Mater. Sci.*, 81 :446–452, 2014.
- P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G. L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. Dal Corso, S. de Gironcoli, S. Fabris, G. Fratesi, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougoussis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclauzero, A. P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari, et R. M. Wentzcovitch. QUANTUM ESPRESSO : a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *J. Phys. Condens. Matter*, 21 :395502, 2009.
- M. J. Gillan, D. Alfè, et A. Michaelides. Perspective : How good is dft for water? *J. Chem. Phys.*, 144(13) :130901, 2016.
- D. Goldfarb. A family of variable-metric methods derived by variational means. *Math. Comput.*, 24(109) :23–26, 1970.
- S. Grimme. Accurate description of van der Waals complexes by density functional theory including empirical corrections. *J. Comput. Chem.*, 25(12) :1463–1473, 2004.
- S. Grimme. Semiempirical gga-type density functional constructed with a long-range dispersion correction. *Journal of Computational Chemistry*, 27(15) :1787–1799, 2006.
- S. Grimme. Density functional theory with London dispersion corrections. *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.*, 1(2) :211–228, 2011.
- S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, et H. Krieg. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu. *J. Chem. Phys.*, 132(15), 2010.
- D. Hamann, M. Schlüter, et C. Chiang. Norm-Conserving Pseudopotentials. *Phys. Rev. Lett.*, 43(20) :1494–1497, 1979.
- H. Hay, G. Ferlat, M. Casula, A. P. Seitsonen, et F. Mauri. Dispersion effects in SiO₂ polymorphs : An ab initio study. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, 92 (14) :1–13, 2015.
- P. Hohenberg et W. Kohn. Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev.*, 136(4) :B864–B871, 1964.
- G. Jancso, L. P. N. Rebelo, et W. A. Van Hook. Isotope effects in solution thermodynamics : excess properties in solutions of isotopomers. *Chem. Rev.*, 93 :2645–2666, 1993.

- R. Jonchiere, A. P. Seitsonen, G. Ferlat, A. M. Saitta, et R. Vuilleumier. Van der Waals effects in ab initio water at ambient and supercritical conditions. *J. Chem. Phys.*, 135 (15), 2011.
- J. Kästner. Umbrella sampling. *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.*, 1(6) :932–942, 2011.
- S. W. Kieffer. Thermodynamics and Lattice Vibrations of Minerals - 5. Applications To Phase Equilibria, Isotopic Fractionation, and High-Pressure Thermodynamic Properties. *Rev. Geophys. Sp. Phys.*, 20(4) :827–849, 1982.
- W. Kohn. Nobel Lecture : Electronic structure of matter—wave functions and density functionals. *Rev. Mod. Phys.*, 71(5) :1253–1266, 1999.
- W. Kohn et L. Sham. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys. Rev.*, 385(1951) :A1133–A1138, 1965.
- A. Laio et F. L. Gervasio. Metadynamics : a method to simulate rare events and reconstruct the free energy in biophysics, chemistry and material science. *Reports Prog. Phys.*, 71 (12) :126601, 2008.
- A. Laio et M. Parrinello. Escaping Free-Energy Minima. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 99 :12562, 2002.
- D. C. Langreth et M. J. Mehl. Beyond the local-density approximation in calculations of ground-state electronic properties. *Phys. Rev. B*, 28(4) :1809–1834, 1983.
- D. C. Langreth et J. P. Perdew. Theory of nonuniform electronic systems. I. Analysis of the gradient approximation and a generalization that works. *Phys. Rev. B*, 21(12) : 5469–5493, 1980.
- D. C. Langreth, B. I. Lundqvist, S. D. Chakarova-Käck, V. R. Cooper, M. Dion, P. Hyldgaard, a. Kelkkanen, J. Kleis, L. Kong, S. Li, P. G. Moses, E. Murray, a. Puzder, H. Rydberg, E. Schröder, et T. Thonhauser. A density functional for sparse matter. *J. Phys. Condens. Matter*, 21(8) :084203, 2009.
- C. Lee, W. Yang, et R. G. Parr. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B*, 37(2) :785–789, 1988.
- K. Lee, É. D. Murray, L. Kong, B. I. Lundqvist, et D. C. Langreth. Higher-accuracy van der Waals density functional. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, 82(8) :14, 2010.
- Q. Liu, J. a. Tossell, et Y. Liu. On the proper use of the Bigeleisen-Mayer equation and corrections to it in the calculation of isotopic fractionation equilibrium constants. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 74(24) :6965–6983, 2010.

- C. Maréchal. *Géochimie des isotopes du cuivre et du zinc : Méthode, variabilité naturelle et application océanographique*. PhD thesis, Université Joseph Fourier - Grenoble 1, 1998.
- R. M. Martin. *Electronic Structure Basic Theory and Practical Methods*. Cambridge University Press, 2004.
- 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, et J. K. Nørskov. Ab initio van der Waals interactions in simulations of water alter structure from mainly tetrahedral to high-density-like. *J. Phys. Chem. B*, 115(48) :14149–14160, 2011.
- H. Monkhorst et J. Pack. Special points for Brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B*, 13 : 1227–1230, 1976.
- M. A. Morales, J. R. Gergely, J. McMinis, J. M. McMahon, J. Kim, et D. M. Ceperley. Quantum Monte Carlo benchmark of exchange-correlation functionals for bulk water. *J. Chem. Theory Comput.*, 10(6) :2355–2362, 2014.
- F. Moynier, D. Vance, T. Fujii, et P. Savage. The Isotope Geochemistry of Zinc and Copper. *Rev. Mineral. Geochem.*, 82(1) :543–600, 2017.
- M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias, et J. D. Joannopoulos. Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations : Molecular dynamics and conjugate gradients. *Rev. Mod. Phys.*, 64(4) :1045–1097, 1992.
- J. Perdew, J. Chevary, S. Vosko, K. Jackson, M. Pederson, D. Singh, et C. Fiolhais. Atoms, molecules, solids, and surfaces : Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Phys. Rev. B*, 48(7) :6671–6687, 1993a.
- J. Perdew, J. Chevary, S. Vosko, K. Jackson, M. Pederson, D. Singh, et C. Fiolhais. Erratum : Atoms, molecules, solids, and surfaces : Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Phys. Rev. B*, 48(7) :4978–4978, 1993b.
- J. P. Perdew, K. Burke, et M. Ernzerhof. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.*, 77 :3865–3868, 1996.
- O. Redlich. Eine allgemeine Beziehung zwischen den Schwingungsfrequenzen isotoper Molekeln. *Z Phys Chem B*, 28 :371–382, 1935.
- J. J. Rehr et R. C. Albers. Theoretical approaches to x-ray absorption fine structure. *Rev. Mod. Phys.*, 72(3) :621–654, 2000.
- P. Richet, Y. Bottinga, et M. Javoy. Stable Isotope Sulphur, and Chlorine Fractionation Among. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.*, 5(196) :65–110, 1977.

- E. Schauble. Applying stable isotope fractionation theory to new systems. *Rev. Mineral. Geochem.*, 55(1) :65, 2004.
- D. F. Shanno. Conditioning of quasi-newton methods for function minimization. *Math. Comput.*, 24(111) :647–656, 1970.
- A. Tkatchenko et M. Scheffler. Accurate molecular van der Waals interactions from ground-state electron density and free-atom reference data. *Phys. Rev. Lett.*, 102(7) :6–9, 2009.
- G. M. Torrie et J. P. Valleau. Nonphysical sampling distributions in Monte Carlo free-energy estimation : Umbrella sampling. *J. Comput. Phys.*, 23(2) :187–199, 1977.
- H. C. Urey. The thermodynamic properties of isotopic substances. *J. Chem. Soc. (Resumed)*, page 562, 1947.
- D. Vanderbilt. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Phys. Rev. B*, 80(2) :161, 1990.
- E. B. J. Wilson, J. Decius, et P. Cross. *Molecular Vibrations : The Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra*. Dover, New York, 1955.
- E. D. Young, A. Galy, et H. Nagahara. Kinetic and equilibrium mass-dependent isotope fractionation laws in nature and their geochemical and cosmochemical significance. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 66(6) :1095–1104, 2002.

Fractionnement isotopique du zinc dans les minéraux

3.1 Résumé de l'étude

Dans ce chapitre, nous avons choisi dix minéraux dans lesquels le Zn est un élément chimique majeur, présent dans des environnements cristallographiques variés. Les calculs isotopiques réalisés sur ces minéraux permettent d'une part de fournir des constantes d'équilibres isotopiques, nécessaires à l'interprétation des mesures faites sur les échantillons naturels, et d'autre part, d'étudier la variabilité des propriétés isotopiques du zinc. Ainsi, nous avons pu identifier les paramètres cristallographiques qui contrôlent les propriétés isotopiques.

Nous observons que dans les minéraux porteurs de Zn, la variabilité du facteur β est petite comparée à d'autres systèmes isotopiques non traditionnelles comme le fer ou le magnésium. Cela s'explique par la masse relativement importante du zinc, l'existence d'un seul état d'oxydation et la faible variabilité de la nature des ligands du zinc (principalement le soufre et l'oxygène). Toutefois, la possibilité pour le Zn d'avoir des nombres de coordination multiples (4, 5 ou 6) grâce à sa structure électronique particulière avec une couche $3d$ remplie, permet d'observer une certaine variabilité du facteur β . Parmi les phases minérales explorées, l'amplitude de $\ln \beta$ est inférieure à 2‰ à 295 K. Nous montrons qu'une corrélation linéaire et positive existe entre le facteur β et la constante de force interatomique du zinc qui est une mesure de la force de la liaison Zn-ligand. Les constantes de forces sont à leurs tours contrôlées par les longueurs de liaisons Zn-premier voisin et la charge sur les atomes intervenant dans ces liaisons.

Article I : Zn isotope fractionation in Zn-bearing minerals

MANOJ DUCHER, MARC BLANCHARD, ETIENNE BALAN

Publié dans le journal *Chemical Geology*

DOI : 10.1016/j.chemgeo.2016.09.016

Abstract

Isotopic composition analysis contributes significantly to the investigation of the biogeochemical cycle of zinc with its economical, environmental and health implications. Interpretation of isotopic measurements is however hindered by the lack of a set of equilibrium isotopic fractionation factors between Zn-bearing minerals. In this study, equilibrium mass-dependent Zn isotope fractionation factors in Zn-bearing minerals are determined from first-principles calculations within the density functional theory (DFT) scheme. A wide range of minerals belonging to sulfide, carbonate, oxide, silicate, sulfate and arsenate mineral groups are modelled to account for the natural diversity of Zn crystal-chemical environment. Calculated reduced partition function ratios (β -factors) span a range smaller than 2‰ at 22 °C. All studied secondary minerals (adamite, gahnite, gunningite, hemimorphite, hydrozincite, zincite) but zinc carbonate (smithsonite) are isotopically heavier than zinc sulfide minerals (sphalerite and wurtzite) from which they could form through supergene processes. Zinc-aluminium spinel and zinc silicate are the isotopically heaviest minerals. The investigation of the crystal-chemical parameters at the origin of differences in isotopic properties shows an excellent linear correlation between $\ln \beta$ and Zn interatomic force constants. β -factors are also observed to increase when the Zn-first neighbour bond lengths decrease and charges on atoms involved in the bonding increase and vice versa. These findings are in line with the observation of heavy isotope enrichment in systems having the largest bond strength.

3.2 Introduction

Anthropic activities affect global Zn cycle and cause major environmental issues. Globally the anthropic Zn reservoir (4.9×10^5 Gg Zn) and flux are of the same order of magnitude as the natural ones (Rauch et Pacyna, 2009). About half of extracted Zn are discarded from anthropic reservoir to soils, which are the third largest reservoir of this element after Earth's mantle and crust (Rauch et Pacyna, 2009). Once in soils, Zn is either trapped or mobilised to other reservoirs like freshwater, oceans and atmosphere. Mechanisms such as Zn incorporation in minerals, precipitation, adsorption and dissolution control its mobility and would either attenuate or enhance Zn pollution. These processes are in turn controlled by environmental factors such as pH, the presence of bio-organisms and crystalline phases (clay minerals, transition element oxides and Zn-bearing minerals) that change the speciation of Zn. Moreover, Zn is a vital dietary element (Frassinetti et al., 2006). Its deficiency as well as its excess are known to be related to several health issues. Therefore, the knowledge of Zn speciation and so, its mobility and bioavailability, is of a great importance and is a major environmental challenge.

Speciation changes are known to induce isotopic fractionations. Thus, Zn isotope

fractionation imposes itself as a relevant physical process that can be used to address these questions, and analytical techniques paved the way for precise Zn isotope measurements (Maréchal, 1998). Zn displays five stable isotopes with atomic masses 64, 66, 67, 68, 70 and relative abundances of 48.6 %, 27.9 %, 4.1 %, 18.8 percent and 0.6 % respectively. Zn isotope compositions are usually expressed as $\delta^{66}\text{Zn}$ defined as the measured isotopic ratio in a sample with respect to JMC Lyon standard solution (Maréchal et al., 1999):

$$\delta^{66}\text{Zn} = \left[\frac{(^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn})_{\text{sample}}}{(^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn})_{\text{JMC Lyon}}} - 1 \right] \times 1000 \quad (3.1)$$

Several studies measured Zn isotope compositions in both synthetic and natural materials. In the latter, the lowest $\delta^{66}\text{Zn}$ value has been so far measured in lunar samples with $\delta^{66}\text{Zn} = -11.4\text{‰}$ (Kato et al., 2015) while the largest value has been found in primitive meteorites by Moynier et al. (2011a) with $\delta^{66}\text{Zn} = 7.35\text{‰}$. In comparison, $\delta^{66}\text{Zn}$ of terrestrial geological materials spread into a small range comprised between -0.80‰ and 2.5‰ (Pichat et al., 2003; Mason et al., 2005; Wilkinson et al., 2005; Toutain et al., 2008; Chen et al., 2009; Moynier et al., 2009a; Pons et al., 2011; Gagnevin et al., 2012; Pašava et al., 2014; Little et al., 2014; Zhao et al., 2014) and the average $\delta^{66}\text{Zn}$ of igneous rocks is $0.28 \pm 0.05\text{‰}$ (Maréchal, 1998; Cloquet et al., 2006; Herzog et al., 2009; Paniello et al., 2012; Chen et al., 2013). Zn isotope composition have been widely used to trace environmental processes, to study spatial extension of metal pollution and to identify some attenuation mechanisms. As mining and smelting activities contribute to a large extent in Zn pollution, a number of works have measured isotopic compositions in regions impacted by industrial activities (Borrok et al., 2008, 2009; Balistrieri et al., 2008; Mattielli et al., 2009; Juillot et al., 2011; Yin et al., 2015). Other experimental studies investigated some of the mechanisms that potentially fractionate Zn isotopes. Biotic processes involving uptake of Zn by living-organisms (plant, diatoms) have been shown to induce isotopic fractionation. Gélabert et al. (2006) and John et al. (2007) have observed that marine diatoms surface is preferentially enriched in heavy isotopes ($\Delta^{66}\text{Zn}_{\text{surface-solution}} = 0.3 \pm 0.1\text{‰}$ where $\Delta^{66}\text{Zn}_{\text{surface-solution}} = \delta^{66}\text{Zn}_{\text{surface}} - \delta^{66}\text{Zn}_{\text{solution}}$) while cell-internalised Zn is lighter ($\Delta^{66}\text{Zn}_{\text{cell-solution}} = -0.2$ to -0.8‰). In plants, Weiss et al. (2005, 2007), Viers et al. (2007), Moynier et al. (2009b) and Aucour et al. (2011) have found roots to be enriched in heavy isotopes with respect to leaves and shoots. Studies by Pokrovsky et al. (2005), Balistrieri et al. (2008), Juillot et al. (2008), Bryan et al. (2015) and Veeramani et al. (2015) investigated isotopic fractionation induced by adsorption on oxides and hydroxides and have reported a preferential sorption of heavy isotopes on minerals surface. Guinoiseau et al. (2016) measured enrichment in heavy isotopes at phyllosilicates surface with $\Delta^{66}\text{Zn}_{\text{adsorbed-solution}}$ ranging from 0.11‰ at low pH and low ionic strength to 0.49‰ at high pH and high ionic strength. The knowledge of equilibrium fractionation factors are necessary to investigate the underlying processes leading

to natural variations of Zn isotope composition. In a theoretical DFT-based study, Fujii et al. (2012) explained through the calculation of equilibrium fractionation factors, the preferential heavy Zn isotopes enrichment in roots and lighter ones in leaves of plants. The differences in complexation environment of Zn in phosphates that are found in roots, and malates and citrates present in leaves, are likely to be at the origin of the observed isotopic fractionation. Other studies of Fujii et al. (2010), Fujii et al. (2011), Black et al. (2011) and Fujii et al. (2014) based on Zn molecular clusters, have provided equilibrium fractionation factors for Zn in various aqueous solutions.

In minerals, equilibrium isotopic fractionation factors of Zn remain unknown. The knowledge of these factors are essential for instance, to understand isotopic composition modifications induced by post-depositional fractionation processes in contaminated soils (Mason et al., 2005; Weiss et al., 2007; Juillot et al., 2011). In order to provide a consistent set of equilibrium mass-dependent isotopic fractionation factors, a selection of Zn-bearing minerals from various mineral groups, covering a large range of Zn crystallographic environments, are studied from first-principles within density functional theory (DFT). Starting from Zn primary ore (sphalerite ZnS) the oxidation and alteration products (secondary minerals) are mainly formed through supergene processes. Several crystalline phases containing Zn have been identified in contaminated soils. Commonly observed minerals include zinc carbonate minerals (smithsonite ZnCO_3 and hydrozincite $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$) and zinc silicate minerals like hemimorphite ($\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) (Boni et al., 2005; Balassone et al., 2008; Jacquat et al., 2008, 2009). In acid mine drainage systems and smelter-impacted soils, zinc-iron and zinc-aluminium spinels namely franklinite (ZnFe_2O_4) and gahnite (ZnAl_2O_4) are found as well as the zinc oxide zincite (ZnO) (Kucha et al., 1996; Hochella et al., 1999; Sobanska, 1999; Juillot et al., 2003; Jacquat et al., 2009; Juillot et al., 2011). Steger et Desjardins (1980) show that oxidation of sphalerite could result in the formation of hydrated zinc sulfate, which could be gunninite ($\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) (Jambor et Boyle, 1962). Rarely occurring zinc arsenate (adamite $\text{Zn}_2\text{AsO}_4(\text{OH})$) can also be found. In all these minerals, Zn displays one oxidation state (+2) but is found in various crystallographic environments and with a coordination number ranging from 4 to 6. The calculation of equilibrium isotopic fractionation factors allows to identify some of the crystal-chemical parameters controlling these isotopic properties and provide a theoretical basis for the interpretation of isotopic measurements.

3.3 Methods

3.3.1 Equilibrium isotopic fractionation factors

The equilibrium isotopic fractionation factor $\alpha(a, b, Y)$ between two phases a and b of an element Y is defined as the ratio of isotope ratios. Equivalently, it can also be written

as the ratio of the reduced partition function ratios:

$$\alpha(a, b, Y) = \frac{\beta(a, Y)}{\beta(b, Y)} \quad (3.2)$$

where $\beta(a, Y)$ is the reduced partition function ratio between phase a and a perfect gas of atoms Y (Bigeleisen et Mayer, 1947). In solids, equilibrium mass-dependent isotopic fractionation mainly arises from the vibrational motions of atoms. As described thoroughly by Blanchard et al. (2017), the reduced partition function ratio, also called "β-factor", can be determined by computing vibrational frequencies using a harmonic approach (Bigeleisen et Mayer, 1947):

$$\beta(a, Y) = \left[\prod_{i=1}^{3N_{\text{at}}} \prod_{\{\mathbf{q}\}} \frac{\nu_{\mathbf{q},i}}{\nu'_{\mathbf{q},i}} \frac{\exp(-h\nu_{\mathbf{q},i}/2k_{\text{B}}T)}{1 - \exp(-h\nu_{\mathbf{q},i}/k_{\text{B}}T)} \frac{1 - \exp(-h\nu'_{\mathbf{q},i}/k_{\text{B}}T)}{\exp(-h\nu'_{\mathbf{q},i}/2k_{\text{B}}T)} \right]^{1/(NqN)} \quad (3.3)$$

where $\nu'_{\mathbf{q},i}$ and $\nu_{\mathbf{q},i}$ are the vibrational frequencies with wavevector \mathbf{q} and branch index $i = 1, 3N_{\text{at}}$ in two isotopologues. N_{at} is the number of atoms in the crystal unit-cell with N sites for the Y atoms. T is the temperature, h the Planck constant and k_{B} the Boltzmann constant. The second product is performed on a sufficiently large grid of N_q q -vectors in the Brillouin zone. For phonon calculations at Γ (centre of Brillouin zone), the three translational modes with $\nu_{\mathbf{0},i} = 0$ are not considered. Eq. 3.3 takes into account the "rule of the high-temperature product" also called "Redlich-Teller rule" (Bigeleisen et Mayer, 1947; Urey, 1947), which accounts for the fact that there should be no isotopic fractionation at the high-temperature limit.

In some cases, the determination of the whole vibrational spectrum is prevented by the large number of atoms (electrons) in the unit-cell. In such cases, the calculation along three orthogonal directions, of the harmonic restoring force constants F_i that tend to pull back the studied atom in its equilibrium position allows computing an approximate β-factor (Bigeleisen et Mayer, 1947):

$$\beta \simeq 1 + \sum_{i=1}^{3N_{\text{at}}} \frac{u_i'^2 - u_i^2}{24} = 1 + \frac{\Delta m}{m' m} \frac{\hbar^2}{24k_{\text{B}}^2 T^2} \sum_{i=1}^3 F_i \quad (3.4)$$

where u_i is the ratio $h\nu_i/k_{\text{B}}T$. Eq. 3.4 can be used in replacement of the full frequency calculation only if the ratio $h\nu/k_{\text{B}}T$ is small ($\lesssim 2$). This approximation has been used in several studies investigating isotopic fractionation (Moynier et al., 2011b; Kowalski et Jahn, 2011; Kowalski et al., 2013).

3.3.2 Modelling approach

In order to compute the reduced partition function ratios in the harmonic approximation according to Eq. 3.3, the complete vibrational spectrum is required for each mineral.

Starting from experimentally determined structural models, the atomic positions and lattice parameters are relaxed within the DFT scheme as implemented in the Quantum ESPRESSO suite of codes based on plane-waves and pseudopotentials (Giannozzi et al., 2009). For each mineral, the dynamical matrix is calculated within density functional perturbation theory (DFPT or linear response theory) and then diagonalised for two different Zn atomic masses (64 and 66) in order to obtain the vibrational frequencies of the two isotopologues. For franklinite, the complete *ab initio* vibrational spectrum is not calculated due to the large number of atoms in the unit-cell and Eq 3.4 is used instead. The force constants required in this approach, can be obtained within the DFPT scheme where all inequivalent Zn atoms are displaced one after the other.

All calculations are performed with the Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) parametrised generalised gradient approximation (GGA) functional (Perdew et al., 1996). Ultrasoft pseudopotentials from the GBRV library (Garrity et al., 2014) are used. The cut-off energies for wave-functions (80 Ry) and charge-density (720 Ry) are determined such as the total energies are converged within 1 mRy/atom. A regular grid in k -space according to Monkhorst et Pack (1976) scheme is used for Brillouin zone sampling. The size of the converged k -points grid for each mineral is indicated in Table 8.1 as well as the size of the q -points grid used for the calculation of the vibrational properties. For franklinite, calculations are spin-polarised to take into account the magnetic ordering. β -factor convergence with respect to q -points grid size has been tested for each mineral. Between the two most denser grids, the number of q -points is typically doubled and a difference of $\ln \beta$ of less than 0.1‰ is targeted. Structural relaxation is done until the residual forces on atoms are less than 10^{-4} Ry/au and total energy difference between two consecutive SCF steps is less than 10^{-4} Ry.

3.4 Results

Calculated lattice parameters from DFT relaxed structures of the studied minerals compare well with their experimental counterparts. They are generally overestimated by around 1-2 %, which is the usual trend with GGA PBE functional (Table 8.1). Only gunningite with its complex structure containing hydrogen bonds, displays a slightly larger distortion of the unit-cell with respect to the experimental values of Wildner et Giester (1991).

A good agreement is observed between calculated frequencies and experimental ones (Figure 3.1 and Table S1 of Supplementary Information) with a general underestimation of $\sim 4\%$, commonly observed with GGA PBE functional (Méheut et al., 2009; Méheut et Schauble, 2014; Balan et al., 2014; He et al., 2014) related to the overestimation of the lattice parameters as shown by Favot et Dal Corso (1999). Equilibrium isotopic fractionation factors calculation is based on the knowledge of vibrational frequencies. Several studies

Table 3.1: Modelling parameters, calculated and experimental lattice parameters of the investigated minerals (in Å). (c), (h), (m) and (o) stand for cubic, hexagonal, monoclinic and orthorhombic crystal systems, respectively.

	structural formula	sym	k -points grid	q -points grid	This study	Exp.	Other theoretical studies
Sphalerite	ZnS	(c)	3x3x3	5x5x5	$a = 5.444$	5.411 ^a	5.449 ^b
Wurtzite 2H	ZnS	(h)	4x4x3	4x4x3	$a = 3.842$ $c = 6.303$	3.823 ^c 6.261	3.755 ^c 6.168
Wurtzite 4H	ZnS	(h)	4x4x2	3x3x3	$a = 3.844$ $c = 12.59$	3.828 ^d 12.52	
Adamite	Zn ₂ AsO ₄ (OH)	(o)	2x2x2	2x2x2	$a = 8.491$ $b = 8.654$ $c = 6.160$	8.306 ^e 8.524 6.043	
Franklinite	ZnFe ₂ O ₄	(c)	1x1x1	1x1x1	$a = 8.505$	8.431 ^f	8.453 ^g
Gahnite	ZnAl ₂ O ₄	(c)	1x1x1	1x1x1	$a = 8.183$	8.081 ^h	8.231 ⁱ
Gunningite	ZnSO ₄ ·H ₂ O	(m)	2x2x2	2x2x2	$a = 6.824$ $b = 7.923$ $c = 7.776$	6.925 ^j 7.591 7.635	
Hemimorphite	Zn ₄ Si ₂ O ₇ (OH) ₂ ·H ₂ O	(o)	3x3x3	2x2x3	$\beta = 117.3^\circ$ $a = 8.486$ $b = 10.80$ $c = 5.255$	118.2 ^o 8.367 ^k 10.73 5.115	
Hydrozincite	Zn ₅ (CO ₃) ₂ (OH) ₆	(m)	1x2x2	2x2x2	$a = 13.73$ $b = 6.412$ $c = 5.456$	13.62 ^l 6.30 5.42	
Smithsonite	ZnCO ₃	(h)	2x2x1	2x2x2	$\beta = 95.43^\circ$ $a = 4.714$ $c = 15.28$	95.83 ^o 4.653 ^m 15.03	4.72 ⁿ 15.22
Zincite	ZnO	(h)	3x3x2	5x5x5	$a = 3.278$ $c = 5.307$	3.250 ^o 5.207	3.198 ^d 5.167

- a.* Skinner (1961)
b. Blanchard et al. (2009)
c. Bachmann et al. (2012)
d. Chao et Gault (1998)
e. Hill (1976)
f. Braestrup et al. (2008)
g. Andersson et Stanek (2013)
h. Mitchell et al. (1996)
i. Yousaf et al. (2012)
j. Wildner et Giester (1991)
k. Libowitzky et Rossman (1997)
l. Ghose (1964)
m. Graf (1961)
n. Bouibes et al. (2013)
o. Kisi et Elcombe (1989)

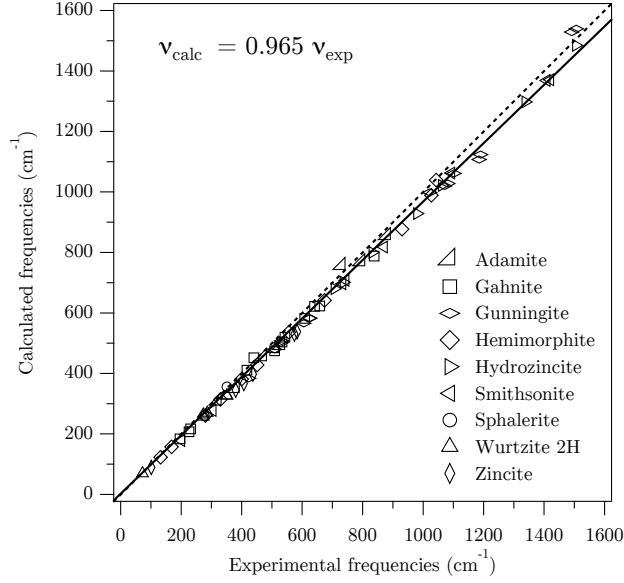


Figure 3.1: Calculated versus measured infrared and Raman frequencies of Zn-bearing minerals. Experimental frequencies of sphalerite, wurtzite 2H are from Brafman et Mitra (1968) and those of adamite, gahnite, gunningite, hydrozincite, smithsonite and zincite have been measured by Hill (1976), Chopelas et Hofmeister (1991), Rudolph et al. (1999), Frost et al. (2008a); Hales et Frost (2007), Frost et al. (2008a,b) and Damen et al. (1966) respectively. The dashed line corresponds to the 1:1 correlation. The solid line is the best linear fit through the origin in the 0-1600 cm^{-1} range.

rescaled the calculated harmonic frequencies to match the experimental ones (Schauble et al., 2006; Blanchard et al., 2009; Schauble, 2011; Widanagamage et al., 2014). This approach allows to obtain a better agreement between calculated and experimental frequencies, however, it may be hampered by either the lack of experimental vibrational spectra or an uncertain assignment of calculated and experimental vibrational modes. In those cases, the same scaling factor could be applied for all the studied systems but the calculated frequencies must have comparable deviations with respect to their experimental counterparts. Furthermore, Eq 3.3, which allows calculating the reduced partition function ratios, is only valid in the harmonic approximation. For these reasons, in our previous studies, we used the raw theoretical harmonic frequencies without any scaling (Méheut et al., 2007, 2009; Blanchard et al., 2010; Méheut et Schauble, 2014). In this study, we adopt the same approach by using unscaled vibrational frequencies.

Temperature dependence of the reduced partition function ratios of Zn-bearing minerals are shown in figure 3.2 and parameters of empirical polynomial fits are given in Table 3.2. A quasi linear relation is observed between $\ln \beta$ and $1/T^2$. At 22 °C, the whole set of $\ln \beta$ $^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn}$ values are within a range of 2‰. β -factor of Zn-bearing minerals are calculated according to Eq 3.3 for all minerals except franklinite for which the full frequency calculation is not done due to the large number of electrons in the unit-cell. From the force constant based approximate β -factor calculation for this mineral, the full

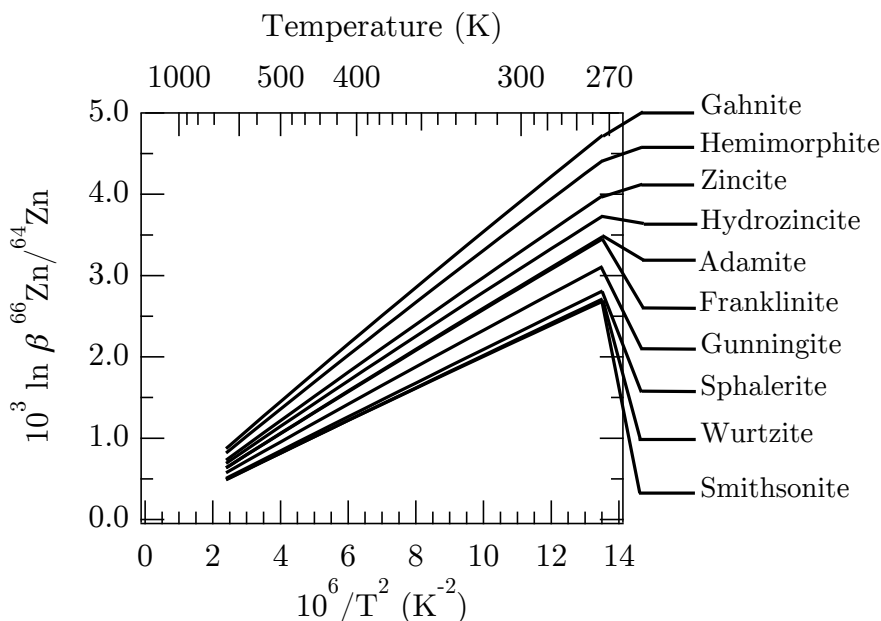


Figure 3.2: Temperature dependence of Zn β -factors for Zn-bearing minerals.

frequency calculation β -factor is expected to be similar to hydrozincite Zn2 site β -factor for reasons explained in section 3.5.1. In figure 3.2, the corrected franklinite β -factor is shown. Zinc carbonate mineral (smithsonite), zinc ore mineral sphalerite and its high-pressure polymorph (wurtzite), are amongst those having the lowest β -factors. All studied minerals except wurtzite and smithsonite are isotopically enriched in ^{66}Zn with respect to sphalerite. The highest values of β -factors can be found in the zinc-aluminium spinel (gahnite) and the zinc silicate (hemimorphite) where Zn atoms are four-fold coordinated with O atoms. In the ferric counterpart of gahnite (franklinite), values of $\ln \beta$ are lower by 1.1‰ at 22°C. This value is even lower than that calculated for hydrozincite, which has three inequivalent Zn sites (1 tetra-coordinated and 2 hexa-coordinated sites). In both zincite and franklinite, Zn atoms are tetrahedrally coordinated to O atoms.

3.5 Discussion

3.5.1 Crystal-chemical parameters controlling Zn isotope fractionation in minerals

Parameters controlling Zn isotope fractionation between minerals (Figure 3.2) are discussed here. General rules governing isotopic fractionation predict that stiff bonds will tend to concentrate heavy isotopes (Schauble, 2004). The stiffness of the interatomic bonds can be evaluated by the interatomic force constants. The dependence of β -factors over Zn in-

Table 3.2: Polynomial fits of type $ax^2 + bx$ of $10^3 \ln \beta$, with $x = 10^6/T^2$ (T in K) for $^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn}$ isotope ratio. Zn1, Zn2, Zn3 stand for each inequivalent Zn crystallographic site, when applicable.

	a (K^4)	b (K^2)
Adamite	-8.49×10^{-4}	0.2687
Zn1	-8.73×10^{-4}	0.2574
Zn2	-8.24×10^{-4}	0.2801
Franklinite	-9.37×10^{-4}	0.2679
Gahnite	-1.39×10^{-3}	0.3683
Gunningite	-8.87×10^{-4}	0.2420
Hemimorphite	-1.41×10^{-3}	0.3455
Hydrozincite	-1.12×10^{-3}	0.2911
Zn1	-7.71×10^{-4}	0.2525
Zn2	-9.37×10^{-4}	0.2679
Zn3	-1.48×10^{-3}	0.3336
Smithsonite	-6.49×10^{-4}	0.2073
Sphalerite	-3.82×10^{-4}	0.2132
Wurtzite ¹	-3.73×10^{-4}	0.2058
Zincite	-9.92×10^{-4}	0.3081

teratomic force constant F is illustrated by the approximate Eq 3.4. As the second term on the right hand side of Eq 3.4 is very small and vanishes when the temperature increases, $\ln \beta$ is proportional to F , with F being the sum of interatomic force constants along three orthogonal directions ($F = \sum_{i=1}^3 F_i$). In figure 3.3, $\ln \beta$ $^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn}$ at 22°C are plotted as a function of F for all inequivalent Zn crystallographic site in the studied minerals (solid line). $\ln \beta$ increases proportionally with interatomic force constant with an excellent linear correlation between them (Pearson’s $r = 0.999$). This relationship reflects the strong dependence of isotopic fractionation with interatomic force constants and thus, the bond strength. In figure 3.3, $\ln \beta$ calculated using Eq 3.4 are also shown in order to compare the full frequency calculation to the approximate one (dashed line). In this study, the approximation systematically overestimates β -factors with respect to the full calculation with an average value of $\ln \beta$ difference between the two methods of 0.12‰ and a standard deviation of 0.07‰ at 22°C. At small F values, the force constant derived $\ln \beta$ is very close to the $\ln \beta$ derived from full frequency calculation while it deviates at high F . Small values of F correspond to long bonds and vice-versa. β -factor calculation using Eq 3.4 is valid only when $h\nu$ is small with respect to $k_{\text{B}}T$. For a given temperature, larger bond lengths lead to smaller vibrational frequencies and the approximation holds while shorter bond lengths result in larger vibrational frequencies giving rise to the observed deviation. In franklinite, due to the presence of iron atoms and the large number of electrons, the β -factor is calculated according to Eq 3.4, based on the Zn interatomic force constants. Zn site in this mineral has a similar interatomic force constant as hydrozincite Zn2 (Figure 3.3) and thus, the full frequency calculation is expected to give also a $\ln \beta$ similar to hydrozincite Zn2 (2.95‰ at 22°C).

Some studies (Young et al., 2009, 2015; Macris et al., 2015) have suggested that interatomic force constants derived from empirical interionic potential such as Born-Mayer or

Born-Landé potentials could be used to estimate equilibrium fractionation factors and understand crystal-chemical parameters controlling isotopic fractionation. These analytical expressions of F show that the bond strength is mainly controlled by the charge of the two atoms involved in the bonding and the distance between them. In order to evaluate the impact of bond lengths on Zn isotope fractionation, $\ln \beta^{66\text{Zn}/64\text{Zn}}$ at 22°C are reported as a function of average Zn-O bond lengths in figure 3.4. The relation between fractionation factors and bond lengths were investigated by Schauble (2011) for Mg isotopes, by Kowalski et al. (2011); Kowalski et al. (2013) for Li and B isotopes and by Méheut et al. (2014) for Si isotope fractionation. An increase in fractionation factors is generally observed with the decrease of bond lengths. In line with these observations, figures 3.3 and 3.4 show that gahnite, hemimorphite and zincite are amongst the minerals having the largest β -factors and interatomic force constants, smallest bond lengths and are also those where Zn is tetrahedrally coordinated. Apart from sphalerite and wurtzite, smithsonite and gunningite have the lowest β -factors, interatomic force constants, largest bond lengths. In these minerals, Zn is found in octahedral sites. In between these two groups of minerals, there are adamite in which Zn has two coordination numbers (5 and 6), franklinite in which Zn sites have tetrahedral symmetry and hydrozincite in which Zn is found in both tetrahedral and octahedral sites. Overall, a general decrease of $\ln \beta^{66\text{Zn}/64\text{Zn}}$ when the bond length and coordination number increase can be seen, which is in agreement with the general rule of short bonds concentrating heavy isotopes (Schauble, 2004). However, unlike the correlation between $\ln \beta$ and F , there is not such a clear relationship between $\ln \beta$ and average bond lengths.

For Zn sulfide minerals, $\ln \beta$ and F are correlated in the same way as for the all other minerals. Sphalerite and wurtzite with average Zn-S bond lengths of 2.36 Å are out of the general trend of figure 3.4 because of differing chemical properties of Zn-S bond with respect to Zn-O bond. These two minerals display very close β -factor values with a $\ln \beta$ difference of 0.08‰ at 22°C, which is in agreement with the "very small fractionation" found by Schauble (2003). The same study reported a calculated value of $\ln \beta^{68\text{Zn}/66\text{Zn}}$ in zincite larger by $\sim 1\%$ with respect to sphalerite at room temperature, which is consistent with our calculations where zincite is found 0.95‰ heavier than sphalerite at 22°C for these isotopes.

Smithsonite, where Zn atoms are octahedrally coordinated, has a β -factor value lower than sphalerite by 0.1‰ meaning that at equilibrium, it would be slightly enriched in light Zn isotopes with respect to coexisting sphalerite. In the meanwhile, zinc hydroxycarbonate hydrozincite, which belongs to the same mineral group as smithsonite, displays a $\ln \beta$ of 3.20‰ that is 0.90‰ larger than smithsonite and consistently, its average Zn-O bond strength is larger than in smithsonite by 0.6 Ry/Å² and average Zn-O bond length is smaller by 0.06 Å. An in-depth examination of site specific β -factors and bond lengths (Figure 3.4) shows that Zn in smithsonite has a smaller β -factor than Zn sitting in Zn1 and

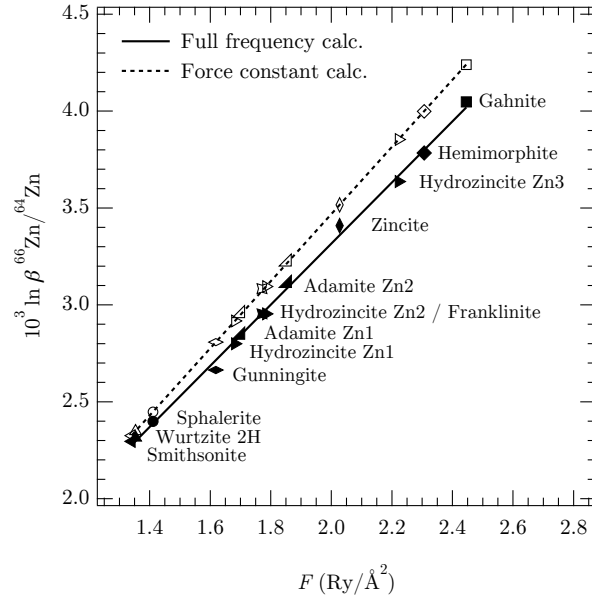


Figure 3.3: $\ln \beta^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn}$ at 22°C as a function of ab initio interatomic force constants for each site in the studied minerals. Closed and open symbols refer to β -factors calculated according to Eq 3.3 and Eq 3.4 respectively. Solid and dashed lines are the corresponding linear fits: $10^3 \ln \beta^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn} = 1.5767 F + 0.1640$ for the full frequency calculation and $10^3 \ln \beta^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn} = 1.7314 F + 0.0067$ for the force constant based calculations. The full frequency calculation is not performed for franklinite. However, as hydrozincite Zn2 and franklinite display similar force constants, franklinite will have similar $\ln \beta$ as hydrozincite Zn2 if the full frequency calculation was done.

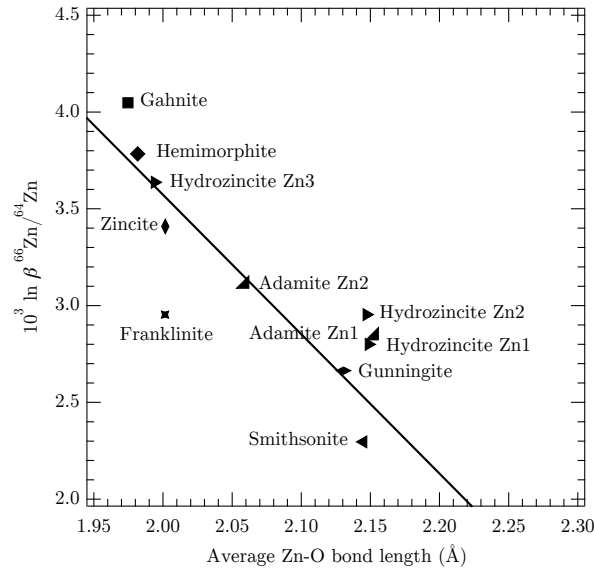


Figure 3.4: β -factors at 22°C as a function of average Zn-O bond lengths for each Zn site or mineral. Solid black line is a guideline emphasizing the decrease of $\ln \beta$ with the increase of bond lengths.

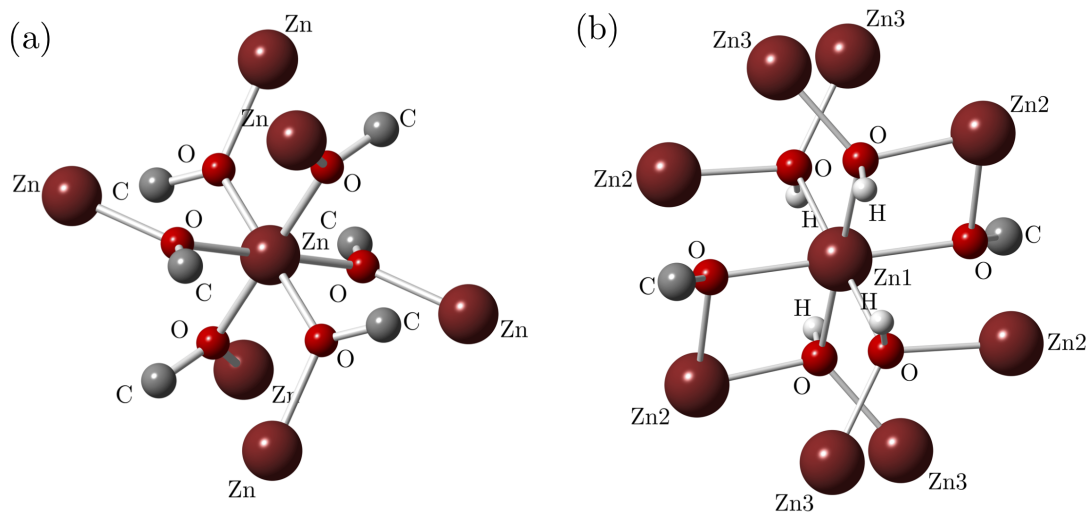


Figure 3.5: Ball and stick representation of octahedrally coordinated Zn environments in (a) smithsonite and (b) hydrozincite.

Zn2 octahedral symmetry sites in hydrozincite by 0.50‰ and 0.65‰ respectively, even if Zn-O bond lengths are comparable. The investigation of the first-coordination shell of Zn atoms points out electronic differences in the bonding environment, which in turn explain contrasting isotopic properties between Zn site in smithsonite and Zn1 and Zn2 sites in hydrozincite. As shown in figure 3.5, in smithsonite, all the six first-neighbours of a Zn atom are O atoms, while around Zn in Zn1 and Zn2 sites in hydrozincite there are four hydroxyl groups amongst the six first-neighbours. In the polar covalent O-H bond, O atom gains a partial negative charge due to charge transfer from less electronegative H atom. Such an effect is absent in smithsonite and present in hydrozincite. In order to support this observation, we performed Löwdin charge calculation. The average charge on O atoms bonded to Zn is 2.4% smaller in smithsonite than in hydrozincite (for Zn1 and Zn2 sites). Thus, Zn-first neighbour bonds are weaker in smithsonite than in hydrozincite resulting in lower interatomic force constants and lower β -factors in smithsonite with respect to hydrozincite.

In adamite, Zn2 site has a trigonal bipyramidal symmetry formed by four O atoms and one OH group. As a result of this bonding environment, $\ln \beta$ is equal to 3.11‰ that is an intermediate value between minerals where Zn is tetrahedrally and octahedrally coordinated. The other site (Zn1) has an octahedral symmetry, with a corresponding $\ln \beta$ of 2.84‰ that is comparable to values calculated for Zn1 and Zn2 sites in hydrozincite.

In the modelling of franklinite, the normal spinel structure is considered, which is both the experimental and DFT ground-state structure (Braestrup et al., 2008; Andersson et Stanek, 2013). Zn atoms occupy the tetrahedral and Fe atoms the octahedral sites. In figure 3.3, franklinite appears to have lower values of F and $\ln \beta$ than expected for a mineral in which Zn is tetrahedrally coordinated. In figure 3.4, franklinite does not appear

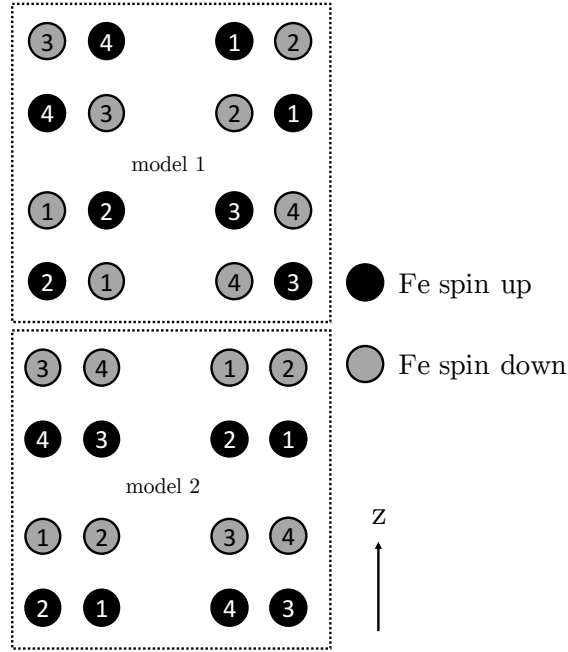


Figure 3.6: Models of magnetic ordering used in this study for franklinite. Positions of Fe atoms are projected on the (100) plane and the numbers denote the relative distance from the plane to the position of unprojected Fe atoms. β -factors presented in Figs. 3.2, 3.3 and 3.4 are calculated assuming spin model 1.

to be in the general trend. Franklinite β -factor is below the calculated value for zincite (Figures 3.2, 3.3 and 3.4), although bond lengths and local environment around Zn atoms in both minerals are very similar, with Zn being coordinated to four O atoms. Results shown in figures 3.2, 3.3 and 3.4 for franklinite assumes a spin ordering as in model 1 shown in figure 3.6 but the antiferromagnetic ground-state can be obtained through various spin orderings (Cheng, 2008). The effect of magnetic ordering on β -factor is investigated by considering a second model (model 2) as shown in figure 3.6. Both models are found to give a similar lattice parameter and similar Zn-O bond lengths. Model 1 is however lower in energy by 230 meV with respect to model 2 and has a bandgap of 0.3 eV while in the latter, it is 0.1 eV. Between these two models, a negligible change in $\ln \beta$ of less than 0.001‰ is observed. Consequently, franklinite β -factor remains doubtlessly lower than the zincite one, meaning that at equilibrium franklinite will be isotopically lighter than zincite. The first neighbour oxygen shells around Zn are identical in both minerals while the nature of the second neighbours is different, i.e. second neighbours are Fe atoms in franklinite and Zn atoms in zincite. In order to investigate the effect of second neighbours on the β -factor, a new model is made from relaxed franklinite, where all Fe atoms are replaced by Al atoms. The resulting fictitious mineral is chemically identical to gahnite (ZnAl_2O_4) but structurally similar to franklinite. Then, without any relaxation, the restoring force constants acting on Zn are calculated through DFPT and β -factor is computed using

Eq 3.4. At 22°C, $\ln \beta$ has now increased from 2.95‰ to 3.64‰ that is closer to the expected value for tetrahedrally coordinated Zn. The total charge on O atoms is calculated to be 3.8% lower in franklinite than in the fictitious mineral. The calculated total charge difference is the consequence of a charge transfer from O to Fe atoms that disappears when Al for Fe substitutions are made. In the optimised gahnite, Zn-O bonds are the shortest and the average charge on O atoms is the highest amongst all investigated minerals. As a consequence, gahnite has the largest β -factor. Therefore Zn isotope fractionation in spinel minerals cannot be considered as a purely local property but is also a function of the medium-range environment of Zn.

3.5.2 Comparison between theoretical and experimental fractionation

Only very few works exist in which Zn isotope fractionation has been measured in controlled experiments involving Zn-bearing minerals. Veeramani et al. (2015) studied Zn isotope fractionation between aqueous solutions and minerals such as sphalerite, hydrozincite and hopeite, which is a Zn phosphate. Sphalerite and hydrozincite were precipitated from ZnSO₄ and ZnCl₂ solutions respectively, to which Na₂S₂ and NaHCO₃ with varying concentration, were added in batch experiments, respectively. According to a Rayleigh fractionation model, sphalerite and hydrozincite were found to be isotopically lighter and heavier than initial solutions at room temperature, with $\varepsilon = -0.30\text{‰}$ and $\varepsilon = +0.18\text{‰}$ respectively. ε is defined as:

$$\varepsilon = \left(\frac{R_{\text{product}}}{R_{\text{reactant}}} - 1 \right) \times 1000 \quad (3.5)$$

where R is the isotopic ratio. A quantitative comparison of mineral-solution Zn isotope fractionation between experimental and theoretical studies requires several fulfilments: 1) a precise knowledge of Zn speciation in precipitated and dissolved phases, 2) the isotopic analysis of all reaction products, 3) and a reliable and consistent modelling of isotopic properties of both the solid and dissolved phases. In those experiments, the evolution of Zn speciation in the two different solutions is unknown and is required to deduce the relative enrichment between the two minerals. Indeed, during sphalerite precipitation, the pH varies from 3.87 to 11.45, which would likely modify the speciation of aqueous Zn. For the initial ZnSO₄ solution, a geochemical calculation at 22°C, pH 4 and in equilibrium with atmospheric CO₂ using PHREEQC (Parkhurst et Appelo, 1999) and WATEQ4F database (Ball et Nordstrom, 1991) indicates 70 mol% and 29 mol% of Zn in Zn_(aq)²⁺ and ZnSO_{4(aq)} forms respectively. The calculation for the initial ZnCl₂ solution results in almost 98 mol% of Zn in Zn_(aq)²⁺. Zn_(aq)²⁺ is commonly believed to be present as a hexaaquo complex (Zn(H₂O)₆²⁺). ZnSO_{4(aq)} has been modelled by Black et al. (2011) as both inner and outer-sphere complexes and associated β -factors have been calculated. Rudolph et al. (1999) through Raman spectra measurements have shown that at low tempera-

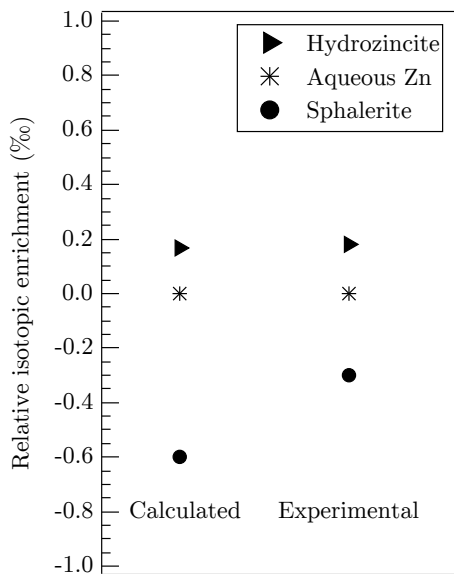


Figure 3.7: Relative isotopic enrichment of minerals relative to aqueous Zn at 22°C. Aqueous Zn is modelled as $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ complex. Calculated values are compared with experimental ones from Veeramani et al. (2015) study.

ture and low ZnSO_4 concentrations ($0.034 \text{ mol kg}^{-1}$) the formation of a 1:1 contact ion pair ($\text{Zn}^{2+}\text{OSO}_3^{2-}$) is unlikely. Furthermore, in experiments, the outer-sphere complex is undistinguishable in vibrational spectroscopy investigations from the bulk phase sulfate (Rudolph et al., 1999). As a consequence of these observations, we assume that the fractionation measured in Veeramani et al. (2015) experiments could be roughly approximated to represent isotopic fractionation between minerals and $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ complex. The value $\varepsilon = -0.30\text{‰}$ (respectively $\varepsilon = +0.18\text{‰}$) would represent thus an average fractionation factor between sphalerite (respectively hydrozincite) and Zn hexaaquo complex.

In order to calculate the β -factor of $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ complex using the same numerical methods as those used for Zn-bearing minerals, a large cubic cell of 20 \AA size is made and Martyna-Tuckerman correction (Martyna et Tuckerman, 1999) is enabled to avoid interaction of the charged Zn aqueous complex with its periodic images. Zn-O bond lengths and vibrational frequencies of this complex are given in Table S2 and S3 of Supplementary Information. $\ln \beta \text{ } ^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn}$ at 22°C for $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ is calculated to be 3.03‰ . This value calculated with plane-wave basis set is in good agreement with Black et al. (2011) value of 3.11‰ , which is calculated with B3LYP functionals and the largest localised basis set of the study (*aug-cc-pVDZ*) at 22°C. Sphalerite and hydrozincite $\ln \beta \text{ } ^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn}$ values at 22°C are 2.40‰ and 3.19‰ . Thus, equilibrium fractionation factors predict sphalerite and hydrozincite to be enriched in light and heavy isotopes with respect to aqueous Zn, respectively (Figure 3.7). $\ln \beta$ differences between mineral and solution, which are -0.63‰ for

sphalerite-solution and $+0.17\text{‰}$ for hydrozincite-solution, are consistent with the experimental values, which are -0.3‰ and $+0.18\text{‰}$ respectively. It should be noted that with increasing NaHCO_3 concentration in ZnCl_2 solution during hydrozincite precipitation, the formation of Zn carbonate complexes could be expected. These complexes display β -factor values higher than Zn hexaaquo complex one according to Fujii et al. (2014). As a consequence, including such complexes in Zn speciation modelling in hydrozincite precipitation experiment would result in the mineral being either less enriched in heavy isotopes than experimentally measured or even, lighter than the solution, which would be in contradiction with the experiment. In the same way, the addition of Na_2S_2 in ZnSO_4 solution during sphalerite precipitation would lead to the formation of Zn hydrogenosulfides complexes. These complexes display β -factors lower than Zn hexaaquo complex one. The consideration of these complexes in solution would result in a lower aqueous Zn β -factor value than 3.03‰ calculated for Zn hexaaquo complex. In β difference between sphalerite and solution could then decrease and potentially tend towards the experimental value of $\varepsilon = -0.3\text{‰}$ (Figure 3.7).

3.5.3 Geochemical implications for natural samples

Amongst the minerals studied here, some are more relevant than others in environmental geochemistry. Sphalerite isotope composition in natural samples has been extensively measured as it is the primary ore mineral (Maréchal, 1998; Maréchal et al., 1999; Mason et al., 2005; Wilkinson et al., 2005). Maréchal (1998) studied also isotopic composition of Zn in secondary minerals such as the carbonate minerals smithsonite and hydrozincite that could form through supergene alteration of sphalerite. Four smithsonite samples from Laurion (Greece), Wiesloch (Germany), Gabilan (Spain) and Raibl (Italy) were measured by Maréchal (1998). In these locations, smithsonite $\delta^{66}\text{Zn}$ are 0.16‰ , 0.33‰ , -0.06‰ and 0.69‰ respectively, while sphalerite $\delta^{66}\text{Zn}$ are 0.02‰ , 0.57‰ , 0.00‰ and 0.44‰ respectively. Average smithsonite and sphalerite $\delta^{66}\text{Zn}$ are $0.3 \pm 0.3\text{‰}$ and $0.1 \pm 0.2\text{‰}$ respectively. In view of these values, Zn isotope fractionation between the two minerals are not notably different. In the study of Maréchal (1998), one sample of hydrozincite from Riedbodeneck (Germany) is also found to be isotopically identical to a sphalerite sample from the same location. Assuming that Zn carbonates are formed by supergene alteration of sphalerite in these locations, the significant theoretical fractionation between $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ complex and Zn carbonates could suggest that Zn is quantitatively reincorporated in precipitating secondary carbonates. The precipitation of Zn carbonate in low temperature environment is attested by, e.g., Jacquat et al. (2008), who have found hydrozincite in heavily Zn polluted carbonated soils. The study of Pašava et al. (2014) investigated zinc isotope composition in minerals at La Florida mine (Basque Cantabrian Basin, Spain), where very intense supergene alteration leads to the formation of hydrozincite, smithsonite and hemimorphite. Six sphalerite and two hydrozincite samples are measured and average $\delta^{66}\text{Zn}$ values of

$-0.3 \pm 0.4\text{‰}$ and 0.3‰ are found respectively. In this case, the different $\delta^{66}\text{Zn}$ values measured for the two minerals attests that only a fraction of Zn liberated by the dissolution of sphalerite has been reincorporated in secondary carbonates. The isotopic enrichment of hydrozincite is consistent with a positive theoretical fractionation factor calculated between this phase and aqueous Zn. This is also in agreement with the experimental work of Veeramani et al. (2015). It should be noted that calculated β -factors values are for perfect minerals assuming stoichiometric Zn sites. In natural samples, crystalline defects, such as cationic vacancies or chemical impurities, can modify isotopic fractionation values. In addition, during supergene processes at low temperature, other phenomena such as Rayleigh or kinetic fractionation could also occur.

Zn isotope fractionation is also relevant to investigate high temperature geochemical processes. Terrestrial igneous rocks display an average $\delta^{66}\text{Zn}$ value of 0.28 ± 0.05 (Chen et al., 2013). Wang et al. (2016) suggested a possible Zn isotope fractionation during peridotites melting as they measured $\delta^{66}\text{Zn}$ value of $0.17 \pm 0.06\text{‰}$ in non-metasomatised peridotites, which is $\sim 0.1\text{‰}$ lighter than primitive basalts. In peridotites, spinels are isotopically heavier than olivines and pyroxenes by $\sim 0.1\text{‰}$. However, the two spinel minerals modelled in this study, franklinite and gahnite, display significantly different isotopic properties depending on the nature of first cation neighbours of Zn. In peridotites, spinels usually display a chemical composition with Mg, Fe, Al and Cr as major cations (Eggins et al., 1998) i.e., notably more complex than that of the end-members investigated in the present study. Accordingly, further studies would be required to thoroughly understand the dependence of Zn fractionation on the spinel chemistry to interpret the data on natural samples.

3.6 Conclusion

Equilibrium Zn isotope fractionation factors are calculated from first-principles in minerals covering a wide range of Zn crystallographic environments. Good agreement between calculated and experimental structural and vibrational properties is a guarantee of reliable theoretical isotopic fractionation factors. β -factors are calculated based either on the full-frequency or on the force constant calculations. Amongst the studied minerals, smithsonite and sphalerite display the lowest β -factors with $\ln \beta^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn}$ of 2.30‰ and 2.40‰ at 22°C , respectively. Gahnite is the isotopically heaviest mineral with $\ln \beta^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn}$ of 4.18‰ at 22°C . The range of isotopic fractionation is smaller than 2‰ at 22°C , which is a consequence of small variability in Zn atoms first-neighbours (either S or O) and its single oxidation state (+2). Nonetheless, the closed d -shell of this element allows a variable coordination number (4, 5, 6). The investigation of the theoretical isotopic fractionation shows that it is mainly driven by the Zn-first neighbour bond strength. Bond length and charge on atoms involved in the bonding affect the bond strength. The smallest bond strength

and largest bond lengths are observed for octahedrally coordinated Zn and correspond to the smallest β -factor values and vice-versa. The equilibrium Zn isotope fractionation factors calculated in this study for Zn-bearing minerals along with already existing ones for solvated Zn species (Fujii et al., 2010, 2011, 2014; Black et al., 2011) provides a basis to interpret the isotopic variations observed in nature.

Acknowledgements

This work was performed using HPC resources from GENCI-IDRIS (Grant 2016-i2016041519). This work was granted access to the HPC resources of The Institute for scientific Computing and Simulation financed by Region Île de France and the project Equip@Meso (reference ANR-10-EQPX- 29-01) overseen by the French National Research Agency (ANR) as part of the "Investissements d'Avenir" program.

Bibliographie

- D. A. Andersson et C. R. Stanek. Mixing and non-stoichiometry in Fe-Ni-Cr-Zn-O spinel compounds : density functional theory calculations. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 15(37) : 15550–64, 2013.
- A. M. Aucour, S. Pichat, M. R. MacNair, et P. Oger. Fractionation of stable zinc isotopes in the zinc hyperaccumulator *arabidopsis halleri* and nonaccumulator *arabidopsis petraea*. *Environ. Sci. Technol.*, 45(21) :9212–9217, 2011.
- M. Bachmann, M. Czerner, S. Edalati-Boostan, et C. Heiliger. Ab initio calculations of phonon transport in ZnO and ZnS. *Eur. Phys. J. B*, 85(5), 2012.
- E. Balan, M. Blanchard, C. Pinilla, et M. Lazzeri. First-principles modeling of sulfate incorporation and $^{34}\text{S} / ^{32}\text{S}$ isotopic fractionation in different calcium carbonates. *Chem. Geol.*, 374-375 :84–91, 2014.
- G. Balassone, M. Rossi, M. Boni, G. Stanley, et P. McDermott. Mineralogical and geochemical characterization of nonsulfide Zn-Pb mineralization at Silvermines and Galmoy (Irish Midlands). *Ore Geol. Rev.*, 33(2) :168–186, 2008.
- L. S. Balistrieri, D. M. Borrok, R. B. Wanty, et W. I. Ridley. Fractionation of Cu and Zn isotopes during adsorption onto amorphous Fe(III) oxyhydroxide : Experimental mixing of acid rock drainage and ambient river water. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 72(2) : 311–328, 2008.
- J. W. Ball et K. D. Nordstrom. User’s manual for WATEQ4F, with revised thermodynamic data base and test cases for calculating speciation of major trace, and redox elements in natural waters. 91-183, 1991.
- J. Bigeleisen et M. G. Mayer. Calculation of Equilibrium Constants for Isotopic Exchange Reactions. *J. Chem. Phys.*, 15(5) :261–267, 1947.
- J. R. Black, A. Kavner, et E. A. Schauble. Calculation of equilibrium stable isotope partition function ratios for aqueous zinc complexes and metallic zinc. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 75(3) :769–783, 2011.
- M. Blanchard, F. Poitrasson, M. Méheut, M. Lazzeri, F. Mauri, et E. Balan. Iron isotope fractionation between pyrite (FeS_2), hematite (Fe_2O_3) and siderite (FeCO_3) : A first-principles density functional theory study. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 73(21) :6565–6578, 2009.
- M. Blanchard, G. Morin, M. Lazzeri, et E. Balan. First-principles study of the structural and isotopic properties of Al- and OH-bearing hematite. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 74(14) :3948–3962, 2010.

- M. Blanchard, E. Balan, et E. Schauble. Equilibrium Fractionation of Non-Traditional Isotopes : a Molecular Modeling Perspective. *Rev. Mineral. Geochem.*, 82(1) :27–63, 2017.
- M. Boni, V. Coppola, L. Deionghé, et L. Fedele. Willemite in the Belgian non-sulfide zinc deposits : A fluid inclusion study. *Period. Mineral.*, 74(1) :87–100, 2005.
- D. M. Borrok, D. a. Nimick, R. B. Wanty, et W. I. Ridley. Isotopic variations of dissolved copper and zinc in stream waters affected by historical mining. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 72(2) :329–344, 2008.
- D. M. Borrok, R. B. Wanty, W. Ian Ridley, P. J. Lamothe, B. A. Kimball, P. L. Verplanck, et R. L. Runkel. Application of iron and zinc isotopes to track the sources and mechanisms of metal loading in a mountain watershed. *Appl. Geochem.*, 24(7) :1270–1277, 2009.
- A. Bouibes, A. Zaoui, et D. Tunega. Bonds, bands and elasticity of smithsonite rock. *Solid State Commun.*, 166 :76–82, 2013.
- F. Braestrup, B. C. Hauback, K. K. Hansen, et F. Bræstrup. Temperature dependence of the cation distribution in ZnFe_2O_4 measured with high temperature neutron diffraction. *J. Solid State Chem.*, 181(9) :2364–2369, 2008.
- O. Brafman et S. S. Mitra. Raman effect in wurtzite- and zinc-blende-type ZnS single crystals. *Phys. Rev.*, 171(3) :931–934, 1968.
- A. L. Bryan, S. Dong, E. B. Wilkes, et L. E. Wasylenki. Zinc isotope fractionation during adsorption onto Mn oxyhydroxide at low and high ionic strength. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 157(2015) :182–197, 2015.
- G. Y. Chao et R. A. Gault. The occurrence of two rare polytypes of wurtzite, 4H and 8H, at mont Saint-Hilaire, Quebec. *Can. Mineral.*, 36(3) :775–778, 1998.
- H. Chen, P. S. Savage, F. Z. Teng, R. T. Helz, et F. Moynier. Zinc isotope fractionation during magmatic differentiation and the isotopic composition of the bulk Earth. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 369-370 :34–42, 2013.
- J. Chen, J. Gaillardet, P. Louvat, et S. Huon. Zn isotopes in the suspended load of the Seine River, France : Isotopic variations and source determination. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 73(14) :4060–4076, 2009.
- C. Cheng. Long-range antiferromagnetic interactions in ZnFe_2O_4 and CdFe_2O_4 : Density functional theory calculations. *Phys. Rev. B*, 78(13) :2–5, 2008.

- A. Chopelas et A. Hofmeister. Vibrational Spectroscopy of Aluminate Spinels at 1 atm and of MgAl_2O_4 to Over 200 kbar. *Phys. Chem. Miner.*, 18 :279–293, 1991.
- C. Cloquet, J. Carignan, et G. Libourel. Isotopic Composition of Zn and Pb Atmospheric Depositions in an Urban/Periurban Area of Northeastern France. *Environ. Sci. Technol.*, 40(21) :6594–6600, 2006.
- T. Damen, S. Porto, B. Tell, et Y. Review. Raman Effect in Zinc Oxide. *Phys. Rev.*, 142 (2) :570–574, 1966.
- S. Eggins, R. Rudnick, et W. McDonough. The composition of peridotites and their minerals : a laser-ablation ICP–MS study. *Earth and Planetary Science Letters*, 154 (February 1997) :53–71, 1998.
- F. Favot et A. Dal Corso. Phonon dispersions : Performance of the generalized gradient approximation. *Phys. Rev. B*, 60(16) :427–431, 1999.
- S. Frassinetti, G. L. Bronzetti, L. Caltavuturo, M. Cini, et C. Della Croce. The role of zinc in life : A review. *Journal of Environmental Pathology, Toxicology and Oncology*, 25(3) :597–610, 2006.
- R. L. Frost, M. C. Hales, et D. L. Wain. Raman spectroscopy of smithsonite. *J. Raman Spectrosc.*, 39 :108–114, 2008a.
- R. L. Frost, W. N. Martens, D. L. Wain, et M. C. Hales. Infrared and infrared emission spectroscopy of the zinc carbonate mineral smithsonite. *Spectrochim. Acta Part A : Mol. Biomol. Spectrosc.*, 70(5) :1120–1126, 2008b.
- T. Fujii et F. Albarède. Ab initio calculation of the Zn isotope effect in phosphates, citrates, and malates and applications to plants and soil. *PLoS ONE*, 7(2) :0–4, 2012.
- T. Fujii, F. Moynier, P. Telouk, et M. Abe. Experimental and theoretical investigation of isotope fractionation of zinc between aqua, chloro, and macrocyclic complexes. *J. Phys. Chem. A*, 114(7) :2543–2552, 2010.
- T. Fujii, F. Moynier, M. L. Pons, et F. Albarède. The origin of Zn isotope fractionation in sulfides. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 75(23) :7632–7643, 2011.
- T. Fujii, F. Moynier, J. Blichert-Toft, et F. Albarède. Density functional theory estimation of isotope fractionation of Fe, Ni, Cu, and Zn among species relevant to geochemical and biological environments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 140(2014) :553–576, 2014.
- D. Gagnevin, a. J. Boyce, C. D. Barrie, J. F. Menuge, et R. J. Blakeman. Zn, Fe and S isotope fractionation in a large hydrothermal system. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 88 : 183–198, 2012.

- K. Garrity, J. Bennett, K. Rabe, et D. Vanderbilt. Pseudopotentials for high-throughput DFT calculations. *Comput. Mater. Sci.*, 81 :446–452, 2014.
- A. Gélabert, O. S. Pokrovsky, J. Viers, J. Schott, A. Boudou, et A. Feurtet-Mazel. Interaction between zinc and freshwater and marine diatom species : Surface complexation and Zn isotope fractionation. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 70(4) :839–857, 2006.
- S. Ghose. The crystal structure of hydrozincite, $Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$. *Acta Crystallogr.*, 17 (8) :1051–1057, 1964.
- P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G. L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. Dal Corso, S. de Gironcoli, S. Fabris, G. Fratesi, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougoussis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Schlauser, A. P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari, et R. M. Wentzcovitch. QUANTUM ESPRESSO : a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *J. Phys. Condens. Matter*, 21 :395502, 2009.
- D. L. Graf. Crystallographic tables for the rhombohedral carbonates. *Am. Mineral.*, 46 : 1283–1316, 1961.
- D. Guinoiseau, A. Gélabert, J. Moureau, P. Louvat, et M. F. Benedetti. Zn Isotope Fractionation during Sorption onto Kaolinite. *Environ. Sci. Technol.*, page acs.est.5b05347, 2016.
- M. C. Hales et R. L. Frost. Synthesis and vibrational spectroscopic characterisation of synthetic hydrozincite and smithsonite. *Polyhedron*, 26(17) :4955–4962, 2007.
- L. He, F. Liu, G. Hautier, M. J. T. Oliveira, M. A. L. Marques, F. D. Vila, J. J. Rehr, G. M. Rignanese, et A. Zhou. Accuracy of generalized gradient approximation functionals for density-functional perturbation theory calculations. *Phys. Rev. B*, 89(6) :1–15, 2014.
- G. F. Herzog, F. Moynier, F. Albarède, et A. A. Berezhnoy. Isotopic and elemental abundances of copper and zinc in lunar samples, Zagami, Pele’s hairs, and a terrestrial basalt. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 73(19) :5884–5904, 2009.
- R. J. Hill. The crystal structure and infrared properties of adamite. *Amer. Mineral.*, 61 (9-10) :979–986, 1976.
- M. F. Hochella, J. N. Moore, U. Golla, et A. Putnis. A TEM study of samples from acid mine drainage systems : Metal-mineral association with implications for transport. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 63(19-20) :3395–3406, 1999.

- O. Jacquat, A. Voegelin, A. Villard, M. a. Marcus, et R. Kretzschmar. Formation of Zn-rich phyllosilicate, Zn-layered double hydroxide and hydrozincite in contaminated calcareous soils. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 72 :5037–5054, 2008.
- O. Jacquat, A. Voegelin, et R. Kretzschmar. Soil properties controlling Zn speciation and fractionation in contaminated soils. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 73(18) :5256–5272, 2009.
- J. L. Jambor et R. W. Boyle. Gunningite, a new zinc sulphate from the Keno Hill-Galena Hill area, Yukon. *Can. Mineral.*, 7 :209–218, 1962.
- S. G. John, R. W. Geis, M. A. Saito, et E. A. Boyle. Zinc isotope fractionation during high-affinity and low-affinity zinc transport by the marine diatom *Thalassiosira oceanica*. *Limnol. Oceanogr.*, 52(6) :2710–2714, 2007.
- F. Juillot, G. Morin, P. Ildefonse, T. P. Trainor, M. Benedetti, L. Galois, G. Calas, et G. E. Brown. Occurrence of Zn/Al hydrozincite in smelter-impacted soils from northern France : Evidence from EXAFS spectroscopy and chemical extractions. *Am. Mineral.*, 88(4) :509–526, 2003.
- F. Juillot, C. Maréchal, M. Ponthieu, S. Cacaly, G. Morin, M. Benedetti, J. L. Hazemann, O. Proux, et F. Guyot. Zn isotopic fractionation caused by sorption on goethite and 2-Lines ferrihydrite. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 72(19) :4886–4900, 2008.
- F. Juillot, C. Maréchal, G. Morin, D. Jouvin, S. Cacaly, P. Telouk, M. F. Benedetti, P. Ildefonse, S. Sutton, F. c. Guyot, et G. E. Brown. Contrasting isotopic signatures between anthropogenic and geogenic Zn and evidence for post-depositional fractionation processes in smelter-impacted soils from Northern France. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 75(9) :2295–2308, 2011.
- C. Kato, F. Moynier, M. C. Valdes, J. K. Dhaliwal, et J. M. D. Day. Extensive volatile loss during formation and differentiation of the Moon. *Nature communications*, 6(May) : 7617, 2015.
- E. H. Kisi et M. M. Elcombe. u parameters for the wurtzite structure of ZnS and ZnO using powder neutron diffraction. *Acta Crystallogr. C*, 45(12) :1867–1870, 1989.
- P. M. Kowalski et S. Jahn. Prediction of equilibrium Li isotope fractionation between minerals and aqueous solutions at high P and T : An efficient ab initio approach. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 75(20) :6112–6123, 2011.
- P. M. Kowalski, B. Wunder, et S. Jahn. Ab initio prediction of equilibrium boron isotope fractionation between minerals and aqueous fluids at high P and T. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 101(2013) :285–301, 2013.

- H. Kucha, a. Martens, R. Ottenburgs, W. DeVos, et W. Viaene. Primary minerals of Zn-Pb mining and metallurgical dumps and their environmental behavior at Plombières, Belgium. *Environ. Geol.*, 27(1) :1–15, 1996.
- E. Libowitzky et G. R. Rossman. IR spectroscopy of hemimorphite between 82 and 373 K and optical evidence for a low-temperature phase transition. *Europ. J. Mineral.*, 9 (4) :793–802, 1997.
- S. H. Little, D. Vance, C. Walker-Brown, et W. M. Landing. The oceanic mass balance of copper and zinc isotopes, investigated by analysis of their inputs, and outputs to ferromanganese oxide sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 125(2014) :673–693, 2014.
- C. A. Macris, C. E. Manning, et E. D. Young. Crystal chemical constraints on inter-mineral Fe isotope fractionation and implications for Fe isotope disequilibrium in San Carlos mantle xenoliths. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 154 :168–185, 2015.
- C. Maréchal. *Géochimie des isotopes du cuivre et du zinc : Méthode, variabilité naturelle et application océanographique*. PhD thesis, Université Joseph Fourier - Grenoble 1, 1998.
- C. N. Maréchal, P. Télouk, et F. Albarède. Precise analysis of copper and zinc isotopic compositions by plasma-source mass spectrometry. *Chem. Geol.*, 156(1-4) :251–273, 1999.
- G. J. Martyna et M. E. Tuckerman. A reciprocal space based method for treating long range interactions in ab initio and force-field-based calculations in clusters. *J. Chem. Phys.*, 110(6) :2810, 1999.
- T. F. D. Mason, D. J. Weiss, J. B. Chapman, J. J. Wilkinson, S. G. Tessalina, B. Spiro, M. S. A. Horstwood, J. Spratt, et B. J. Coles. Zn and Cu isotopic variability in the Alexandrinka volcanic-hosted massive sulphide (VHMS) ore deposit, Urals, Russia. *Chem. Geol.*, 221(3-4) :170–187, 2005.
- N. Mattielli, J. C. J. Petit, K. Deboudt, P. Flament, E. Perdrix, A. Taillez, J. Rimetz-Planchon, et D. Weis. Zn isotope study of atmospheric emissions and dry depositions within a 5 km radius of a Pb-Zn refinery. *Atmosp. Environ.*, 43(6) :1265–1272, 2009.
- M. Méheut et E. a. Schauble. Silicon isotope fractionation in silicate minerals : Insights from first-principles models of phyllosilicates, albite and pyrope. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 134 :137–154, 2014.
- M. Méheut, M. Lazzeri, E. Balan, et F. Mauri. Equilibrium isotopic fractionation in the kaolinite, quartz, water system : Prediction from first-principles density-functional theory. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 71(13) :3170–3181, 2007.

- M. Méheut, M. Lazzeri, E. Balan, et F. Mauri. Structural control over equilibrium silicon and oxygen isotopic fractionation : A first-principles density-functional theory study. *Chem. Geol.*, 258(1-2) :28–37, 2009.
- D. W. Mitchell, T. P. Das, W. Potzel, W. Schiessl, H. Karzel, M. Steiner, M. Köfferlein, U. Hiller, G. M. Kalvius, A. Martin, W. Schäfer, G. Will, I. Halevy, et J. Gal. Ab initio electric-field gradients and electron densities at ^{27}Al , ^{57}Fe , and ^{67}Zn in the spinels ZnAl_2O_4 and ZnFe_2O_4 . *Phys. Rev. B*, 53(12) :7684–7698, 1996.
- H. Monkhorst et J. Pack. Special points for Brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B*, 13 : 1227–1230, 1976.
- F. Moynier, P. Beck, F. Jourdan, Q. Z. Yin, U. Reimold, et C. Koeberl. Isotopic fractionation of zinc in tektites. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 277(3-4) :482–489, 2009a.
- F. Moynier, S. Pichat, M. L. Pons, D. Fike, V. Balter, et F. Albarède. Isotopic fractionation and transport mechanisms of Zn in plants. *Chem. Geol.*, 267(3-4) :125–130, 2009b.
- F. Moynier, R. C. Paniello, M. Gounelle, F. Albarède, P. Beck, F. Podosek, et B. Zanda. Nature of volatile depletion and genetic relationships in enstatite chondrites and aubrites inferred from Zn isotopes. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 75(1) :297–307, 2011a.
- F. Moynier, Q.-Z. Yin, et E. Schauble. Isotopic evidence of Cr partitioning into Earth’s core. *Sci.*, 331(6023) :1417–1420, 2011b.
- R. C. Paniello, J. M. D. Day, et F. Moynier. Zinc isotopic evidence for the origin of the Moon. *Nat.*, 490(7420) :376–379, 2012.
- D. L. Parkhurst et C. A. J. Appelo. User’s guide to PHREEQC (Version 2) : a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. *Water-Resour. Investig. Rep.*, 99-4259, 1999.
- J. Pašava, F. Tornos, et V. Chrastný. Zinc and sulfur isotope variation in sphalerite from carbonate-hosted zinc deposits, Cantabria, Spain. *Miner. Depos.*, 49 :797–807, 2014.
- J. P. Perdew, K. Burke, et M. Ernzerhof. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.*, 77 :3865–3868, 1996.
- S. Pichat, C. Douchet, et F. Albarède. Zinc isotope variations in deep-sea carbonates from the eastern equatorial Pacific over the last 175 ka. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 210(1-2) : 167–178, 2003.
- O. S. Pokrovsky, J. Viers, et R. Freydier. Zinc stable isotope fractionation during its adsorption on oxides and hydroxides. *J. Colloid and Interface Sci.*, 291(1) :192–200, 2005.

- M.-L. Pons, G. Quitte, T. Fujii, M. T. Rosing, B. Reynard, F. Moynier, C. Douchet, et F. Albarede. Early Archean serpentine mud volcanoes at Isua, Greenland, as a niche for early life. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 108(43) :17639–17643, 2011.
- J. N. Rauch et J. M. Pacyna. Earth’s global Ag, Al, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb, and Zn cycles. *Glob. Biogeochem. Cycles*, 23(2) :1–16, 2009.
- W. W. Rudolph, M. H. Brooker, et P. R. Tremaine. Raman Spectroscopy of Aqueous ZnSO₄ Solutions under Hydrothermal Conditions : Solubility, Hydrolysis, and Sulfate Ion Pairing. *J. Solut. Chem.*, 28(5) :621–630, 1999.
- E. Schauble. Applying stable isotope fractionation theory to new systems. *Rev. Mineral. Geochem.*, 55(1) :65, 2004.
- E. A. Schauble. Modeling zinc isotope fractionations. Am. Geophys. Union, Fall Meeting 2003, abstract#B12B-0781, 2003.
- E. A. Schauble. First-principles estimates of equilibrium magnesium isotope fractionation in silicate, oxide, carbonate and hexaaquamagnesium(2+) crystals. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 75(3) :844–869, 2011.
- E. A. Schauble, P. Ghosh, et J. M. Eiler. Preferential formation of ¹³C – ¹⁸O bonds in carbonate minerals , estimated using first-principles lattice dynamics. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 70 :2510–2529, 2006.
- B. J. Skinner. Unit-cell edges of natural and synthetic sphalerites. *Amer. Mineral.*, 46 : 1399–1411, 1961.
- S. Sobanska. *Etude de la spéciation du plomb et du zinc dans des poussières industrielles et dans un sol contaminé*. PhD thesis, Université des Sciences et Technologies de Lille, 1999.
- H. F. Steger et L. E. Desjardins. Oxidation of sulfide minerals. V. Galena, sphalerite and chalcocite. *Can. Mineral.*, 18(1980) :365–372, 1980.
- J. P. Toutain, J. Sonke, M. Munoz, A. Nonell, M. Polvé, J. Viers, R. Freyrier, F. Sortino, J. L. Joron, et S. Sumarti. Evidence for Zn isotopic fractionation at Merapi volcano. *Chem. Geol.*, 253(1-2) :74–82, 2008.
- H. C. Urey. The thermodynamic properties of isotopic substances. *J. Chem. Soc. (Resumed)*, page 562, 1947.
- H. Veeramani, J. Eagling, J. H. Jamieson-Hanes, L. Kong, C. J. Ptacek, et D. W. Blowes. Zinc isotope fractionation as an indicator of geochemical attenuation processes. *Environ. Sci. Technol. Lett.*, 2(11) :314–319, 2015.

- J. Viers, P. Oliva, A. Nonell, A. Gélabert, J. E. Sonke, R. Freydier, R. Gainville, et B. Dupré. Evidence of Zn isotopic fractionation in a soil-plant system of a pristine tropical watershed (Nsimi, Cameroon). *Chem. Geol.*, 239(1-2) :124–137, 2007.
- Z. Z. Wang, S. A. Liu, J. Liu, J. Huang, et Y. Xiao. Zinc isotope fractionation during partial melting of the Earth's upper mantle. Goldschmidt Conference Abstracts, 3361, 2016.
- D. J. Weiss, T. F. D. Mason, F. J. Zhao, G. J. D. Kirk, B. J. Coles, et M. S. A. Horstwood. Isotopic discrimination of zinc in higher plants. *New Phytol.*, 165(3) :703–710, 2005.
- D. J. Weiss, N. Rausch, T. F. D. Mason, B. J. Coles, J. J. Wilkinson, L. Ukonmaanaho, T. Arnold, et T. M. Nieminen. Atmospheric deposition and isotope bioGeochem. of zinc in ombrotrophic peat. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 71(14) :3498–3517, 2007.
- I. H. Widanagamage, E. A. Schauble, H. D. Scher, et E. M. Griffith. Stable strontium isotope fractionation in synthetic barite. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 147 :58–75, 2014.
- M. Wildner et G. Giester. The crystal structures of kieserite-type compounds. I, Crystal structures of $\text{Me(II)SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Me=Mn,Fe,Co,Ni,Zn). *Neues Jahrb. Mineral. Monat.*, (7) :296–306, 1991.
- J. J. Wilkinson, D. J. Weiss, T. F. D. Mason, et B. J. Coles. Zinc isotope variation in hydrothermal systems : Preliminary evidence from the irish midlands ore field. *Econ. Geol.*, 100(3) :583–590, 2005.
- N. H. Yin, Y. Sivry, M. F. Benedetti, P. N. L. Lens, et E. D. van Hullebusch. Application of Zn isotopes in environmental impact assessment of Zn-Pb metallurgical industries : A mini review. *Appl. Geochem.*, 64(2016) :128–135, 2015.
- E. D. Young, E. Tonui, C. E. Manning, E. Schauble, et C. a. Macris. Spinel-olivine magnesium isotope thermometry in the mantle and implications for the Mg isotopic composition of Earth. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 288(3-4) :524–533, 2009.
- E. D. Young, C. E. Manning, E. a. Schauble, A. Shahar, C. a. Macris, C. Lazar, et M. Jordan. High-temperature equilibrium isotope fractionation of non-traditional stable isotopes : Experiments, theory, and applications. *Chem. Geol.*, 395(2015) :176–195, 2015.
- M. Yousaf, M. A. Saeed, A. R. M. Isa, H. A. R. Aliabad, et N. A. Noor. Ab initio study of optoelectronic properties of spinel ZnAl_2O_4 beyond GGA and LDA. *Int. J. Mod. Phys. B*, 26(32) :1–13, 2012.
- Y. Zhao, D. Vance, W. Abouchami, et H. J. W. de Baar. Biogeochemical cycling of zinc and its isotopes in the Southern Ocean. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 125 :653–672, 2014.

Equilibrium zinc isotope fractionation in Zn-bearing minerals from first-principles calculations

Manoj Ducher¹, Marc Blanchard¹, Etienne Balan¹

Supplementary information

Table S1: Comparison of calculated and experimental vibrational frequencies from infrared and Raman spectroscopy measurements. Uncertain vibrational mode or frequency assignment are indicated by a “?”.

Sphalerite	Exp. (cm ⁻¹)	DFPT (cm ⁻¹)
T ₂ TO	276	260
T ₂ LO	351	356

Wurtzite 2H	Exp. (cm ⁻¹)	DFPT (cm ⁻¹)
<i>E</i> ₂ low	72	70
<i>B</i> ₂		188
<i>A</i> ₁ (TO)	273	257
<i>A</i> ₁ (LO)	351	327
<i>E</i> ₁ (TO)	273	264
<i>E</i> ₁ (LO)	351	327
<i>E</i> ₂ high	286	270
<i>B</i> ₂		322

Zincite	Exp. (cm ⁻¹)	DFPT (cm ⁻¹)
<i>E</i> ₂ low	101	90
<i>B</i> ₂		245
<i>A</i> ₁ (TO)	380	345
<i>A</i> ₁ (LO)	574	530
<i>E</i> ₁ (TO)	407	367
<i>E</i> ₁ (LO)	583	538
<i>E</i> ₂ high	437	398
<i>B</i> ₂		367

Gahnite	Exp. (cm ⁻¹)	DFPT (cm ⁻¹)
<i>T</i> _{2g}	196	184
<i>T</i> _{1u} TO (LO)	226 (231)	207 (217)
<i>E</i> _g	417	411
<i>T</i> _{1u} TO (LO)	440 (533)	452 (504)

Email address : manoj.ducher@impmc.upmc.fr (Manoj Ducher)

¹Institut de Minéralogie, de Physique des Matériaux et de Cosmochimie (IMPMC), Sorbonne Universités, UPMC Univ Paris 06, CNRS UMR 7590, Muséum National d’Histoire Naturelle, IRD UMR 206, 4 place Jussieu, F-75005 Paris, France

T_{2g}	509	475
T_{1u} TO (LO)	543 (608)	520 (582)
T_{1u} TO (LO)	641 (838)	622 (788)

Smithsonite	Exp. (cm ⁻¹)	DFPT (cm ⁻¹)
A_g (OZnO bending)	200	178
A_g (OZnO bending)	304	278
A_g (ν_4 carbonate bending)	733	697
A_u (ν_4 carbonate bending)	743	708
A_u (ν_2 carbonate bending)	870	818
A_u (ν_1 carbonate sym. stretching)	1093	1063
A_u (ν_3 carbonate anti sym. Stretching)	1408	1369
A_g (ν_3 carbonate anti sym. Stretching)	1420	1371

Hydrozincite	Exp. (cm ⁻¹)	DFPT (cm ⁻¹)
A (ν_4 carbonate bending)	707	681
A (ν_4 carbonate bending)	737	702
A (ν_2 carbonate bending)	832	800
A (OH deformation)	980	929
A (ν_1 carbonate sym. stretching)	1062	1022
A (ν_3 carbonate anti sym. stretching)	1338	1298
A (ν_3 carbonate anti sym. stretching)	1505	1485
A (OH stretching)	3286	3320
A (OH stretching)	3291	3323
A (OH stretching)	3407	3353
A (OH stretching)	3541	3426

Gunningite	Exp. (cm ⁻¹)	DFPT (cm ⁻¹)
A_g (ν_2 sulfate sym. bending)	423	384
A_g (libration H ₂ O)	506	480
A_u (libration H ₂ O)	530	502
A_g (libration H ₂ O)	532	508
A_u (ν_2 sulfate anti sym. bending)	605	566
A_u (ν_2 sulfate anti sym. bending)	624	583
A_g (ν_2 sulfate anti sym. bending)	625	583
A_g (ν_3 sulfate anti sym. stretching)	1022	999
A_g (ν_3 sulfate anti sym. stretching)	1071	1020
A_g (ν_3 sulfate anti sym. stretching)	1082	1028
A_u (ν_3 sulfate anti sym. stretching)	1102	1062
A_u (ν_3 sulfate anti sym. stretching)	1185	1107
A_g (ν_3 sulfate anti sym. stretching)	1190	1124
A_g (deformation H ₂ O)	1491	1529
A_u (deformation H ₂ O)	1506	1539

A_u (deformation H ₂ O)	1618	1541
A_u (anti sym. stretch H ₂ O)	3140	3173
A_g (anti sym. stretch H ₂ O)	3135	3174
A_g (anti sym. stretch H ₂ O)	3215	3178
A_u (sym. stretch H ₂ O)	3230	3194
A_g (sym. stretch H ₂ O)	3350	3215

Adamite	Exp. (cm ⁻¹)	DFPT (cm ⁻¹)
A_u (ZnO ₅ deformation)	320	307
A_u (ZnO ₅ deformation)	380	349
A_u (ν_4 AsO ₄ anti sym. bending)	470	454
B_u (ν_4 AsO ₄ anti sym. bending)	510	481
B_u (ν_4 AsO ₄ anti sym. bending)	530	491
B_u (ν_1 AsO ₄ sym. stretching)	730	756
B_u (ν_1 AsO ₄ anti sym. stretching)	795	768
B_u (ν_1 AsO ₄ anti sym. stretching)	880	854
B_u (OH stretching)	3520	3703

Hemimorphite	Exp. (cm ⁻¹)	DFPT (cm ⁻¹)
A_2 (ZnO bending)	132	123
B_2 (ZnO bending)	168	158
A_1 (ZnO stretching)	280	261
B_2 (ZnO stretching)	330	315
A_2 (Si ₂ O ₇ bending vibration)	400	382
A_1 (Si ₂ O ₇ bending vibration)	451	428
A_1 (Si ₂ O ₇ bending vibration) ?	556	536
A_1 (SiO ₄ bending)	674	642
A_2 (SiO stretching)	930	877
B_2 (OH bending)	1027	990
B_2 (OH bending)	1043	1039
A_1 (bending mode H ₂ O)	1634	1614
A_1 (OH stretching)	3354	3614 ?
B_1 (OH stretching)	3397	3650 ?
B_1 (OH stretching)	3439	3663 ?
A_1 (OH stretching)	3616	3690 ?

Table S2: Calculated Zn-O bond lengths in $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ complex.

	Bond lengths (Å)
This study GGA PBE	2.123
Fujii et al. (2010) B3LYP/6-311+G**	2.128
Fujii et al. (2010) B3LYP/LANL2DZ	2.146
Black et al. (2011) B3LYP/LANL2DZ	2.131

Table S3: Calculated vibrational frequencies of $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ complex. Experimental frequencies are reported for comparison.

	ν_1 (cm^{-1})	ν_2 (cm^{-1})	ν_3 (cm^{-1})
This study GGA PBE	340	210	251
Fujii et al. (2010) B3LYP/LANL2DZ	326		
Black et al. (2011) B3LYP/LANL2DZ	342	212	286
Black et al. (2011) B3LYP/aug-cc-pVDZ	340	210	281
Fujii et al. (2011) B3LYP/6-311+G(d,p)	333	219	294
Experimental from Rudolph and Pye (1999)	390	270	365

ν_1 : symmetric stretch

ν_2 : symmetric stretch

ν_3 : asymmetric stretch

Contribution des interactions de van der Waals à la stabilité relative des états de coordination du zinc aqueux

4.1 Résumé de l'étude

Les minéraux supergènes porteurs de Zn se forment lors de la précipitation du zinc dissous en fonction des conditions environnementales. Il est donc nécessaire d'étudier les propriétés isotopiques du zinc aqueux. Toutefois, des propriétés isotopiques fiables ne peuvent être obtenues que si les propriétés chimiques sont correctes. Même si le zinc solvaté par des molécules d'eau est d'apparence un système simple, les phénomènes physiques qui gouvernent la thermodynamique de ce système sont mal compris.

Expérimentalement, il n'y a aucun doute quant à la coordinence du zinc aqueux. Différentes techniques d'investigation de la matière comme la diffraction des rayons X, la spectroscopie d'absorption des rayons X, la spectroscopie vibrationnelle ont tour à tour confirmé que la première sphère de solvatation du zinc est composée de six molécules d'eau. D'un point de vue théorique, la question de la coordinence du zinc a fait l'objet de plusieurs études. Dans les années 90, des études ont montré qu'en fonction du niveau de théorie utilisé (Hartree-Fock, Møller-Plesset d'ordre 2, théorie de la fonctionnelle de la densité), le nombre de coordination du zinc pouvait être soit 4 (tetraaquo zinc) ou 6 (hexaaquo zinc). Ces calculs étaient réalisés sur des agrégats moléculaires avec un nombre limité de molécules d'eau (entre 6 et 18) et sans effets dynamiques. Lorsque les moyens informatiques ont permis de faire des calculs plus complexes, la dynamique moléculaire *ab initio* notamment basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité a été utilisée pour étudier ce système. Ces dynamiques moléculaires ont observé uniquement les complexes hexaaquo zinc. Toutefois, une étude plus poussée, basée sur des calculs d'énergie libre a montré que le complexe hexaaquo zinc est métastable et qu'à température ambiante, les états avec un nombre de coordination 4 et 5 sont plus bas en énergie que 6.

Dans ce travail, nous réalisons de nouvelles trajectoires de dynamiques moléculaires et observons qu'en fonction de la fonctionnelle d'échange et de corrélation utilisée, le

complexe hexaaquo zinc est soit stabilisé soit déstabilisé. La fonctionnelle GGA-PBE a tendance à stabiliser le complexe tetraaquo tandis que la fonctionnelle vdW-DF2 stabilise le complexe hexaaquo zinc. Nos calculs d'énergie libre confirment ces observations. Nous interprétons les résultats comme un effet des interactions de van der Waals qui contribuent à stabiliser le complexe hexaaquo. Ces interactions sont prises en compte par le terme de corrélation non local de la fonctionnelle vdW-DF2. Ces calculs permettent de générer des structures réalistes du zinc aqueux qui seront utilisées dans le Chapitre 5 pour en calculer les propriétés isotopiques.

Article II : van der Waals Contribution to the Relative Stability of Aqueous Zn(2+) Coordination States

MANOJ DUCHER, FABIO PIETRUCCHI, ETIENNE BALAN, GUILLAUME FERLAT,
LORENZO PAULATTO, MARC BLANCHARD

Publié dans le journal *Journal of Chemical Theory and Computation*
DOI : 10.1021/acs.jctc.7b00455

Abstract

Many properties of aqueous cations depend on their coordination state. However, the lack of long-range order and the dynamic character of aqueous solutions make it difficult to obtain information beyond average coordination parameters. A thorough understanding of the molecular scale environment of aqueous cations usually requires a combination of experimental and theoretical approaches. In the case of Zn²⁺, significant discrepancies occur among theoretical investigations based on first-principles molecular-dynamics (FPMD) or free-energy calculations, although experimental data consistently point to a dominant hexaaquo-zinc complex (Zn[H₂O]₆)²⁺ in pure water. In the present study, the aqueous speciation of zinc is theoretically investigated by combining FPMD simulations and free-energy calculations, based on metadynamics and umbrella-sampling strategies. The simulations are carried out within the density functional theory (DFT) framework using for the exchange-correlation functional either a standard generalised gradient approximation (GGA) or a non-local functional (vdw-DF2) which includes van der Waals interactions. The theoretical environment of Zn is confronted to experiment by comparing calculated and measured X-ray absorption spectra. It is shown that the inclusion of van der Waals interactions is crucial for the correct modeling of zinc aqueous speciation: whereas GGA incorrectly favours tetraaquo- (Zn[H₂O]₄)²⁺ and pentaquo-zinc (Zn[H₂O]₅)²⁺ complexes, results obtained with the vdW-DF2 functional show that the hexaaquo-zinc complex is more stable than the tetraaquo and pentaquo-zinc complexes,

by 13 kJ mol^{-1} and by 4 kJ mol^{-1} respectively. These results highlight the critical importance of even subtle interactions for the correct balance of different coordination states in aqueous solutions. However, for a given coordination state, the GGA leads to a reasonable description of the geometry of the aqueous complex.

4.2 Introduction

The reactivity of zinc in aqueous solutions has important consequences in many scientific fields, including biology, geochemistry, or material sciences. Zinc most often occurs in its ionic form Zn^{2+} with $[\text{Ar}] 3d^{10}4s^0$ electron configuration. This filled d shell configuration does not exert a strong control on the coordination state and Zn has been shown to occur in 4-, 5- or 6-fold coordination states in various organic (e.g. proteins) or inorganic phases.

In water, experimental studies point to an average coordination number of 6 at room temperature, with a first solvation shell made of H_2O molecules only (Irish et al., 1963; Rudolph et al., 1999; Rudolph et Pye, 1999; Bol et al., 1970; Ohtaki et al., 1976; Licheri et Paschina, 1982; Maeda et al., 1996; Munozpaez et al., 1995; Kuzmin et al., 1997; Inada et al., 1999; D’Angelo et al., 2002). In comparison, early theoretical studies of the aqueous environment of Zn based on molecular clusters (Mhin et al., 1992; Bock et al., 1995; Lee et al., 1996; Pavlov et al., 1998; Rudolph et Pye, 1999; Díaz et al., 2000) lead to contrasted results, depending on their theoretical level (e.g. MP2 vs. hybrid-DFT) and numerical parameters (e.g. basis quality) (Bock et al., 1995; Lee et al., 1996; Díaz et al., 2000). With increasing computational resources, larger systems were simulated using classical (Arab et al., 2003; D’Angelo et al., 2002; Wu et al., 2010), hybrid (QM/MM) (Fatmi et al., 2005; Mohammed et al., 2005; Brancato et al., 2008) and DFT based (Cauët et al., 2010; Mei et al., 2015) molecular dynamics (MD) and pointed to a Zn coordination number of 6, consistent with experimental observations. However, a recent theoretical investigation of aqueous Zn coordination using the GGA BLYP functional and based on a thermodynamic integration of forces, suggests that at room temperature, tetraaquo and pentaquo-zinc complexes have lower free-energies than hexaaquo-zinc complexes (Liu et al., 2011). These results thus significantly differ from the other investigations performed at a similar theoretical level.

In the present study, we address this question by combining long-time FPMD simulations with free-energy calculations and by using either a standard GGA or a van der Waals (vdW) included functional. The comparison of the GGA and vdW structural results with X-ray absorption experiments allows to highlight serious structural flaws in the GGA case as a result of an overestimation of 4-fold coordination states. In addition, we show that the energetics is crucially dependent upon the choice of the functional: the energetics’ order of the various complexes is actually reversed from GGA to vdW and it is consistent with experiments only in the latter case. Thus, we attribute the inconsistencies in the

previous controversial results using standard GGA simulations of Zn^{2+} coordination in aqueous solutions (Liu et al., 2011) to the neglect of van der Waals interactions.

4.3 Methods

The calculations presented here are carried out within the DFT framework (Hohenberg et Kohn, 1964; Kohn et Sham, 1965) using plane-waves, periodic boundary conditions and pseudopotentials. Even though DFT is intended to solve exactly the Schrödinger equation in its theoretical conception, its practical implementation requires some approximations. In particular, an exact analytical expression for the electronic exchange-correlation energy is unknown and several approximate formulations exist. The widely used one in condensed matter physics is the Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) parameterisation of generalised gradient approximation (GGA) functional (Perdew et al., 1996). By construction, GGA functionals essentially miss van der Waals effects and recent studies emphasised on their importance (Langreth et al., 2009; Hay et al., 2015; Gillan et al., 2016). DFT calculations with non-local functionals are intended to provide a better description of van der Waals interactions through the addition of a non-local correlation term E_C^{nl} to the exchange-correlation energy E_{XC} :

$$E_{XC} = E_X^{GGA} + E_C^{LDA} + E_C^{nl} \quad (4.1)$$

where E_X^{GGA} is the GGA exchange energy, E_C^{LDA} is the LDA correlation energy. Energetic and structural improvements are observed using non-local functionals especially in water (Lee et al., 2010; Jonchiere et al., 2011; Møgelhøj et al., 2011; Morales et al., 2014). Here we use the vdW-DF2 non-local functional (Lee et al., 2010) to evidence improvements over standard GGA calculations in this particular system.

The simulated system contains 1 Zn atom and 64 water molecules in a cubic box of length 12.65 Å so as to reproduce the experimental density of water ($1.0 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$). In the initial configuration, the Zn coordination number is 6. The oxidation state of Zn being +2, a negative compensating uniform background charge is applied. All calculations are performed using the PWscf code included in the DFT package Quantum ESPRESSO (Giannozzi et al., 2009), in which Born-Oppenheimer type FPMD is implemented. The time step used, 0.97 fs, is chosen to be smaller than the smallest vibrational period in the system (here the O-H stretching period of 9-10 fs). The simulations are performed in the NVT ensemble, the temperature being maintained at 300 K using a Berendsen thermostat (Berendsen et al., 1984) with a coupling time constant of 0.3 ps. Ultrasoft pseudopotentials for Zn, O and H from the GBRV library are used for the description of the ionic cores (Garrity et al., 2014) The cut-off energies for wave-functions and charge-density expansions in finite basis-sets are fixed at 50 Ry and 450 Ry respectively. Given

the large system size, the Brillouin zone sampling for electronic integration is restricted to the Γ -point. The instantaneous evolution of Zn^{2+} coordination is investigated with FPMD trajectories of 30 ps length, which include equilibration and production lengths of 6 and 24 ps respectively.

The thermodynamic properties of the system are then investigated by computing the free-energy profiles associated to the changes in Zn coordination with oxygen atoms. These calculations use metadynamics (Laio et Parrinello, 2002) and umbrella-sampling (Torrie et Valleau, 1977) strategies which are based on an exploration of the configuration space restricted to the vicinity of a path defined by a collective variable (CV). Here, the CV is the coordination number (CN) s ,

$$s = \sum_{i=1}^{64} s_{\text{Zn}-O_i} \quad (4.2)$$

where the individual contributions $s_{\text{Zn}-O_i}$ are calculated using a switching function of the interatomic distances ($r_{\text{Zn}-O_i}$):

$$s_{\text{Zn}-O_i} = \frac{1 - \left(\frac{r_{\text{Zn}-O_i}}{r_o}\right)^n}{1 - \left(\frac{r_{\text{Zn}-O_i}}{r_o}\right)^m}. \quad (4.3)$$

The parameters r_o , n and m were set to 2.8 Å, 10 and 20 respectively in order to have a smooth function decaying from 1 to zero between the first and second peak of the Zn-O radial distribution function (see Fig. S1 in the Supporting Information). This choice leads to non-integer numbers for the 3 characteristic coordination numbers (Fig. 4.1). Nevertheless, in the following, we will describe the coordination states of Zn using CN=4, CN=5 and CN=6 notations, which correspond to the presence of 4, 5 and 6 water molecules within a radius of 2.8 Å from Zn^{2+} respectively. Metadynamics and umbrella-sampling simulation lengths are 180 ps and 100 ps respectively and are performed using the plugin PLUMED (Bonomi et al., 2009), which is an open source library for free-energy calculations.

Metadynamics explore the free-energy landscape by depositing a bias potential $V_B(s, t)$ in the CV space that facilitates the crossing of free-energy barriers. By doing so, configurations having a low probability of being accessed in FPMD, can be explored in metadynamics in a reasonable time (few ps). The bias potential is obtained by depositing every 60 MD steps, Gaussian hills of height 2.6 kJ mol⁻¹ and width of 0.07 CV unit. The profile of the free-energy $F(s)$ is estimated from the opposite of the final bias potential. The latter is obtained by adding the Gaussians deposited during the trajectory at each value of the coordination number, as the time-average of $V_B(s, t)$ between the time after which the system has explored all the relevant CV space ($t_1 = 86$ ps) and the time before which important distortions occur due to the exploration of irrelevant high-energy configurations

($t_2 = 138$ ps) (Crespo et al., 2010) :

$$F(s) \simeq -\frac{1}{t_2 - t_1} \int_{t_1}^{t_2} V_B(s, t) dt . \quad (4.4)$$

By comparing the estimates in the two halves of the interval $[t_1, t_2]$, we expect a statistical error bar of ± 5 kJ mol⁻¹ (Fig. S2 in the Supporting Information).

In umbrella-sampling, instead, the CV space is cut into 20 windows and a harmonic restraining potential of type $k(s - s_c)^2$ with a spring constant value (k) of 0.594 Ry is added at the centre (s_c) of each window. k was chosen to give an ideal overlap of 0.9 between consecutive probability distributions. For each window, a trajectory of 5 ps (with the first ps discarded as equilibration) is performed using a configuration extracted from metadynamics as initial structure. The free-energy profile is reconstructed by the weighted histogram analysis method (WHAM) (Kumar et al., 1992). Free-energy profiles calculated with our in-house WHAM code are similar to those calculated with Grossfield (Grossfield, version XXX) and GROMACS (van der Spoel et al., 2008) codes. By comparing the profiles estimated using only either half of the production trajectory in each window, we expect a statistical error bar of ± 2.5 kJ mol⁻¹ (Fig. S3 and S4 in the Supporting Information).

Theoretical EXAFS spectra have been computed from the MD configurations using the Feff8 code (Ankudinov et al., 1998) and the methodology detailed in Ferlat et al. (2005). Snapshots were extracted every 10 MD steps (after equilibration) from each FPMD trajectory (GGA and vdW-DF2), resulting in two series of about 2,400 configurations. For each configuration, an individual EXAFS spectrum was calculated with SCF potentials within a radius of 3.0 Å around the absorbing atom (Zn), a half-path distance of 7.0 Å and considering all multiple-scattering paths up to 7 legs. The amplitude reduction factor S_0^2 was set to 1, the value used for the experimental extraction (D’Angelo et al., 2011). An average calculated spectrum (χ_{calc}), directly comparable to the experimental one (χ_{exp}), is then obtained from the average over the individual spectra. The agreement between the calculated and experimental spectra is estimated by δ , defined as a sum of squared differences between the k^3 -weighted spectra:

$$\delta = \sum_k (k^3 \chi_{calc}(k) - k^3 \chi_{exp}(k))^2 \quad (4.5)$$

In the following comparisons, two different experimental spectra taken from two recent studies (D’Angelo et al., 2011; Cauët et al., 2010) are used in order to illustrate the error bar associated to the EXAFS signal extraction. These were acquired in diluted solutions of zinc-containing salts (0.1 M Zn(NO₃)₂ in D’Angelo et al. (2011) and 0.4 M Zn(ClO₄)₂ in Cauët et al. (2010)) so that the contribution from counter-ions in the Zn first neighbours shell can be safely neglected.

4.4 Results and discussion

4.4.1 FPMD simulations

The instantaneous Zn coordination number, calculated using Eq 4.2 and 4.3, is shown along both the GGA-PBE and vdW-DF2 trajectories in Fig. 4.1 (after the 6 ps equilibration time). Representative snapshots of the different Zn complexes observed along the FPMD trajectories are also shown (Fig. 4.1).

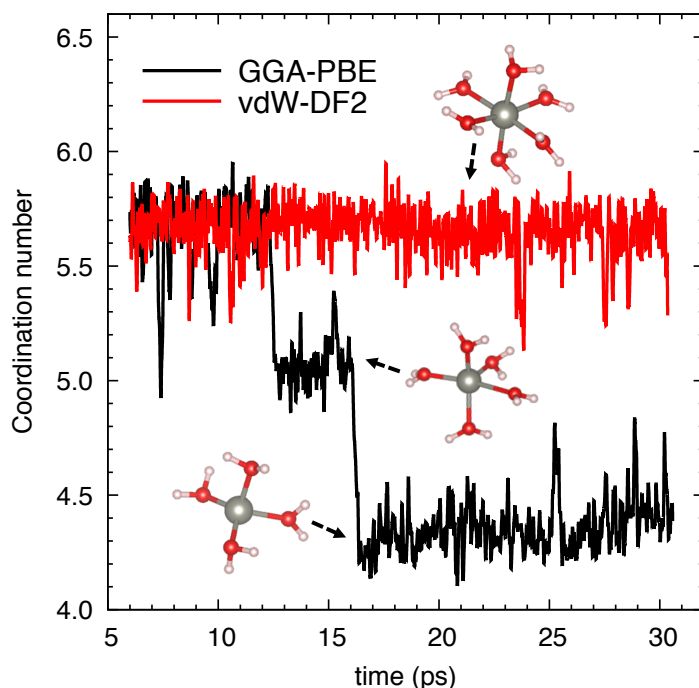


Figure 4.1: Evolution of the Zn coordination number in FPMD trajectories performed with GGA-PBE and vdW-DF2 functionals. Representative snapshots of the observed zinc complexes (tetraaquo, pentaquo and hexaquo) are shown along the associated trajectories.

In the GGA-PBE case, after a relatively long duration (12 ps) over which the Zn coordination is close to 6 (hexaquo complex), it suddenly falls to 5 and then to ~ 4 a few picoseconds later. The tetraaquo complex then formed remains stable until the end of the GGA-PBE trajectory, without any return to the CN=6 state (Fig. 4.1). This suggests that, within the GGA scheme, tetraaquo complexes are more stable than hexaquo ones and/or the presence of an energy-barrier between CN=4 and CN=6. This is well in line with previous GGA-BLYP simulations of Liu et al. (2011) (using both long FPMD simulations of 60 ps and free-energy calculations), which suggested that all 3 complexes co-exist at 300 K, with tetraaquo complexes more stable than hexaquo ones by about 11 kJ mol^{-1} (see Fig. 4.4 later). Although this seemingly contradicts other FPMD simulations (using GGA-PBE) reporting hexaquo complexes only (Cauët et al., 2010; Mei et al., 2015) one should however note the smaller duration (15 ps) used in these studies: as a matter

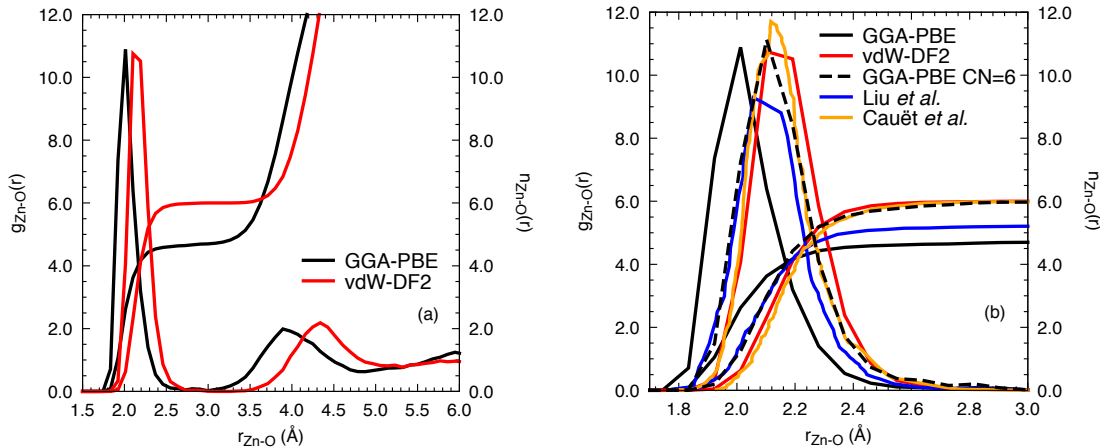


Figure 4.2: (a) Zinc-oxygen radial distribution function $g_{\text{Zn-O}}(r)$ and running coordination number $n_{\text{Zn-O}}(r)$ obtained from the whole GGA-PBE and vdW-DF2 trajectories. (b) Zoom on the first peak region (1.7-3.0 Å). Also added are the results obtained from the portion of the GGA-PBE trajectory where the coordination number is 6 (CN=6) and the FPMD (GGA) results from Liu *et al.* (2011) and Cauët *et al.* (2010).

of fact, this duration is typically comparable to the *life-time* (12 ps) of the (metastable) hexaaquo complex observed in our GGA-PBE trajectory. Thus, the report of CN=6 in these previous studies (Cauët *et al.*, 2010; Mei *et al.*, 2015) is likely the consequence of a too short (and incomplete) sampling rather than being the *intrinsic* (i.e. ergodically sampled) result of the functional used (PBE). This shows the importance of using either long simulation times or enhanced-sampling techniques.

By contrast, in the vdW-DF2 case, Zn is essentially 6-fold coordinated along the whole 30 ps trajectory, except for a few short-lived configurations in which pentaquo-zinc complexes occur (e.g. between 23 and 24 ps) (Fig. 4.1). This is indicative of a significant change in the energetics of the system (to be confirmed later, Fig. 4.5).

The contrasted average Zn speciation between the two trajectories is reflected in the zinc-oxygen radial distribution functions (RDF) $g_{\text{Zn-O}}(r)$ and in the corresponding running coordination numbers $n_{\text{Zn-O}}(r)$ (Fig. 4.2a). The RDF first peak is located at $r_{\text{Zn-O}} = 2.02$ and 2.14 Å for GGA-PBE and vdW-DF2, respectively. The latter value is within the experimental range of observed Zn-O bond lengths, from 2.06 (Kuzmin *et al.*, 1997) to 2.15 Å (Maeda *et al.*, 1996), while the GGA-PBE value is too short. In addition, for the GGA-PBE case, RDF specific to each coordination type $g_{\text{Zn-O}}^{\text{CN}}(r)$ (CN= 4, 5, 6) have been calculated by using the corresponding portions of trajectory (e.g. from 16 to 30 ps for CN=4, see Fig. 4.1): the first peak location is 1.97, 2.05 and 2.11 Å for CN=4, 5 and 6, respectively. This shows that the origin of the too short RDF first peak location obtained with GGA-PBE is the overestimation of contributions from the CN=4 and CN=5 complexes. Further, the $g_{\text{Zn-O}}^{\text{CN=6}}(r)$ obtained with GGA-PBE is quite comparable to the vdW-DF2 $g_{\text{Zn-O}}$ (Fig. 4.2b): this indicates that although modifying the energetics of the

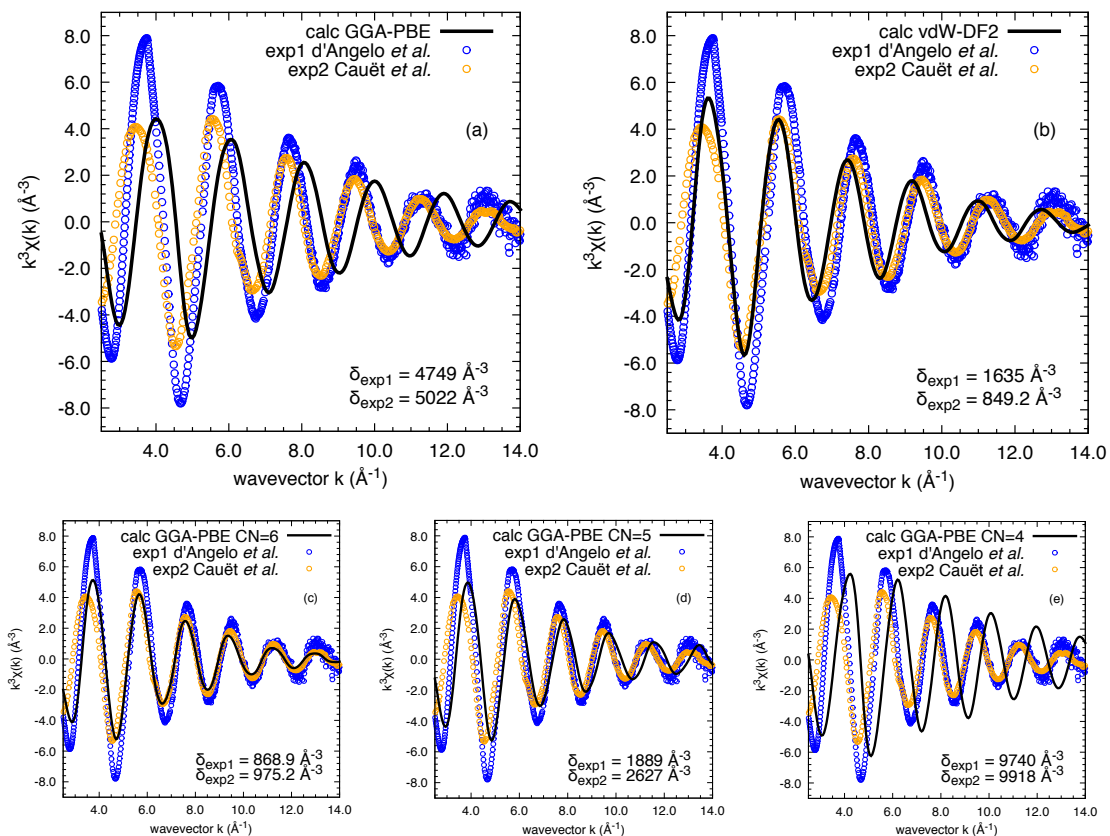


Figure 4.3: Calculated average EXAFS spectra of molecular configurations extracted from (a) the whole GGA-PBE, (b) the whole vdW-DF2 FPMD trajectories, (c) the portion of PBE-GGA trajectory where CN=6, (d) the portion of PBE-GGA trajectory where CN=5 and (e) the portion of GGA-PBE trajectory where CN=4. These calculated spectra are compared with the experimental spectra from D’Angelo et al. (2011) and Cauët et al. (2010).

system, the inclusion of van der Waals interactions has only a minor effect on the geometry of the hexaaquo complex. Table 4.1 summarises structural data extracted from GGA-PBE and vdW-DF2 molecular dynamics trajectories.

We also add in the comparison (Fig. 4.2b) the results from previous GGA studies. The data from Cauët et al. (2010) (who observed only hexaaquo complexes) are quite similar to our GGA-PBE results restricted to the CN=6 trajectory and to the vdW-DF2 full trajectory (Table 4.1) while the data from Liu et al. (2011) (who pinpoint the existence of pentaquo and tetraquo complexes in however unreported proportions) show a shorter RDF first peak at 2.05 Å (and a running coordination number of 5.2 at 2.8 Å). This shows that the position of the RDF first peak is a reasonably good marker of the average coordination number, mostly irrespectively of the functional used.

The GGA-PBE and vdW-DF2 scenario are now tested by comparing EXAFS calculated spectra to experimental ones (D’Angelo et al., 2011; Cauët et al., 2010) (Fig. 4.3). The

Table 4.1: Structural information extracted from GGA-PBE and vdW-DF2 FPMD trajectories. The GGA-PBE trajectory is decomposed in three portions as shown in Figure 4.1 depending on the observed Zn coordination number (CN) and referred below as CN=6, CN=5 and CN=4. Information on Zn-O radial distribution functions $g_{\text{Zn-O}}(r)$ as well as the number of water molecules $n_{\text{H}_2\text{O}}$, average Zn-O distances $r_{\text{Zn-O}}$ in the first and second solvation shells are reported. Average OZnO angle $\langle \text{OZnO} \rangle$, Zn-H distance $r_{\text{Zn-H}}$, O-H bond length $r_{\text{O-H}}$ and HOH angle $\langle \text{HOH} \rangle$ within the first solvation shell are also given. Root mean square σ of these quantities are also reported. Some of these quantities reported by Cauët et al. (2010) are given for comparison.

		GGA-PBE	vdW-DF2	GGA-PBE CN=6	GGA-PBE CN=5	GGA-PBE CN=4	Cauët et al. (2010)
1 st solvation sphere	$g_{\text{Zn-O}}(r)$ 1 st max	2.02	2.14	2.11	2.05	1.97	2.12
	$g_{\text{Zn-O}}(r)$ 1 st min	2.8	2.8	3.0	2.6	2.35	2.8
	$n_{\text{H}_2\text{O}}$	4.70	5.98	5.97	5	4	6
	$\sigma_{n_{\text{H}_2\text{O}}}$	0.84	0.14	0.16			
	$r_{\text{Zn-O}}$	2.13	2.19	2.17	2.10	1.99	2.18
	$\sigma_{r_{\text{Zn-O}}}$	0.20	0.13	0.15	0.12	0.07	0.11
	$\langle \text{OZnO} \rangle$	98	90.1	89.9	96	101	
	$\sigma_{\langle \text{OZnO} \rangle}$	12	7.7	7.9	11	13	
	$r_{\text{Zn-H}}$	2.67	2.78	2.77	2.67	2.58	2.76
	$\sigma_{r_{\text{Zn-H}}}$	0.16	0.15	0.17	0.14	0.12	0.17
	$r_{\text{O-H}}$	1.010	0.996	1.000	1.008	1.019	0.97
	$\sigma_{r_{\text{O-H}}}$	0.033	0.027	0.030	0.033	0.033	0.03
	$\langle \text{HOH} \rangle$	107.2	105.9	106.0	106.9	108.3	106.6
$\sigma_{\langle \text{HOH} \rangle}$	5.4	5.0	5.0	5.3	5.5	5.5	
2 nd solvation sphere	$g_{\text{Zn-O}}(r)$ 2 nd max	3.9	4.3	4.2	4.0	3.9	4.2
	$g_{\text{Zn-O}}(r)$ 2 nd min	4.9	5.1	4.9	4.7	4.5	4.7
	$n_{\text{H}_2\text{O}}$	12.2	14.7	12.0	11.84	9.82	14
	$\sigma_{n_{\text{H}_2\text{O}}}$	1.2	1.5	1.1	0.93	0.92	
	$r_{\text{Zn-O}}$	4.12	4.37	4.33	4.10	3.95	4.22
	$\sigma_{r_{\text{Zn-O}}}$	0.33	0.33	0.30	0.25	0.27	0.27

spectrum obtained from the GGA-PBE trajectory shows significant discrepancies with the experimental ones (Fig. 4.3a): in particular the too large period (in k space) essentially reflects a too short Zn-O distance (typically 2.02 Å versus 2.078 Å experimentally (D’Angelo et al., 2011)). A significant improvement is provided with the vdW-DF2 scheme, the residual between the spectra (δ) being reduced by a factor of about 3-4 (Fig. 4.3b). A slight frequency misfit is still visible, reflecting in this case a slightly too long mean Zn-O distance. As described above for the RDF, the GGA-PBE trajectories can be decomposed according to the Zn coordination number (6, 5 and 4), allowing to produce representative spectra for each type of complex (panels c, d and e of Fig. 4.3). The spectrum obtained for hexaaquo complexes (Fig. 4.3c) shows a pretty good match of the experimental spectra; typically comparable (or slightly better) than that obtained with the vdW-DF2 full trajectory (which corresponds mostly to hexaaquo complexes as well). By contrast, the δ residual significantly increases for lower coordination types, with a severe frequency misfit most pronounced in the tetraaquo case (Fig. 4.3e). This decomposition allows confirming the main origin of the GGA-PBE deficiency, namely a significant overestimation of contributions from 4-fold and 5-fold complexes. While a quantitative assessment of the relative proportion of each complex from the EXAFS spectra is beyond the scope of the present paper, it seems reasonable to discard the presence of tetraaquo complexes in any but marginal proportions. On the other hand, small but possibly sizeable amounts of pentaquo complexes cannot be ruled out, given that the corresponding EXAFS signal is not very different from the hexaaquo one. In any case, these results highlight serious flaws in the GGA picture obtained both in the present work and in the previous study of Liu et al. (2011), which are largely cured within the vdW scheme.

4.4.2 Free-energy profiles

Free-energy profiles related to changes of Zn coordination have been determined with the GGA-PBE functional using metadynamics and umbrella-sampling techniques (Fig. 4.4). Both techniques find hexaaquo complexes to correspond to the highest free-energy minimum of the system followed by pentaquo and finally tetraquo. A summary of the free-energy differences and barrier heights between the three complexes are summarized in Table 4.2. These results are consistent with those of Liu et al. (2011) (also reported in Fig. 4.4 and Table 4.2), obtained by thermodynamic integration of forces using the GGA-BLYP functional. Beyond the overall good agreement between the techniques, our results show a more pronounced barrier height between CN=4 and CN=5 (17-18 kJ mol⁻¹) as compared to those of Liu et al. (2011) (9 kJ mol⁻¹), which is likely a result of the different

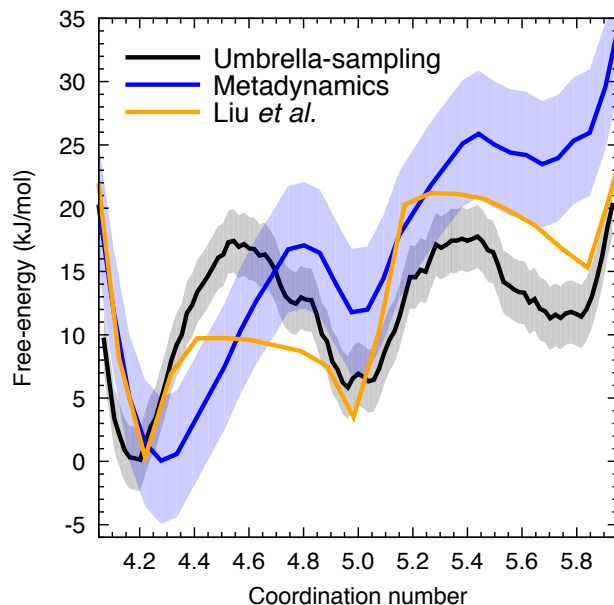


Figure 4.4: Free-energy profiles of Zn coordination calculated from metadynamics or umbrella-sampling techniques using the GGA-PBE functional. Estimated error bars for each technique are added as shaded areas around the free-energy curves. Results are compared with the free-energy profile calculated by thermodynamic integration of forces using GGA-BLYP by Liu et al. (2011). Since a slightly different definition of the coordination numbers was used, the values of Liu et al. (2011) are rescaled to match the values obtained here using Eq 4.2 and 4.3.

GGA functionals used (PBE versus BLYP). In any case, three distinct techniques used to calculate the free-energy profiles, provide the same overall picture (which is in contradiction with experiments). It shows that within the GGA scheme, unbiased MD simulations starting from equilibrated tetraaquo or pentaquo complexes have a small probability to sample the hexaquo state since it requires to overcome a barrier of at least 12 kJ mol^{-1} . The reverse situation (sampling CN=4 or 5 starting from CN=6) is more likely to happen since the corresponding barriers are lowered to $2\text{-}6 \text{ kJ mol}^{-1}$. As a matter of fact, GGA FPMD studies with relatively short trajectory lengths ($\sim 15 \text{ ps}$) (Cauët et al., 2010; Mei et al., 2015) found only hexaquo complexes while longer trajectories ($\geq 30 \text{ ps}$) display the 3 complexes (this work and Liu et al. (2011)).

Back to our results in closer details, the free-energy profiles obtained from metadynamics and umbrella sampling agree within 10 kJ mol^{-1} (Fig. 4.4), as expected from other similar simulations of chemical reactions in solution (Guido et al., 2012) However, two differences regarding the location of the extrema are noticed: first, the coordination number minimum is shifted from 4.28 using metadynamics to 4.20 with umbrella sampling and, second, the maximum of the barrier between CN=4 and CN=5 is shifted from 4.80 (metadynamics) to 4.60 (umbrella-sampling) (Fig. 4.4). These can be ascribed to variations on the protonation state of the first coordination sphere of Zn in tetraaquo species: using

Table 4.2: Summary of the free-energy differences (ΔF) between hexa, penta and tetraaquo-zinc complexes and associated barrier heights calculated from metadynamics using the GGA-PBE functional, and from umbrella-sampling using either the GGA-PBE or the vdW-DF2 functional. The results are compared with those of Liu et al. (2011) obtained from free-energy calculations using the GGA-BLYP functional and thermodynamic integration of forces. Values are given in kJ mol^{-1} .

	Metadynamics using GGA-PBE	Umbrella sampling using GGA-PBE	Umbrella sampling using vdW-DF2	Thermodynamic integration using GGA-BLYP, from Liu et al. (2011)
ΔF_{6-5}	12	6	-4	12
ΔF_{6-4}	24	12	-13	15
ΔF_{5-4}	12	6	-9	3
barrier $_{6 \rightarrow 5}$	2	6	11	6
barrier $_{5 \rightarrow 6}$	14	12	7	18
barrier $_{5 \rightarrow 4}$	5	12	14	6
barrier $_{4 \rightarrow 5}$	17	18	5	9

metadynamics the fraction of deprotonated tetraaquo complexes represent only 0.5 % of the total tetraaquo complexes while this fractions amounts to 1 % with umbrella-sampling. For $s \geq 5.0$, there is no shift between the free-energy profiles and no deprotonated species are observed at those coordination numbers.

We now explore the energetic picture provided by the vdw-DF2 scheme. As the umbrella-sampling calculations carried out previously provided a better convergence than metadynamics¹, we restricted the study to the former technique only. Remarkably, the free-energy profile calculated with the vdW-DF2 functional gives the very opposite trend relative to that of GGA-PBE (Fig. 4.5): hexaaquo complexes now correspond to the lowest free-energy of the system followed by pentaquo and finally by tetraquo complexes. From the GGA-PBE to the vdW-DF2 description, the energy difference ΔF_{6-4} between hexaaquo and tetraquo complexes is reversed from 12 to -13 kJ mol^{-1} . Similarly, ΔF_{6-5} (the energy difference between hexaaquo and pentaquo complexes) is reversed from 6 to -4 kJ mol^{-1} . The value of the barrier height between CN=6 and CN=5 is 11 kJ mol^{-1} , explaining why in vdW-DF2 FPMD trajectory, hexaaquo complexes are mostly observed. Thus the inclusion of vdW forces induces an inversion of the energetic stability of the Zn-aqua complexes which is at the origin of the stabilisation of hexaaquo complexes in FPMD trajectory as evidenced in the previous section (4.4.1). However, the absolute value of $|\Delta F_{6-5}|$ is relatively small (as compared to $|\Delta F_{6-4}|$), thus the presence of a fraction of pentaquo complexes in aqueous Zn solutions cannot be ruled out neither from the energetic calculations nor from the EXAFS spectroscopic measurements.

1. Metadynamics simulations required 180 ps of trajectory (from which only a 52 ps window is used to calculate the free-energy profile) while with umbrella-sampling, only 20 trajectories of 5 ps each were used. The latter provided a smaller error bar than metadynamics in a shorter simulation time. Nonetheless, metadynamics was useful to generate reactive trajectories from which we extracted initial configurations for umbrella sampling.

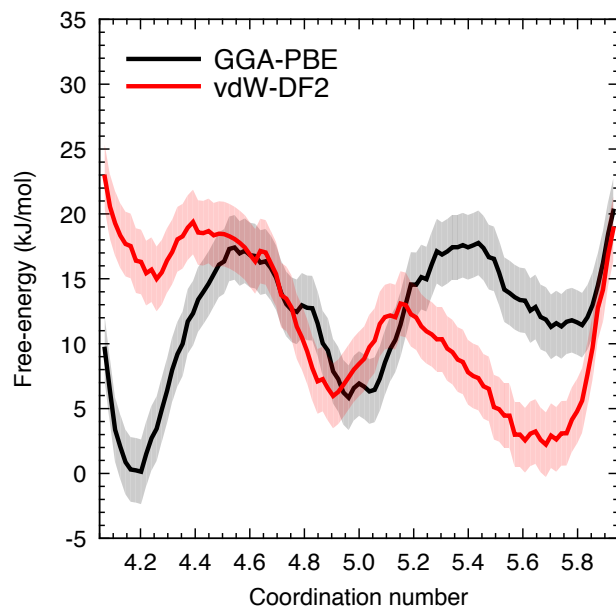


Figure 4.5: Free-energy profiles of Zn coordination calculated from umbrella-sampling using either the GGA-PBE or the vdW-DF2 functional. Shaded areas correspond to estimated error bars.

According to the present free-energy calculations, van der Waals interactions are key ingredients to stabilise hexaaquo zinc state with respect to tetraaquo and pentaquo states at the GGA level. In a previous study of aqueous Zn molecular clusters, Díaz et al. (2000) have pointed out that a stabilisation of hexaaquo zinc complex with respect to the tetraaquo one could be obtained by improving the description of the electronic structure (using calculations at the MP2 level). To further document the respective contribution of electronic exchange and non-local correlation, we have performed additional calculations on the same Zn clusters using hybrid functionals (PBE0 and B3LYP) as well as GGA and vdW functionals (Table S1 in the Supporting Information). On these complexes GGA functionals predict the tetraaquo complex to be the most stable. A better description of the electronic exchange as treated by hybrid functionals leads to the same picture with however a relative stabilising effect on the hexaaquo complex. Only the inclusion of non-local correlation leads to the expected energetic order between the two complexes. Although using a simplified cluster model of Zn environment in water, these additional results point once again towards a dominant role of van der Waals contribution in the relative stability of aqueous Zn^{2+} coordination states.

4.5 Conclusion

Using FPMD simulations, free-energy calculations and simulated EXAFS spectra, we have shown that the description of aqueous Zn solutions as obtained from standard GGA

functionals suffers from a severe overestimation of the stability of tetraaquo complexes (at the expense of the hexaaquo complexes). Further, the origin of the contrasted results obtained from different FPMD GGA studies (Cauët et al., 2010; Mei et al., 2015; Liu et al., 2011) has been unveiled. Indeed, because of the presence of large energy barriers, the simulated system can remain kinetically trapped for relatively long times in the (metastable) hexaaquo state: such a situation will fortuitously give a good account of the experimental situation although being numerically unconverged, leaving the problem unnoticed (Cauët et al., 2010; Mei et al., 2015). The incorrect GGA behaviour is revealed by long trajectories and/or enhanced-sampling techniques (here metadynamics and umbrella-sampling) and by a direct confrontation with experiments. The MD-EXAFS combination used here provides a clear enough test of the GGA insufficiencies.

Strikingly, the use of a recent functional including van der Waals contributions, vdW-DF2, changes drastically the relative energetic stability of the aqua complexes, providing a picture fully consistent with experiments in which Zn appears mostly as a hexaaquo complex. This shows that even weak interactions such as the van der Waals forces must be accounted for a reliable description of the chemical and thermodynamical properties of Zn-bearing aqueous solutions. Although the importance of these contributions has been progressively recognised in the recent years in other systems, we are not aware of any other cases in which they induce such a marked and qualitative change. From the structural point of view however, it should be noticed that the local geometry of the 6-fold coordination complex is only weakly affected by the use of vdW-DF2 as compared to standard GGA.

The present results may have implications for other hydrated cations, in particular regarding the relative stability of various coordination states. It can be anticipated that the use of non-local functionals incorporating van der Waals contributions could improve the description of main group ions (Ohtaki et Radnai, 1993; Marcus, 2009) such as Ca, Na and K, which play important biological roles or, Cd and Hg (Chillemi et al., 2005; Pye et al., 2006; D’Angelo et al., 2008b; Kritayakornupong et al., 2003; D’Angelo et al., 2008a; Mancini et al., 2008)

Acknowledgement

The authors thank P. d’Angelo for providing us with the EXAFS spectra of D’Angelo et al. (2011). This work was performed using HPC resources from GENCI-IDRIS (Grants 2016-i2016041519 and x2017081875). This work was granted access to the HPC resources of The Institute for scientific Computing and Simulation financed by Region Île de France and the project Equip@Meso (reference ANR-10-EQPX- 29-01) overseen by the French National Research Agency (ANR) as part of the "Investissements d’Avenir" programme. This work was supported by the French national programme EC2CO-Biohefect.

Bibliography

- A. Ankudinov, B. Ravel, J. Rehr, et S. Conradson. Real-space multiple-scattering calculation and interpretation of x-ray-absorption near-edge structure. *Phys. Rev. B*, 58(12):7565, 1998.
- M. Arab, D. Bougeard, et K. Smirnov. Molecular dynamics study of the structure and dynamics of Zn²⁺ ion in water. *Chem. Phys. Lett.*, 379(3-4):268–276, 2003.
- H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. van Gunsteren, a. DiNola, et J. R. Haak. Molecular dynamics with coupling to an external bath. *J. Chem. Phys.*, 81(8):3684–3690, 1984.
- C. W. Bock, A. K. Katz, et J. P. Glusker. Hydration of Zinc Ions: A Comparison with Magnesium and Beryllium Ions. *J. Am. Chem. Soc.*, 117(13):3754–3765, 1995.
- W. Bol, G. J. a. Gerrits, et C. L. van Panthaleon Eck. The hydration of divalent cations in aqueous solution. An X-ray investigation with isomorphous replacement. *J. Appl. Crystallogr.*, 3(6):486–492, 1970.
- M. Bonomi, D. Branduardi, G. Bussi, C. Camilloni, D. Provasi, P. Raiteri, D. Donadio, F. Marinelli, F. Pietrucci, R. A. Broglia, et M. Parrinello. PLUMED: A portable plugin for free-energy calculations with molecular dynamics. *Comput. Phys. Commun.*, 180(10):1961–1972, 2009.
- G. Brancato, N. Rega, et V. Barone. Microsolvation of the Zn(II) ion in aqueous solution: A hybrid QM/MM MD approach using non-periodic boundary conditions. *Chem. Phys. Lett.*, 451(1-3):53–57, 2008.
- E. Cauët, S. Bogatko, J. H. Weare, J. L. Fulton, G. K. Schenter, et E. J. Bylaska. Structure and dynamics of the hydration shells of the zn²⁺ ion from ab initio molecular dynamics and combined ab initio and classical molecular dynamics simulations. *J. Chem. Phys.*, 132(19):194502, 2010.
- G. Chillemi, V. Barone, P. D’Angelo, G. Mancini, I. Persson, et N. Sanna. Computational evidence for a variable first shell coordination of the cadmium(II) ion in aqueous solution. *J. Phys. Chem. B*, 109(18):9186–9193, 2005.
- Y. Crespo, F. Marinelli, F. Pietrucci, et A. Laio. Metadynamics convergence law in a multidimensional system. *Phys. Rev. E*, 81(5):055701, 2010.
- P. D’Angelo, V. Barone, G. Chillemi, N. Sanna, W. Meyer-klaucke, N. V. Pavel, L. Sapienza, P. a. Moro, D. Chimica, N. Federico, C. Universitario, S. A. Via, F. Ii, M. S. Angelo, et V. Cintia. Hydrogen and Higher Shell Contributions in Zn 2 + , Ni 2

- + , and Co^{2+} Aqueous Solutions : An X-ray Absorption Fine Structure and Molecular Dynamics Study. *J. Am. Chem. Soc.*, pages 1958–1967, 2002.
- P. D’Angelo, V. Migliorati, G. Mancini, V. Barone, et G. Chillemi. Integrated experimental and theoretical approach for the structural characterization of Hg^{2+} aqueous solutions. *J. Chem. Phys.*, 128(8):084502, 2008a.
- P. D’Angelo, V. Migliorati, G. Mancini, et G. Chillemi. A coupled molecular dynamics and XANES data analysis investigation of aqueous cadmium(II). *J. Phys. Chem. A*, 112(46):11833–11841, 2008b.
- P. D’Angelo, A. Zitolo, F. Ceccacci, R. Caminiti, et G. Aquilanti. Structural characterization of zinc(ii) chloride in aqueous solution and in the protic ionic liquid ethyl ammonium nitrate by x-ray absorption spectroscopy. *J. Chem. Phys.*, 135:154509, 2011.
- N. Díaz, D. Suárez, et K. M. Merz Jr. Hydration of zinc ions: theoretical study of $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4](\text{H}_2\text{O})_{82+}$ and $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{H}_2\text{O})_{62+}$. *Chem. Phys. Lett.*, 326(3-4):288–292, 2000.
- M. Q. Fatmi, T. S. Hofer, B. R. Randolph, et B. M. Rode. An extended ab initio QM/MM MD approach to structure and dynamics of $\text{Zn}(\text{II})$ in aqueous solution. *J. Chem. Phys.*, 123(5):054514–1, 2005.
- G. Ferlat, J.-C. Soetens, A. S. Miguel, et P. A. Bopp. Combining extended x-ray absorption fine structure with numerical simulations for disordered systems. *J. Phys. Condens. Matter*, 17(5):S145, 2005.
- K. Garrity, J. Bennett, K. Rabe, et D. Vanderbilt. Pseudopotentials for high-throughput DFT calculations. *Comput. Mater. Sci.*, 81:446–452, 2014.
- P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G. L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. Dal Corso, S. de Gironcoli, S. Fabris, G. Fratesi, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougoussis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclauzero, A. P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari, et R. M. Wentzcovitch. QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *J. Phys. Condens. Matter*, 21:395502, 2009.
- M. J. Gillan, D. Alfè, et A. Michaelides. Perspective: How good is dft for water? *J. Chem. Phys.*, 144(13):130901, 2016.
- A. Grossfield. Wham: the weighted histogram analysis method, version XXX.

- C. A. Guido, F. Pietrucci, G. A. Gallet, et W. Andreoni. The fate of a zwitterion in water from ab initio molecular dynamics: Monoethanolamine (mea)-co₂. *J. Chem. Theory Comput.*, 9(1):28–32, 2012.
- H. Hay, G. Ferlat, M. Casula, A. P. Seitsonen, et F. Mauri. Dispersion effects in SiO₂ polymorphs: An ab initio study. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, 92(14):1–13, 2015.
- P. Hohenberg et W. Kohn. Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev.*, 136(4):B864–B871, 1964.
- Y. Inada, H. Hayashi, K.-i. Sugimoto, et S. Funahashi. Solvation Structures of Manganese(II), Iron(II), Cobalt(II), Nickel(II), Copper(II), Zinc(II), and Gallium(III) Ions in Methanol, Ethanol, Dimethyl Sulfoxide, and Trimethyl Phosphate As Studied by EXAFS and Electronic Spectroscopies. *J. Phys. Chem. A*, 103(10):1401–1406, 1999.
- D. E. Irish, B. McCarroll, et T. F. Young. Raman Study of Zinc Chloride Solutions. *J. Chem. Phys.*, 39(12):3436, 1963.
- R. Jonchiere, A. P. Seitsonen, G. Ferlat, A. M. Saitta, et R. Vuilleumier. Van der Waals effects in ab initio water at ambient and supercritical conditions. *J. Chem. Phys.*, 135(15), 2011.
- W. Kohn et L. Sham. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys. Rev.*, 385(1951):A1133–A1138, 1965.
- C. Kritayakornupong, K. Plankensteiner, et B. M. Rode. Dynamics in the hydration shell of Hg²⁺ ion: Classical and ab initio QM/MM molecular dynamics simulations. *Chem. Phys. Lett.*, 371(3-4):438–444, 2003.
- S. Kumar, J. M. Rosenberg, D. Bouzida, R. H. Swendsen, et P. A. Kollman. THE weighted histogram analysis method for free-energy calculations on biomolecules. I. The method. *J. Comput. Chem.*, 13(8):1011–1021, 1992.
- A. Kuzmin, S. Obst, et J. Purans. X-ray absorption spectroscopy and molecular dynamics studies of hydration in aqueous solutions. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 9(46):10065–10078, 1997.
- A. Laio et M. Parrinello. Escaping Free-Energy Minima. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 99:12562, 2002.
- D. C. Langreth, B. I. Lundqvist, S. D. Chakarova-Käck, V. R. Cooper, M. Dion, P. Hyldgaard, a. Kelkkanen, J. Kleis, L. Kong, S. Li, P. G. Moses, E. Murray, a. Puzder, H. Rydberg, E. Schröder, et T. Thonhauser. A density functional for sparse matter. *J. Phys. Condens. Matter*, 21(8):084203, 2009.

- K. Lee, É. D. Murray, L. Kong, B. I. Lundqvist, et D. C. Langreth. Higher-accuracy van der Waals density functional. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, 82(8):14, 2010.
- S. Lee, J. Kim, J. K. Park, et K. S. Kim. Ab Initio Study of the Structures , Energetics , and Spectra of Aquazinc (II). *J. Phys. Chem.*, 100(34):14329–14338, 1996.
- G. Licheri et G. Paschina. X-Ray Diffraction Study of Aqueous Solutions of ZnSO₄. *Naturforsch. Tl. A*, 37:1205, 1982.
- X. Liu, X. Lu, R. Wang, et E. J. Meijer. Understanding hydration of Zn²⁺ in hydrothermal fluids with ab initio molecular dynamics. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13(29):13305–13309, 2011.
- M. Maeda, T. Ito, M. Hori, et G. Johansson. The structure of zinc chloride complexes in aqueous solution. *Z. Naturforsch.*, 51A(1-2):63–70, 1996.
- G. Mancini, N. Sanna, V. Barone, V. Migliorati, P. D’Angelo, et G. Chillemi. Structural and Dynamical Properties of the Hg²⁺ + Aqua Ion : A Molecular Dynamics Study. *Direct*, pages 4694–4702, 2008.
- Y. Marcus. Effect of Ions on the Structure of Water : Structure Making and Breaking. *Chem. Rev.*, 109(February):1346–1370, 2009.
- Y. Mei, D. M. Sherman, W. Liu, B. Etschmann, D. Testemale, et J. Brugger. Zinc complexation in chloride-rich hydrothermal fluids (25–600 °C): A thermodynamic model derived from ab initio molecular dynamics. *Geochim. Cosmochim. Ac.*, 150:265–284, 2015.
- B. J. Mhin, S. Lee, S. J. Cho, K. Lee, et K. S. Kim. Zn(H₂O)₂₊₆ is very stable among aqua-Zn(II) ions. *Chem. Phys. Lett.*, 197(1-2):77–80, 1992.
- 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, et J. K. Nørskov. Ab initio van der Waals interactions in simulations of water alter structure from mainly tetrahedral to high-density-like. *J. Phys. Chem. B*, 115(48):14149–14160, 2011.
- A. M. Mohammed, H. H. Loeffler, Y. Inada, K. I. Tanada, et S. Funahashi. Quantum mechanical/molecular mechanical molecular dynamic simulation of zinc(II) ion in water. *J. Mol. Liq.*, 119(1-3):55–62, 2005.
- M. A. Morales, J. R. Gergely, J. McMinis, J. M. McMahon, J. Kim, et D. M. Ceperley. Quantum Monte Carlo benchmark of exchange-correlation functionals for bulk water. *J. Chem. Theory Comput.*, 10(6):2355–2362, 2014.

- A. Munozpaez, R. R. Pappalardo, et E. S. Marcos. Determination of the 2nd Hydration Shell of Cr³⁺ and Zn²⁺ in Aqueous-Solutions by Extended X-Ray-Absorption Fine-Structure. *J. Am. Chem. Soc.*, 117(47):11710–11720, 1995.
- H. Ohtaki et T. Radnai. Structure and dynamics of hydrated ions. *Chem. Rev.*, 93(3): 1157–1204, 1993.
- H. Ohtaki, T. Yamaguchi, et M. Maeda. X-Ray Diffraction Studies of the Structures of Hydrated Divalent Transition-Metal Ions in Aqueous Solution. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 49(3):701–708, 1976.
- M. Pavlov, P. E. M. Siegbahn, et M. Sandström. Hydration of Beryllium, Magnesium, Calcium, and Zinc Ions Using Density Functional Theory. *J. Phys. Chem. A*, 102(1): 219–228, 1998.
- J. P. Perdew, K. Burke, et M. Ernzerhof. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.*, 77:3865–3868, 1996.
- C. C. Pye, M. R. Tomney, et W. W. Rudolph. Cadmium hydration : hexacoordinate or heptacoordinate? *Can. J. Anal. Sci. Spectrosc.*, 51(3):140–146, 2006.
- W. W. Rudolph et C. C. Pye. Zinc(II) Hydration in Aqueous Solution: A Raman Spectroscopic Investigation and An ab initio Molecular Orbital Study of Zinc(II) Water Clusters. *J. Solution Chem.*, 28(9):1045–1070, 1999.
- W. W. Rudolph, M. H. Brooker, et P. R. Tremaine. Raman Spectroscopy of Aqueous ZnSO₄ Solutions under Hydrothermal Conditions: Solubility, Hydrolysis, and Sulfate Ion Pairing. *J. Solut. Chem.*, 28(5):621–630, 1999.
- G. M. Torrie et J. P. Valleau. Nonphysical sampling distributions in Monte Carlo free-energy estimation: Umbrella sampling. *J. Comput. Phys.*, 23(2):187–199, 1977.
- D. van der Spoel, E. Lindahl, B. Hess, A. Van Buuren, E. Apol, P. Meulenhoff, D. Tieleman, A. Sijbers, K. Feenstra, R. van Drunen, et al. Gromacs user manual version 3.3, 2008.
- J. C. Wu, J.-P. Piquemal, R. Chaudret, P. Reinhardt, et P. Ren. Polarizable molecular dynamics simulation of {Zn (II)} in water using the AMOEBA force field. *J. Chem. Theory Comput.*, 6(7):2059–2070, 2010.

Van der Waals contribution to the relative stability of aqueous Zn(2+) coordination states

Manoj Ducher^{*a}, Fabio Pietrucci^a, Etienne Balan^a, Guillaume Ferlat^a, Lorenzo Paulatto^a, Marc Blanchard^b

Supporting Information

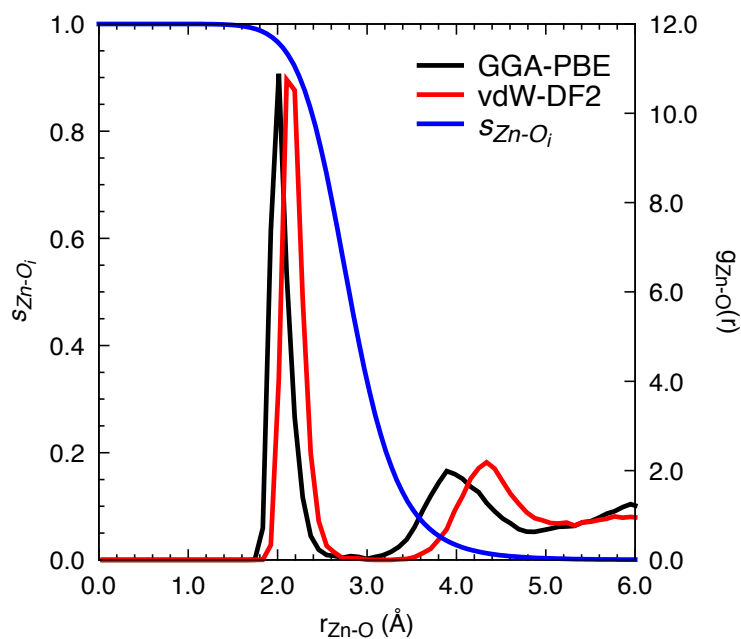


Figure S1: Pair distribution functions obtained from the whole GGA-PBE and vdW-DF2 trajectories and the switching function s_{Zn-O_i} as defined in Eq (3):

$$s_{Zn-O_i} = \frac{1 - \left(\frac{r_{Zn-O_i}}{r_0}\right)^n}{1 - \left(\frac{r_{Zn-O_i}}{r_0}\right)^m}$$

with $n = 10$, $m = 20$ and $r_0 = 2.8 \text{ \AA}$.

*Email address : manoj.ducher@impmc.upmc.fr (Manoj Ducher)

^aInstitut de Minéralogie, de Physique des Matériaux et de Cosmochimie (IMPMC), Sorbonne Universités, UPMC Univ Paris 06, CNRS UMR 7590, Muséum National d'Histoire Naturelle, IRD UMR 206, 4 place Jussieu, F-75005 Paris, France

^bGET, CNRS UMR 5563, IRD UR 234, Université Paul-Sabatier, Observatoire Midi- Pyrénées, 14 avenue Edouard Belin, 31400 Toulouse, France.

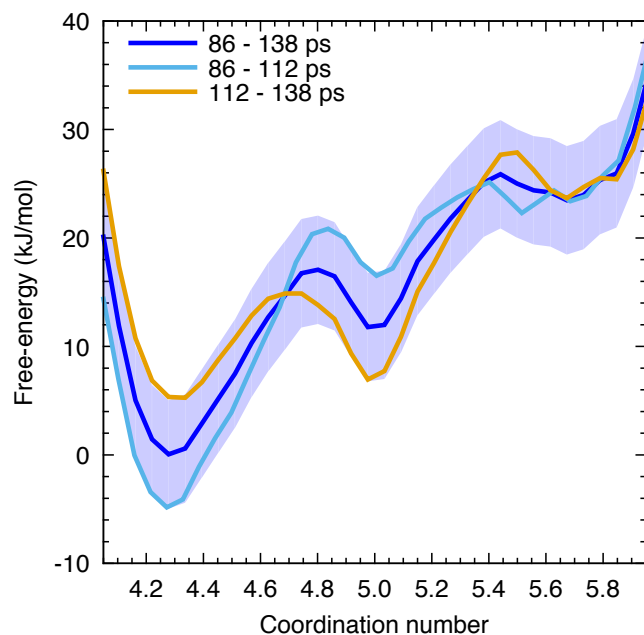


Figure S2: Convergence of the free-energy profile calculated using metadynamics. The free-energy is calculated by summing the gaussians deposited during the trajectory between 86 ps and 138 ps. Free-energy profiles calculated between 86 ps and 112 ps and 112 and 138 ps show the evolution of the profile. The shaded area corresponds to the estimated error bar of ± 5 kJ/mol.

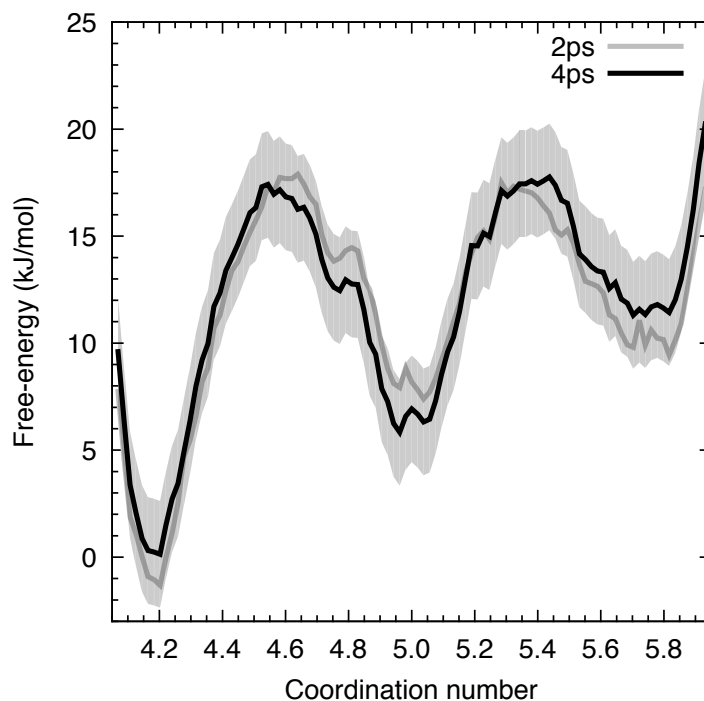


Figure S3: Convergence of the free-energy profile calculated using umbrella-sampling and GGA-PBE functional. For each of the 20 umbrella-sampling window, a trajectory of 5 ps is performed and only the last 4 ps are used to calculated the free-energy profile. The convergence is checked by plotting the profile corresponding to 2 and 4 ps. The shaded area corresponds to an estimated error bar as determined by $\pm kT$ energy at 300 K.

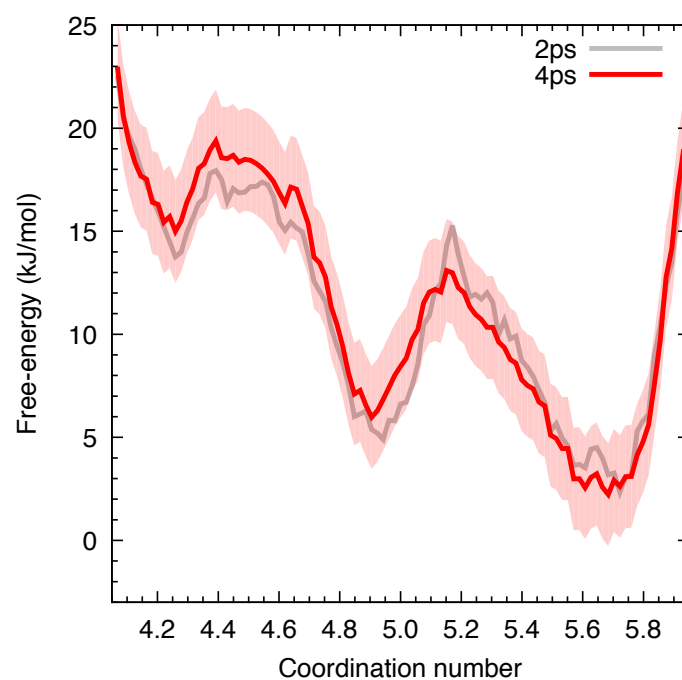


Figure S4: Convergence of the free-energy profile calculated using umbrella-sampling and vdW-DF2 functional. For each of the 20 umbrella-sampling window, a trajectory of 5 ps is performed and only the last 4 ps are used to calculated the free-energy profile. The convergence is checked by plotting the profile corresponding to 2 and 4 ps. The shaded area corresponds to an estimated error bar as determined by $\pm kT$ energy at 300 K.

Investigation of electronic exchange and non-local correlation effects

Computational details

Following Diaz *et al.* (2000), we constructed two Zn clusters ($[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{H}_2\text{O})_8]^{2+}$ and $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$) as shown in Figure S5. We used six functionals including GGA-PBE, GGA-BLYP, PBE0, B3LYP, vdW-DF2 and PBE0+vdW (in the latter case, the gradient correction on correlation initially PBE is replaced by the vdW-DF2 non-local correlation term). For PBE and vdW-DF2 calculations, ultrasoft PBE pseudopotentials from the GBRV library are used with an energy cutoff of 50 Ry. For PBE0 and PBE0+vdW, norm-conserving PBE pseudopotentials from the ONCV library are used with an energy cutoff of 70 Ry. For BLYP and B3LYP calculations, norm-conserving BLYP pseudopotentials (Goedecker-Hartwigsen-Hutter-Teter method) with an energy cutoff of 170 Ry are used. The cutoff values were chosen after total energy convergence tests.

Results and discussion

Table S1. Effect of electronic exchange and non-local correlation on the stability of Zn(II) coordination states.

Functional	Energy $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (Ry)	Energy $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{H}_2\text{O})_8]^{2+}$ (Ry)	Difference $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} -$ $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{H}_2\text{O})_8]^{2+}$ (kJ/mol)
GGA-PBE	-876.892	-876.904	16
vdW-DF2	-881.683	-881.673	-13
PBE0	-811.410	-811.416	8
PBE0+vdW	-814.649	-814.641	-11
GGA-BLYP	-532.893	-532.912	25
B3LYP	-532.338	-532.355	23

The total energy difference between hexaaquo and tetraaquo zinc complexes computed with GGA-PBE and vdW-DF2 functionals are 16 and -13 kJ/mol respectively, very close to the umbrella-sampling results (12 and -13 kJ/mol respectively). This supports that a reasonable description of solvation is provided by these molecular clusters despite their finite size.

With respect to GGA (PBE and BLYP), hybrid functionals (PBE0 and B3LYP) slightly decrease the stability of tetraaquo complex with respect to hexaaquo complex however, without reversing their energetic ordering. The better description of exchange provided by hybrid functionals is thus not sufficient to predict the correct stability. However, as soon as non-local correlation energy is added (compare lines 1 and 2 and lines 3 and 4 of Table S1), the hexaaquo complex has a lower energy than the tetraaquo. Amongst the set of functionals used here, BLYP and B3LYP provide the worst results regarding the stability of Zn(2+) coordination states.

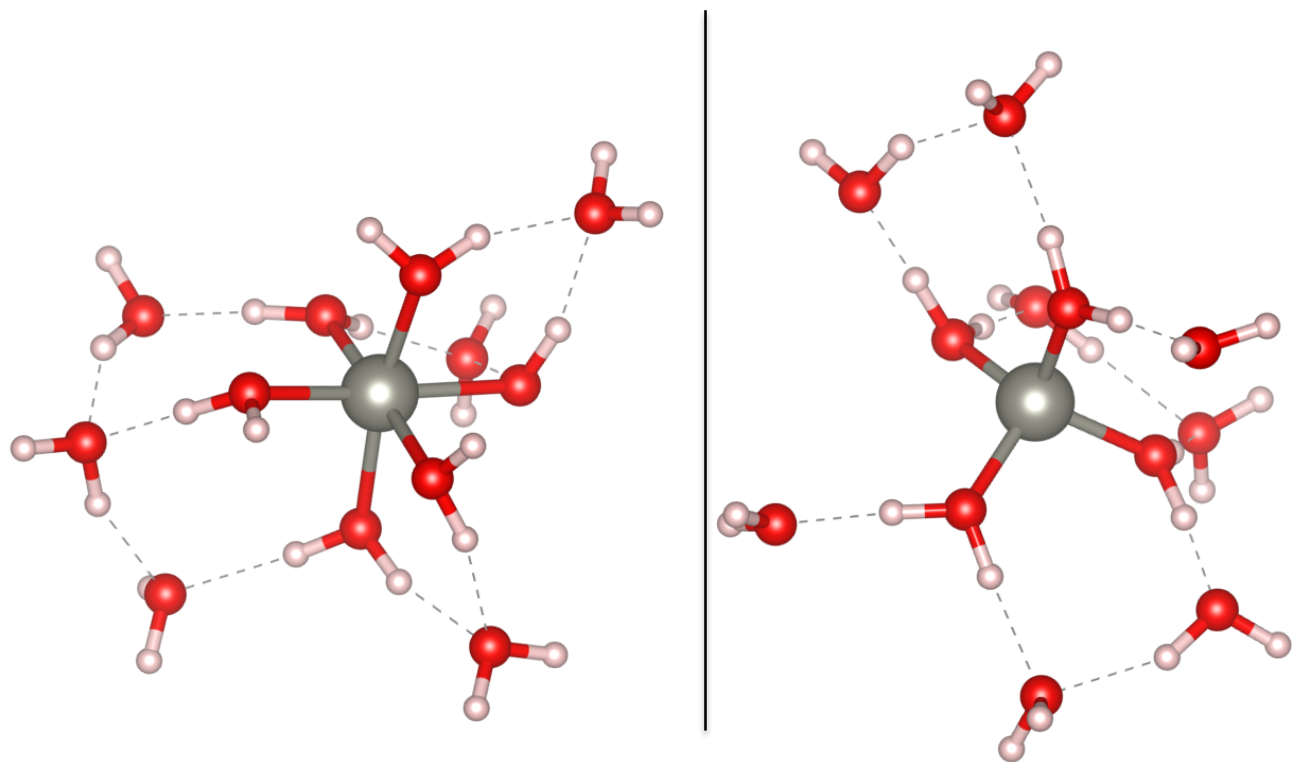


Figure S5: From left to right: hexaaquo zinc cluster $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6 (\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ and tetraaquo zinc cluster $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4 (\text{H}_2\text{O})_8]^{2+}$.

Fractionnement isotopique du zinc entre solide et solution

5.1 Résumé de l'étude

Le Zn aqueux est une espèce importante en solution dont les propriétés isotopiques doivent être calculées pour permettre une interprétation des mesures de fractionnement isotopiques entre solide et solution. Jusqu'à présent, les propriétés isotopiques du zinc aqueux ont uniquement été calculées à partir de la modélisation du zinc comme agrégats moléculaires. Cette approximation omet complètement les effets dynamiques liés à la température et partiellement les effets de solvatation. La dynamique moléculaire permet une description plus fidèle du système en prenant en compte ces effets.

Ici, nous utilisons pour le calcul des propriétés isotopiques, le travail réalisé dans le Chapitre 4 qui a permis de générer des structures de Zn aqueux par dynamique moléculaire. Toutefois, la taille du système calculé et les milliers de configurations sont un frein au calcul des propriétés isotopiques en raison du coût important en temps de calcul. Le travail du Chapitre 3 portant sur l'identification des paramètres cristalochimiques qui contrôlent le facteur β , nous permet de limiter les calculs de propriétés vibrationnelles requis avant de calculer le facteur β . Nous montrons que le facteur β moyen peut-être calculé à partir d'une seule configuration de dynamique moléculaire une fois l'échantillonnage de la trajectoire réalisé. Bien que les fonctionnelles GGA-PBE et vdW-DF2 prédisent des ordres énergétiques des complexes du zinc différents, les facteurs β moyens calculés avec ces deux fonctionnelles sont identiques. Pour le Zn aqueux, la valeur du $\ln \beta$ à 295 K est 2.86 ± 0.04 ‰. En plus de ces calculs, nous avons également calculé les propriétés isotopiques du zinc sur des agrégats moléculaires. Ce type de systèmes a été utilisé jusqu'à maintenant dans toutes les études théoriques portant sur le fractionnement isotopique du zinc. Ces agrégats moléculaires modélisent la solvatation du zinc par un nombre très limité de molécules d'eau allant de 6 à 18. De plus, les calculs d'optimisation des positions atomiques sont réalisés à 0 K. Ainsi, la solvatation et les effets dynamiques manquent dans ces systèmes qui sont donc des approximations du système réel. Toutefois, le nombre

d'atomes limité permet de faire des calculs rapidement et explique la popularité de cette approximation. La comparaison du facteur β obtenu par dynamique moléculaire avec ceux donnés par l'approximation des agrégats moléculaires montre que cette dernière surestime le $\ln \beta$. Pour les modèles d'agrégats moléculaires considérés, la surestimation va de 0.09 ‰ à 0.23 ‰. Ces valeurs ne sont pas négligeables puisque le fractionnement isotopique du Zn entre minéral et solution est compris entre -0.56 ‰ et 1.2 ‰. De plus, cette approximation ne repose sur aucune justification physique pour utiliser un modèle d'agrégat moléculaire plutôt qu'un autre. Pour le zinc, un certain nombre de modèles existe dans la littérature, avec des symétries variées, et aucun n'est représentatif de l'environnement moléculaire moyen déduit par dynamique moléculaire. En conséquence, nous suggérons que l'approche utilisant des agrégats moléculaires devrait être évitée ou utilisée uniquement dans des travaux exploratoires et que celle utilisant la dynamique moléculaire devrait être privilégiée.

Article III : Equilibrium isotopic fractionation between aqueous Zn and minerals from first-principles calculations

Abstract

Hexaaquo Zn complex is a major Zn aqueous species. An accurate determination of its equilibrium isotopic properties is essential to provide reliable mineral-solution equilibrium isotopic fractionations and then to interpret measured isotopic compositions. In this study, we investigate hexaaquo zinc complex isotopic properties at equilibrium using first-principles molecular dynamics (FPMD) based on density functional theory (DFT). This approach takes into account both thermal and solvation effects that lacks in molecular cluster models. While the same computational approach gave for Zn-bearing minerals $\ln \beta$ $^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn}$ in the range 2.2-4.2‰ at 295 K, we find here that aqueous Zn $\ln \beta$ is 2.86 ± 0.04 ‰. Molecular clusters are also modelled and they predict isotopically heavier Zn with respect to FPMD model with $\ln \beta$ overestimated by 0.09 ‰ to 0.23 ‰. These values are small but significant in this Zn system. The comparison of the various approaches that are usually employed to model aqueous species, supports the idea that a proper description of the dynamics of the system is required for a reliable prediction of the isotopic properties of solvated ions and for accurate mineral-solution isotopic fractionation factors.

5.2 Introduction

Numerous studies have focused on Zn because of the anthropic footprint on Zn biogeochemical cycle (Rauch, 2010) and its important biological role (Albarède et al., 2017, and references therein). Our knowledge of global cycle of metal elements depends on our abil-

ity in studying their mobility and their bioavailability. A key parameter controlling them is the chemical speciation in turn controlled by environmental conditions such as temperature, pH, the presence and nature of inorganic and organic phases. Since recently, new insights are provided to the biogeochemical cycling of Zn (for reviews, see Cloquet et al., 2008; Moynier et al., 2017) thanks to the advances in the measurements of non-traditional isotopes. The sensitivity of isotopic fractionation to crystal-chemistry and small Zn local environment modification, allows to probe the involved molecular mechanisms (e.g. Pokrovsky et al., 2005; Juillot et al., 2008; Fujii et al., 2010; Black et al., 2011; Fujii et al., 2011; Fujii et al., 2012; Fujii et al., 2014; Bryan et al., 2015; Guinoiseau et al., 2016; Dong et al., 2016; Ducher et al., 2016).

At Earth's surface, seawater and freshwater constitute together the second largest reservoir of Zn after soil and before anthropic reservoir (Rauch et Pacyna, 2009). A particularly relevant Zn species in aqueous media is the free form of Zn also called aqueous Zn, which is Zn^{2+} solvated by water molecules. It is not only the most mobile, but also the most abundant Zn species in seawater and organic matter-free freshwater (Albarède, 2004, and references therein) and the most bioavailable form according to the free-ion activity model (Morel, 1983; Campbell, 1995). A recent study has further emphasised on the importance of aqueous Zn by suggesting that aqueous Zn could be the species rather than carbonated ones such as ZnCO_3 , used during the formation of foraminiferal calcite (van Dijk et al., 2017). However, Zn isotope composition analysis by Dong et al. (2016) suggested that either a coordination number variation upon adsorption of aqueous Zn or the adsorption of ZnCO_3 species could be at the origin of the adsorbed-solution Zn isotope fractionation. In fact, isotopic signatures of well-identified Zn species in water from controlled experiments are unknown and experimental works rely on the very few theoretical modelling of Zn isotope fractionation (Fujii et al., 2010; Black et al., 2011; Fujii et al., 2011, 2014) to discuss measured values. The theoretical results depend on both the methods used and on the way the aqueous Zn species are described.

The most preferred theoretical method in the case of Zn isotope fractionation at equilibrium is DFT. Within this method Zn species have been modelled only as small static molecular clusters (Fujii et al., 2010; Black et al., 2011; Fujii et al., 2011, 2014). The molecular models in the molecular cluster approach have either one or two solvation shells around a Zn atom. Such modelling is computationally cost-effective, but at the same time, the optimisation of the structures is performed without temperature and with limited solvation effects that are important in liquids (Rustad et al., 2007; Rustad et al., 2008, 2010a; Pinilla et al., 2015; Dupuis et al., 2015). Therefore, the reliability of the calculated isotopic properties can be questioned because of the validity of the molecular cluster model. Furthermore, these theoretical studies, which have investigated dissolved and complexed Zn species in water, have not considered yet solid phases, making difficult the derivation of reliable solid-solution Zn isotope fractionation properties.

In this study, we investigate aqueous Zn isotope fractionation at equilibrium using DFT-based FPMD including dynamical and solvation effects and molecular cluster approach lacking these effects. The methodological aspects related to FPMD approach are presented. The results from the molecular cluster and the more rigorous FPMD approaches allow the comparison and the discussion of the calculated isotopic properties of aqueous Zn between them. This analysis allows us to present robust theoretical mineral-solution Zn isotope fractionations at equilibrium based on the results from this study and the previous one on Zn-bearing minerals (Ducher et al., 2016), using strictly the same computational framework.

5.3 Methods

5.3.1 Equilibrium isotopic fractionation factors

Zn has five stable isotopes: ^{64}Zn , ^{66}Zn , ^{67}Zn , ^{68}Zn , ^{70}Zn , with abundances of 48.6 %, 27.9 %, 4.1 %, 18.8 % and 0.6 % respectively (Sansonetti et Martin, 2005). In this study, we focus on the two most abundant Zn isotopes that are ^{64}Zn and ^{66}Zn . Equilibrium isotopic properties of an element in a given system are determined by the calculation of the reduced partition function ratios also called β -factor. Assuming that equilibrium mass-dependent isotopic fractionation arises mainly from the vibrational motions of atoms and in the harmonic approximation, the β -factor calculation requires only the knowledge of harmonic vibrational frequencies ν_i' and ν_i of the lightest and heaviest isotopologues respectively (Bigeleisen et Mayer, 1947; Blanchard et al., 2017):

$$\beta = \prod_{i=3}^{3N_{at}} \frac{\nu_i}{\nu_i'} \frac{\exp(-h\nu_i/2k_{\text{B}}T)}{1 - \exp(-h\nu_i/k_{\text{B}}T)} \frac{1 - \exp(-h\nu_i'/k_{\text{B}}T)}{\exp(-h\nu_i'/2k_{\text{B}}T)} \quad (5.1)$$

where k_{B} is the Boltzmann constant, h is the Planck constant, T is the temperature and N_{at} is the number of atoms in the computational-cell. Vibrational frequency calculations are performed at the centre of the Brillouin zone and thus, the branch index i starts at 3. As the calculated β -factors are very close to 1, they will be presented as logarithmic quantities ($\ln \beta$) expressed in permil (‰).

5.3.2 Description of aqueous Zn in FPMD and molecular cluster approaches

FPMD approach

To ensure an acceptable sampling of Zn configurational disorder in solution, we perform DFT-based Born-Oppenheimer type first-principles molecular dynamics simulations. The simulation cell contains one Zn atom and 64 water molecules (Figure 5.1). A uniform background charge is applied to compensate for Zn positive charge. The cell-parameter of

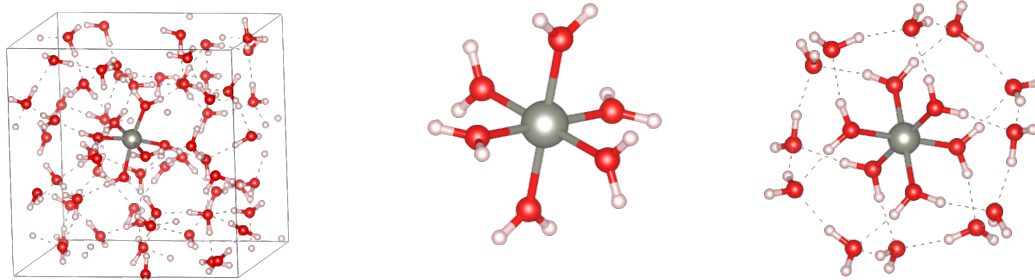


Figure 5.1: Snapshots of modelled aqueous Zn complexes. From left to right: FPMD model with one Zn and 64 H₂O, single solvation shell Zn01 molecular cluster model (Zn[H₂O]₆)²⁺ and double solvation shell Zn05 molecular cluster model (Zn[H₂O]₁₈)²⁺.

the cubic box is set at 12.65 Å, so as to reproduce the experimental density of 1.0 kg/m³ found at room-temperature. The simulation is performed in the *NVT* thermodynamic ensemble with the temperature fixed at 300 K and controlled by a Berendsen thermostat (Berendsen et al., 1984) with a coupling time constant of 0.3 ps. The time step used for the integration of equation of motions to evolve the ionic positions is 0.97 fs. It is chosen such as the shortest vibrational period in the system (OH stretching vibrations with a period of 9 – 10 fs), is about 10 times larger. This kind of FPMD trajectories generate several thousands of molecular configurations, which are an issue for isotopic property calculations. Indeed, β -factors should in principle be calculated on all snapshots before averaging them. Such an approach need an unreasonable computational time. As a consequence, theoretical isotopic fractionation studies based on molecular dynamics (e.g. Kowalski et Jahn, 2011; Kowalski et al., 2013; Pinilla et al., 2015; Dupuis et al., 2015) have all proposed to extract a limited number of snapshots (generally 10 to 20) regularly spaced in time from FPMD trajectories and thus, limit significantly the number of calculations to be performed. In this work, we follow the same method and we extract 20 snapshots from our FPMD trajectories. Although, the number of calculations have decreased, it turns out to be still computationally costly to perform full vibrational frequency calculations on all these snapshots. To overcome this issue, the one-to-one relation between Zn β -factors and Zn interatomic force constants F as shown by Ducher et al. (2016) is used. According to this relation, once, the Zn interatomic force constant is known, corresponding β -factor can be derived since a linear correlation exist between them. As a consequence, the average Zn β -factors can be obtained if the average F of a molecular dynamics trajectory is known. In practice, for each of the 20 snapshots, we calculate F and their average. Among the 20 snapshots, the one having a F value closest to the average is used to perform the full vibrational frequency calculation.

Molecular cluster approach

So far, studies focusing on the calculation of Zn isotope fractionation have modelled aqueous Zn only as molecular clusters (Fujii et al., 2010, 2011; Fujii et al., 2012; Fujii et al., 2014; Black et al., 2011). In order to benchmark our FPMD results, we perform such calculations on five Zn molecular clusters. They were modelled by Black et al. (2011) and have a variable number of water molecules (Figure 5.1). In two of these models, namely Zn01 and Zn02, Zn atom has only a single solvation shell while in the three others (Zn03, Zn04 and Zn05), Zn atom has a double solvation shell. The molecular clusters are isolated in a cubic box with cell parameter of 31.75 Å, which is large enough to avoid the interaction of charged images with their periodic neighbours. In addition, Martyna-Tuckerman corrections (Martyna et al., 1999) are enabled to further isolate the molecule in the simulation box. Before isotopic property calculations, the ionic positions are relaxed using DFT. As we did for molecular dynamics simulation cell, a uniform negative background charge is applied.

5.3.3 Computational details

Molecular dynamics simulations, atomic relaxations and vibrational frequency calculations are carried out using PWSCF and PHONON codes that are included in the DFT-based Quantum ESPRESSO suite of codes (Giannozzi et al., 2009), which uses plane-waves, pseudopotentials and periodic boundary conditions. We use for the exchange-correlation functional the Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) parameterisation (Perdew et al., 1996) of the generalised gradient approximation (GGA) functional and the vdW-DF2 functional (Lee et al., 2010). The latter functional provides a better description than GGA of van der Waals interactions proved to be essential in this system (Ducher et al., 2017). Molecular dynamics simulations are performed with both functionals while molecular cluster calculations are done with GGA-PBE functional. The ionic cores of Zn, O and H are described by ultrasoft pseudopotentials from the GBRV library (Garrity et al., 2014) as in Ducher et al. (2016) and in Ducher et al. (2017). The cut-off energies for wave-functions and charge-density expansions in finite basis-sets are fixed at 50 Ry and 450 Ry respectively. These values although being lower than those used by Ducher et al. (2016), where cut-off energies of 80 Ry and 720 Ry, were used respectively, isotopic properties are unaffected. The Brillouin zone sampling for electronic integration is restricted to the Γ -point. The vibrational frequencies are calculated after diagonalisation of the dynamical matrices for the two Zn isotope masses (^{64}Zn and ^{66}Zn).

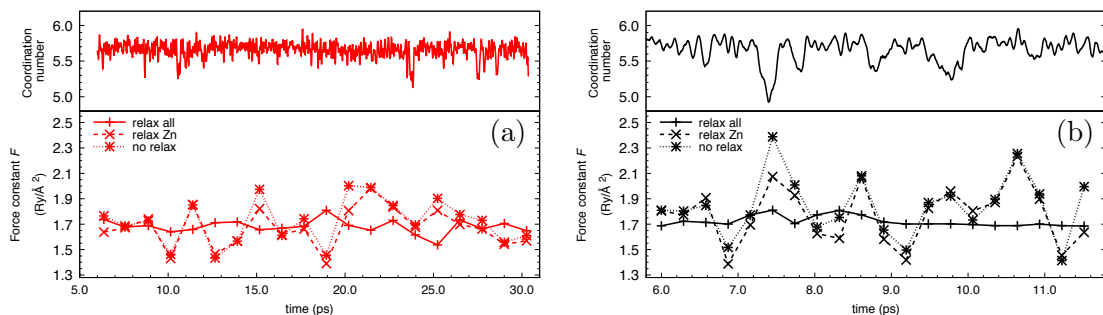


Figure 5.2: Evolution of Zn coordination number (top panels) and calculated interatomic force constants of selected snapshots (bottom panels) from (a) vdW-DF2 and (b) GGA FPMD trajectories.

5.4 Results

5.4.1 Structural properties of aqueous Zn

Molecular dynamics models

Isotopic fractionation property calculations rely on vibrational properties that in turn, depend on the structure of the system under consideration. Consequently, we check the structural properties of our models by comparing them with experimental results. Experimentally, hexaaquo-zinc complex is the main species of Zn when the first coordination sphere of Zn is composed of water molecules only (e.g. Kuzmin et al., 1997, and references therein). In our FPMD trajectories, with both GGA-PBE and vdW-DF2 functionals, hexaaquo-zinc complexes are observed (Fig 5.1 and 5.2). However, with GGA-PBE functional, in addition to these complexes, pentaquo and tetraquo complexes were also observed (Ducher et al., 2017). This is suggested to be due to a poor description of van der Waals interactions by GGA-PBE. VdW-DF2 functional remedies this problem by providing a better description of such interactions and restores the expected energetic order between Zn coordination states. Although, the energetics of the system is functional dependent, the structural properties of a given species, are almost identical. Bond length between the element of interest and its neighbours is an important crystal-chemical parameter controlling isotopic properties (Schauble, 2011; Kowalski et Jahn, 2011; Kowalski et al., 2013; Méheut et Schauble, 2014) through its impact on Zn interatomic force constant as shown by Ducher et al. (2016). The average Zn-O bond length of hexaaquo complexes from GGA-PBE and vdW-DF2 FPMD trajectories are very similar with 2.17 Å and 2.19 Å respectively. These values are overestimated with respect to experimental values that fall in the range of [2.06; 2.15] Å (Kuzmin et al., 1997; Maeda et al., 1996) observed in this system. This effect is due to the GGA-PBE and vdW-DF2 exchange-correlation functionals well known to overestimate bond lengths (e.g. Hamada et Otani, 2010; Hamada, 2014; Ducher et al., 2016). However, EXAFS spectra of calculated hexaaquo complexes in

FPMD trajectories reproduced well the experimental spectrum (Cauët et al., 2010; Ducher et al., 2017) showing that hexaaquo-zinc complexes of DFT-based FPMD simulations are very similar to those of the experiments.

In the case of hexaaquo-zinc complex, experimental studies measured through infrared and Raman spectroscopies, three vibrational modes ν_1 , ν_2 and ν_3 with the first two corresponding to Raman active symmetric stretching modes of Zn-O and the last one to infrared active asymmetric stretching mode (Rudolph et Pye, 1999; Mink et al., 2003). While experimental studies agree on the value of the ν_1 mode, which is found around 390 cm^{-1} , the two other modes are not clearly identified (Rudolph et Pye, 1999; Mink et al., 2003). Moreover, these modes are given assuming the symmetry of the aqueous Zn complex to be O_h , which is not necessarily the case. In fact, the symmetry of all snapshots extracted from FPMD trajectories is C_1 and therefore, a strict comparison between the experimental (poorly determined) frequencies and calculated ones is not straightforward. However, the contribution of vibrational modes to the β -factor will be discussed later on.

Zn molecular clusters

In standard DFT calculations, the hexaaquo zinc complex is stable after atomic position relaxation with GGA-PBE functional. In the optimised structures, the average Zn-O bond length is 2.12 \AA for both Zn01 and Zn02 models, which is lower than FPMD values. This value matches with the 2.13 \AA found using B3LYP functional on such molecular clusters by Fujii et al. (2010) and by Black et al. (2011). With 18 H_2O , the average bond lengths are 2.14 \AA , 2.13 \AA and 2.12 \AA in the Zn03, Zn04 and Zn05 models respectively (Zn03 model being the one with the most scattered Zn-O bond lengths: 2.08 , 2×2.13 , 2.14 , 2.15 and 2.22 \AA). These values are again smaller than the FPMD values.

5.4.2 Reduced partition function ratios of aqueous Zn

FPMD results

Following the method described in Section 4.3, we sample the two FPMD trajectories performed with GGA-PBE and vdW-DF2 functionals and extract 20 snapshots uniformly spaced in time as shown in Figure 5.2. In order to calculate the average β -factor, the snapshot having the average Zn interatomic force constant F should be chosen. On each snapshots, F can be calculated either without any relaxation of atomic positions or after the relaxation of Zn position only or after the relaxation of all positions. In Fig 5.2, Zn interatomic force constants calculated using these three possibilities are shown. However, Eq 5.1 calculating the reduced partition function ratios (β -factors) requires harmonic frequencies. Therefore, the snapshot with all positions relaxed and having the closest F value to the average F (calculated after relaxation of the 20 snapshots and by averaging them) is chosen to perform full-vibrational frequency and β -factor calculations. This is done

Table 5.1: Reduced partition function ratios ($\ln \beta^{66\text{Zn}/64\text{Zn}}$ in ‰) of Zn in selected snapshots from FPMD trajectories performed with GGA-PBE and vdW-DF2 functionals and in molecular clusters on which full vibrational frequency calculations are performed. "average", "minimum" and "maximum" correspond to snapshots having the average, the lowest and the highest Zn interatomic force constant F respectively, which is a measure of Zn-O bond strength.

			$\ln \beta^{66\text{Zn}/64\text{Zn}}$				
			273 K	295 K	300 K	323 K	373 K
FPMD	GGA-PBE	average ($F = 1.72 \text{ Ry}/\text{\AA}^2$)	3.31	2.86	2.77	2.40	1.82
		minimum ($F = 1.68 \text{ Ry}/\text{\AA}^2$)	3.25	2.80	2.71	2.36	1.79
		maximum ($F = 1.81 \text{ Ry}/\text{\AA}^2$)	3.49	3.01	2.92	2.53	1.92
	vdW-DF2	average ($F = 1.68 \text{ Ry}/\text{\AA}^2$)	3.31	2.85	2.76	2.40	1.82
		minimum ($F = 1.54 \text{ Ry}/\text{\AA}^2$)	3.02	2.61	2.53	2.19	1.66
		maximum ($F = 1.81 \text{ Ry}/\text{\AA}^2$)	3.50	3.03	2.93	2.55	1.93
Molecular cluster	GGA-PBE	Zn01 (C_1 symm.)	3.50	3.02	2.92	2.54	1.92
		Zn02 (T_h symm.)	3.70	3.19	3.09	2.68	2.03
		Zn03 (C_1 symm.)	3.49	3.01	2.91	2.53	1.92
		Zn04 (T symm.)	3.42	2.95	2.85	2.48	1.87
		Zn05 (C_3 symm.)	3.50	3.02	2.93	2.54	1.92

for both GGA-PBE and vdW-DF2 trajectories (Table 5.1). In addition to the average snapshot, two others having the lowest and highest F values are used to perform β -factor calculations (Table 5.1). According to these calculations, at the temperature of the FPMD trajectories (300 K), the average $\ln \beta^{66\text{Zn}/64\text{Zn}}$ of GGA-PBE and vdW-DF2 trajectories are 2.77 ‰ and 2.76 ‰ respectively. This small difference is in line with structural properties, which suggested that both functionals predict almost the same aqueous Zn structure. In the following, only GGA-PBE FPMD results will be discussed.

Molecular cluster results

On each of the five Zn molecular clusters, β -factor calculations are performed after full-vibrational frequency calculations. $\ln \beta^{66\text{Zn}/64\text{Zn}}$ at 295 K are found to be scattered around 3 ‰ with a maximum difference between the lowest and highest value of 0.24 ‰. Going from models with a single solvation shell to those having a double solvation shell, $\ln \beta^{66\text{Zn}/64\text{Zn}}$ either remains identical or decreases depending on the models. Between Zn01 and Zn03 having the same symmetry (C_1), the decrease at 295 K is only 0.01 ‰ while between Zn02 (T_h symmetry) and Zn04 (T symmetry), it is 0.24 ‰. $\ln \beta^{66\text{Zn}/64\text{Zn}}$ calculated in molecular clusters are also larger than FPMD values by at least 0.09 ‰ and at most by 0.23 ‰ at 295 K.

5.5 Discussion

5.5.1 Temperature extrapolation of β -factors

Temperature extrapolation of β -factors using Eq 5.1 is a common approximation for the calculation of isotopic properties of minerals in which one assumes that the structure

does not change much with temperature. In liquids however, this assumption should be used with care as these systems are more sensible to thermal effects than solids. FPMD studies performed by Liu et al. (2011) and Mei et al. (2015), investigated the coordination of aqueous Zn at hydrothermal conditions. They observed the destabilisation of the hexaaquo complex and the stabilisation of tetraaquo complexes. However, their calculations were performed using GGA functionals, which give incorrect thermodynamic properties (Ducher et al., 2017). An important point to notice in these GGA simulations is that hexaaquo state is already metastable at room temperature and at high temperature they become completely unstable. With a good description of van der Waals forces, hexaaquo state is the most stable one with respect to tetraaquo and pentaquo states (Ducher et al., 2017). A qualitative estimation shows that an increase of the temperature up to 373 K would be associated with 0.6 kJ mol^{-1} energy increase, which is much smaller than the energy difference between the aqueous Zn states. A change of the coordination state is thus unlikely on this range. Furthermore, the temperature extrapolation up to 373 K is a very reasonable approximation that should not induce any error in the β -factor. Pinilla et al. (2015) showed in the case of Mg isotope fractionation that the temperature extrapolation gives identical results as compared to FPMD calculation performed at different temperatures up to 400 K. Therefore, we use the 273-373 K temperature range to perform polynomial fit of type $ax^2 + bx$, of calculated $\ln \beta^{66\text{Zn}/64\text{Zn}}$ using Eq 5.1. It gives coefficients values of $a = -1.08 \times 10^{-3} \text{ K}^4$ and $b = 0.2613 \text{ K}^2$. For all other full-vibrational frequency based $\ln \beta$ calculations, polynomial fit parameters are reported in Table S1 of Supplementary Information.

5.5.2 Validity of the average force constant approach for the calculation of average β -factor

We calculate average aqueous Zn β -factor from a single molecular dynamics snapshot based on the one-to-one relation between Zn interatomic force constant and $\ln \beta$. The linear correlation between these two quantities has been shown by Ducher et al. (2016) in a previous work for Zn-bearing minerals. We show here that the same relation still holds for aqueous Zn and for both GGA-PBE and vdW-DF2 functionals (Figure 5.3). In fact, using the linear correlation found for Zn-bearing minerals (see Figure 5.3), we determine the average GGA-PBE aqueous Zn $\ln \beta^{66\text{Zn}/64\text{Zn}}$ at 295 K to be 2.88‰. The errorbars $\Delta \ln \beta$ on $\ln \beta$ at a given temperature are calculated using standard error propagation: $\Delta \ln \beta = g'(F)\delta F$ with $g'(F)$ the derivative of the linear correlation function at a given temperature (Table 5.3) and δF the errorbar on F given in Table 5.2. For instance, at 295 K, the expression of the linear correlation is $\ln \beta = 1.5767F + 0.1640$, which leads to an errorbar of 0.04‰. The errorbar estimation shows that the value determined above and the one obtained with full vibrational frequency calculation based on the average snapshot are identical. The validity of the relation means that average snapshot (average

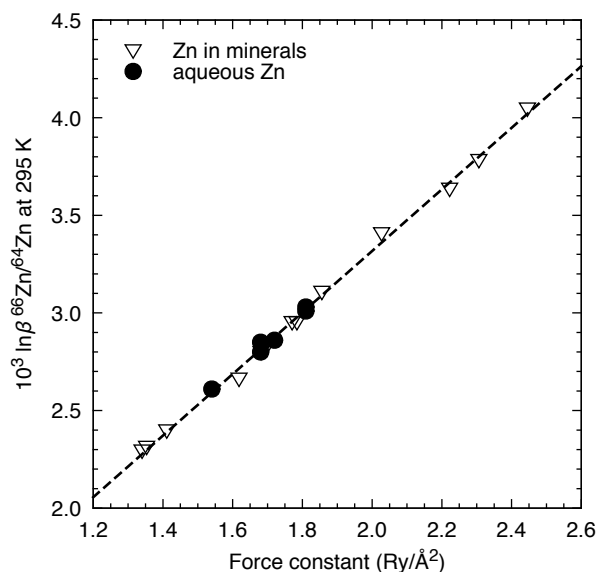


Figure 5.3: Aqueous Zn $\ln \beta^{66\text{Zn}/64\text{Zn}}$ from FPMD GGA-PBE and vdW-DF2 trajectories from Table 5.1 at 295 K reported as a function of Zn interatomic force constant F . The same quantities for Zn in minerals as well as the linear correlation ($\ln \beta^{66\text{Zn}/64\text{Zn}}(\%) = 1.5767F + 0.1640$) from Ducher et al. (2016) are also reported.

Zn molecular environment) selected on the basis of its Zn interatomic force constant value can be used to calculate average β -factor. Furthermore, these results suggests that in the future studies, if the same computational techniques and parameters are used, only the Zn interatomic force constant calculation would be required to derive with good accuracy β -factors without performing a single vibrational frequency calculation.

The length of the vdW-DF2 (24 ps) and GGA-PBE (5.5 ps) trajectories used in the calculation of the force constants are different. In the vdW-DF2 trajectory, snapshots are extracted every 1,300 FPMD steps while in the GGA-PBE trajectory, they are extracted every 300 steps. To rule out any sampling length related effects on F , we have checked the value of F given by the portion of vdW-DF2 trajectory between 6 and 11.5 ps. The whole trajectory and a portion of it give identical F values with $1.68 \pm 0.03 \text{ Ry}/\text{\AA}^2$ and $1.67 \pm 0.03 \text{ Ry}/\text{\AA}^2$ respectively. This shows that short FPMD trajectories of about 5 ps (after equilibration) are already enough for isotopic property calculations. However, we want to stress that the agreement between calculated chemical/thermodynamic properties with experimental results should be checked with longer trajectories.

5.5.3 Effect of atomic position relaxation on reduced partition function ratios of aqueous Zn

In Section 5.4.2, average aqueous Zn β -factor are calculated after relaxation of all atomic positions. The relaxation of all positions is motivated by the requirement of Eq 5.1 to use only harmonic frequencies. If snapshots without relaxation or with only the relax-

Table 5.2: Average Zn interatomic force constants F calculated for GGA-PBE and vdW-DF2 trajectories from 20 FPMD snapshots (in $\text{Ry}/\text{\AA}^2$). The confidence level on average interatomic force constants is 95 % and the confidence interval is calculated assuming a Student’s t-distribution. One standard deviation (1 StDev) of the Zn F is also given. "no relax", "relax Zn" and "relax all" refer to no ionic position relaxation, the relaxation of only Zn positions and the relaxation of all positions respectively. For each relaxation procedure, $\ln \beta$ $^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn}$ are reported using the correlations given in Table 5.3.

		F	1 StDev	$\ln \beta$ at 273 K	$\ln \beta$ at 295 K	$\ln \beta$ at 323 K	$\ln \beta$ at 373 K
GGA-PBE (5.5 ps)	relax all	1.72 ± 0.02	0.04	3.32 ± 0.04	2.86 ± 0.04	2.41 ± 0.03	1.82 ± 0.03
	relax Zn	1.78 ± 0.11	0.23	3.45 ± 0.20	2.97 ± 0.18	2.49 ± 0.15	1.88 ± 0.12
	no relax	1.84 ± 0.12	0.24	3.56 ± 0.22	3.07 ± 0.19	2.57 ± 0.16	1.94 ± 0.13
vdW-DF2 (24 ps)	relax all	1.68 ± 0.03	0.06	3.29 ± 0.06	2.85 ± 0.05	2.38 ± 0.05	1.81 ± 0.04
	relax Zn	1.67 ± 0.08	0.16	3.25 ± 0.15	2.80 ± 0.13	2.34 ± 0.11	1.77 ± 0.09
	no relax	1.72 ± 0.09	0.18	3.34 ± 0.17	2.88 ± 0.15	2.41 ± 0.13	1.82 ± 0.10

Table 5.3: Linear fit calculated from Ducher et al. (2016) data, of type: $aF + b$ of $\ln \beta$ (in %) when plotted as a function of Zn interatomic force constant F (in $\text{Ry}/\text{\AA}^2$) for Zn-bearing minerals. These linear correlations are used to determine β -factors when the full-frequency calculations are not performed and to determine errorbars.

	a ($\text{\AA}^2/\text{Ry}$)	b
273 K	1.8125	0.2233
295 K	1.5767	0.1640
323 K	1.3367	0.1124
373 K	1.0261	0.0553

ation of Zn positions are used to perform vibrational frequency calculations, an important number of imaginary frequencies appear (~ 10 % of total frequencies). The absolute values of these frequencies fall between 0 cm^{-1} and 700 cm^{-1} that is the range in which vibrational modes contribute the most to aqueous Zn β -factor (more than 90 %). In fact, β -factors calculated ignoring these negative frequencies are out of the correlation line of Figure 5.3 (Figure S1 of Supplementary Information). However, we have noticed that even when Zn atoms are out of their equilibrium positions, they are still on their harmonic potential surface thanks to their relatively large atomic mass. Thus, Zn interatomic force constants calculated on unrelaxed snapshots can be used to derive β -factors (using for instance the correlation of Figure 5.3) but full-frequency calculations should not be performed as oxygen (and hydrogen) atoms are likely out of the harmonic potential surface when atomic positions are out of equilibrium. For the two other relaxation procedures ("no relax" and "relax Zn") β -factors are derived at various temperatures (Table 5.2) using linear correlations between F and $\ln \beta$ at various temperatures calculated using data from Ducher et al. (2016) study on Zn-bearing minerals (Table 5.3).

Pinilla et al. (2015) suggested that the relaxation of all positions could remove some of the thermal disorder based on the decrease of average F and the narrowing of F standard deviation with the relaxation. The narrowing is also observed in this work with F calculated after the relaxation of all positions having the smallest standard deviation (Table 5.2.). However, even if, the average F value with relaxation of all positions is

the smallest among the three values with GGA-PBE, we notice that with vdW-DF2 the smallest average F is obtained by relaxing only Zn positions. Therefore, the lower average F value when all atomic positions are relaxed with respect to the values without relaxation and with relaxation of only Zn positions might just be a statistical effect that could disappear if the sampling size is increased.

5.5.4 Comparison with molecular cluster calculations

The earlier studies on Zn isotope fractionation (Fujii et al., 2010, 2011, 2014; Black et al., 2011) have used codes that have a different numerical implementation of DFT than ours, which makes a direct comparison between their results and ours difficult. Indeed, there is a variability in the calculated β -factors depending on the nature and size of the basis-set used as it was shown by the study of Fujii et al. (2011) in which $\ln \beta$ variation of almost 1‰ was observed between $6-311G(d)$ and $6-31+G(d,p)$ basis-sets at room temperature. In order to compare molecular dynamics and molecular cluster approaches, aqueous Zn are modelled as small molecular clusters with one or two solvation shells within the same computational method. This also allows the discussion of the solvation and structural disorder effects and to check the validity of the molecular cluster approach.

Molecular cluster calculations are performed by relaxing all ionic positions at 0 K. Therefore, we compare FPMD results obtained with relaxation ("relax all"), which involve also a relaxation at 0 K. The comparison of the β -factors calculated from the molecular cluster approach with FPMD derived β -factor show that all five molecular cluster models overestimate $\ln \beta$ by 0.09‰ to 0.23‰ (Table 5.4). In order to investigate the origin of this difference, two new models are made from the relaxed average FPMD snapshot. In the new models, only 1 Zn atom and either one solvation shell (FPMD cluster $(\text{Zn}[\text{H}_2\text{O}]_6)^{2+}$) or two solvation shells (FPMD cluster $(\text{Zn}[\text{H}_2\text{O}]_{18})^{2+}$) are left from the initial FPMD configuration $(\text{Zn}[\text{H}_2\text{O}]_{64})^{2+}$. Once the models are made, the atomic positions are either relaxed again with DFT or not before β -factor calculations. The other modelling details are the same as for molecular cluster models. With only the first solvation shell kept, the average Zn-O bond length with relaxation is 2.12 Å with all six bond lengths being equal while without relaxation it is 2.15 Å with a standard deviation of 0.08 Å. Therefore, the structural disorder is completely removed by the relaxation of atomic positions when only one solvation shell is present. The consequence of this average bond length decrease is an increase of $\ln \beta$ at 295 K from 2.86‰ that is the FPMD value to 3.03‰. For the same model when atomic positions are unrelaxed, the value of $\ln \beta$ at 295 K is 2.99‰. The decrease from 3.03‰ to 2.99‰ is attributed to the contribution of first solvation shell structural disorder. The $\ln \beta$ value calculated without relaxation but only one solvation shell is still larger than the FPMD value by 0.13‰. This overestimation is due to the absence of solvation shells other than the first one. Indeed, when two solvation shells

Table 5.4: Calculated $\ln \beta$ $^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn}$ at 295 K (in %) from molecular cluster models with one (Zn01 and Zn02) and two solvation (Zn03, Zn04 and Zn05) shells, molecular dynamics model (FPMD $\text{Zn}[\text{H}_2\text{O}]_{64}^{2+}$ and cluster models made from the molecular dynamics model (FPMD cluster $\text{Zn}[\text{H}_2\text{O}]_6^{2+}$ and FPMD cluster $\text{Zn}[\text{H}_2\text{O}]_{18}^{2+}$). Our results are compared with Black et al. (2011) study in which two basis-set were used with B3LYP functional. For Black et al. (2011) study, the top values in each row correspond to *aug-cc-pVDZ* basis-set for all atoms while the bottom values correspond to *LANL2DZ* basis-set for Zn and *6-31G** for O and H atoms. Fujii et al. (2011) also studied aqueous Zn with B3LYP functional and *6-311+G(d,p)* basis-set and their results are reported for comparison.

Model	Chemical formula	Symmetry	This study	Black et al. (2011)	Fujii et al. (2011)
Zn01	$(\text{Zn}[\text{H}_2\text{O}]_6)^{2+}$	C_1	3.02	3.11 3.82	
Zn02	$(\text{Zn}[\text{H}_2\text{O}]_6)^{2+}$	T_h	3.19	3.21 3.82	3.33
Zn03	$(\text{Zn}[\text{H}_2\text{O}]_{18})^{2+}$	C_1	3.01	3.23 3.93	3.64
Zn04	$(\text{Zn}[\text{H}_2\text{O}]_{18})^{2+}$	T	2.95	3.17 3.89	
Zn05	$(\text{Zn}[\text{H}_2\text{O}]_{18})^{2+}$	C_3	3.02	3.36 3.89	
FPMD	$(\text{Zn}[\text{H}_2\text{O}]_{64})^{2+}$	C_1	2.86 ± 0.04		
FPMD cluster (positions relaxed)	$(\text{Zn}[\text{H}_2\text{O}]_6)^{2+}$	C_1	3.03		
FPMD cluster (positions not relaxed)	$(\text{Zn}[\text{H}_2\text{O}]_6)^{2+}$	C_1	2.99		
FPMD cluster (positions relaxed)	$(\text{Zn}[\text{H}_2\text{O}]_{18})^{2+}$	C_1	2.82		

are kept, the magnitude of the variation is much more limited and a $\ln \beta$ of 2.82% is calculated that is within the errorbar of the FPMD value. In fact, in this case, the relaxation of atomic positions has no effect on the average Zn-O bond length, which is the same as the unrelaxed value with however a smaller dispersion of individual bond lengths (0.04 Å) with respect to unrelaxed configuration (0.08 Å). These calculations show that structural disorder has a relatively minor impact on β -factor value and solvation effects are much more important comparatively. The importance of a second solvation shown here is in line with the findings of Rustad et al. (2008) and Rustad et al. (2010a) works in other systems and also later seen by Dupuis et al. (2015) and Pinilla et al. (2015). In the molecular cluster models, with one solvation shell (Zn01 and Zn02), neither the structural disorder nor the "full" solvation effects are present and they cannot pretend to represent aqueous Zn molecular environment. In those with two solvation shells (Zn03, Zn04 and Zn05), the solvation effects are reasonably well captured. However, they display β -factors different from the FPMD value. This is because these cluster models do not represent the average molecular environment of Zn as their Zn interatomic force constants are not representative of the average value. With these models, it is possible to obtain a relatively low value of F resulting in a lower β -factor as with Zn04 model but this is only a coincidence.

The conclusions drawn from the comparison of molecular clusters results with FPMD

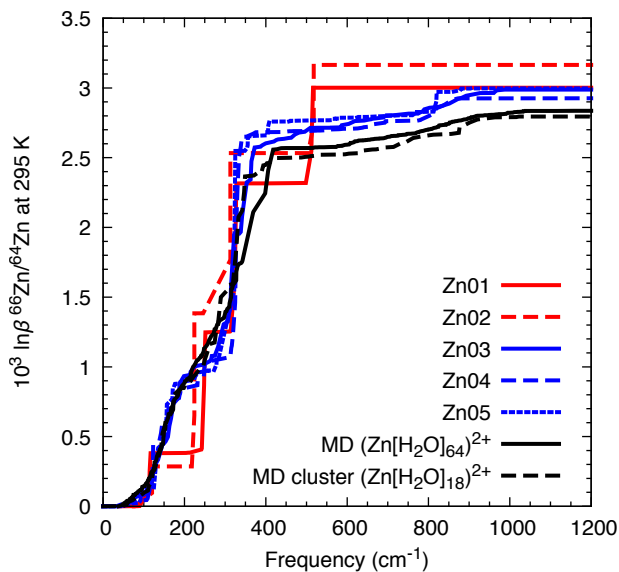


Figure 5.4: Contribution of vibrational frequencies to the β -factor expressed as $\ln \beta^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn}$ (in ‰) at 295 K. The number of water molecules and crystallographic symmetry of each model are given in Table 5.4.

ones are further supported by the analysis of vibrational frequency contribution to the β -factor (Figure 5.4). The importance of the second shell for a good description of vibrational properties is seen here. When only one solvation shell is modelled, the vibrational modes that contribute to the β -factor have wavenumbers smaller than 520 cm^{-1} . The HOH rocking modes that appear around 510 cm^{-1} make a contribution to $\ln \beta$ at 295 K of 0.6 ‰ due to the displacement of O atoms. Such an important effect is not observed with larger number of solvation shells. The contributions of water molecules vibrational modes after 400 cm^{-1} are only around 0.2 ‰ to 0.3 ‰ to $\ln \beta$ at 295 K and they are spread over a broad range comprised between 400 cm^{-1} and 1000 cm^{-1} . Vibrational mode contribution to the β -factor between molecular cluster models with two solvation shells and FPMD model is almost identical up to 320 cm^{-1} . Between 320 cm^{-1} and 400 cm^{-1} , ν_1 and ν_3 modes appear and they contribute less to the β -factor in the FPMD model with 64 H_2O than in the molecular cluster models (Zn03, Zn04 and Zn05). Although, molecular cluster models with two solvation shells provide a better description of the vibrational modes, there is still a difference with the FPMD model having 64 H_2O . However, FPMD based cluster model with 18 H_2O and FPMD model with 64 H_2O display almost the same contribution of vibrational modes to the β -factor with only a small difference between 320 cm^{-1} and 400 cm^{-1} (Figure 5.4). This is in line with the calculated β -factor values that are very close between these models (Table 5.4). Therefore, a good estimation of the average aqueous Zn β -factor with good vibrational frequency description can be provided

by the average FPMD configuration in which only two solvation shells are kept.

We notice a decrease of β -factors when the number of solvation shells is increased from one to two (Table 5.4). Our observation is in line with quantum chemical calculations performed by Rustad et al. (2010b) on Mg^{2+} , who also showed a β -factor decrease with increasing number of solvation shells. However, it is in contradiction with Fujii et al. (2010, 2011) calculations based on DFT (Table 5.4), which show an increase of $\ln \beta$ by 0.3‰ at room temperature, when the number of solvation shells is increased from one to two. Black et al. (2011) show also similar trend, although, there is one case in their calculations where a β -factor decrease is observed when the number of water molecules is increased (between Zn02 and Zn04 models with their largest basis-set, Table 5.4). The increase of β -factor with the solvation might be related to the nature and size of the basis-set. Indeed, Rustad et al. (2010b), Black et al. (2011) and Fujii et al. (2011) show a decrease of β -factors with increasing basis-set size. However, it could also be related to the fact that the clusters having two solvation shells are not representative of the molecular environment of Zn in water at room temperature.

5.5.5 Mineral-solution fractionation

Isotopic fractionation properties of minerals have been investigated by Ducher et al. (2016). As the numerical methods are the same as in this study, Zn β -factors in minerals can be compared with aqueous Zn β -factor calculated here (Figure 5.5). Among the broad range of mineral phases considered, aqueous Zn has the largest β -factor of the phases having Zn only in oxygen octahedral sites, i.e. smithsonite and gunningite (Figure 5.5). Aqueous Zn has also a β -factor larger than the Zn octahedral sites of adamite and hydrozincite (in these two minerals, Zn displays various coordination numbers). The aqueous Zn Zn-O bond is therefore strong. This is explained by the absence of strongly bound neighbours to Zn first neighbours, which results in a higher charge on O atoms. Minerals in which Zn occupies a tetrahedral site (gahnite, hemimorphite, zincite, franklinite) or have two types of sites with different symmetry (hydrozincite, adamite) would be enriched in heavy Zn isotopes with respect to aqueous Zn (Figure 5.5). In thermodynamic equilibrium, smithsonite would be significantly depleted in ^{66}Zn with respect to the hexaaquo Zn complex (-0.56 ‰ at 295 K for smithsonite-solution). In contrast, minerals like the spinel gahnite would be strongly enriched in ^{66}Zn (1.19‰ at 295 K for gahnite-solution). This illustrates the largest mineral-solution fractionations that one can expect, based on the phases considered in these works.

In Ducher et al. (2016), the aqueous Zn β -factor was roughly estimated from a small molecular cluster model. The present revised value leads to fractionations at 295 K, of -0.46 ‰ for sphalerite-solution and 0.34 ‰ for hydrozincite-solution. Although slightly larger, these values are in fair agreement with the experimental values of Veeramani et al. (2015), which are -0.30 ‰ and 0.18 ‰ respectively. In these experiments, Zn speciation

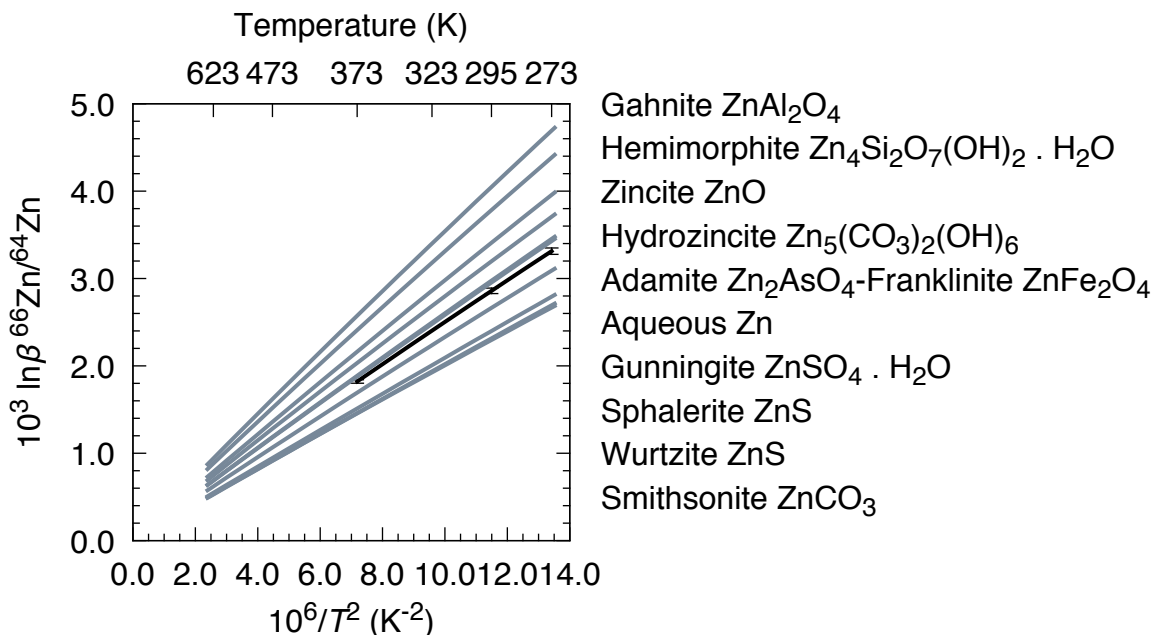


Figure 5.5: Temperature dependence of reduced partition function ratios (β -factors). Aqueous Zn β -factor with associated errorbars is given in black. Gray lines correspond to Zn β -factors in Zn-bearing minerals calculated by Ducher et al. (2016). The name of the phases are given by descending order of $\ln \beta$ at the right side of the plot.

in solution is uncertain but this comparison seems to suggest that the isotopic equilibrium is attained or nearly attained.

During oxidative weathering experiments of sphalerite-rich rocks, Fernandez et Borrok (2009) measured a $\Delta^{66}\text{Zn}_{\text{sphalerite-solution}}$ comprised between -0.2‰ to 0.0‰ . Sphalerite has one of the lowest β -factor among all investigated phases with $\ln \beta = 2.40\text{‰}$ at 295 K. The fractionation between sphalerite and aqueous Zn (-0.46‰) cannot explain the experimental value. However, the authors suggested that this value could represent the fractionation between sphalerite and the oxidation product of this mineral that could be Zn-sulfate. Gunningite which is a Zn-sulfate has a $\ln \beta$ of 2.66‰ at 295 K. The fractionation between sphalerite and gunningite is therefore -0.26‰ that is close to the measured fractionation. These values could indicate that the main process controlling the isotopic fractionation is the Zn crystal-chemical environment change between sphalerite and gunningite. It would also mean that dissolution of gunningite during the experiments likely did not induce an important isotopic fractionation and therefore, the local environment of Zn in solution would be close to the one found in gunningite. However, the experimental values can also be explained by an isotopic fractionation between gunningite and aqueous Zn, which give a fractionation of -0.20‰ . This possibility means that the formation of gunningite from sphalerite in the experiments did not induce major isotopic fractionation.

5.6 Conclusion

Using first-principles molecular dynamics based on density functional theory, we have calculated aqueous Zn isotopic properties. The average aqueous Zn β -factor has been calculated using an efficient sampling strategy based on the one-to-one relation between Zn interatomic force constant and β -factor, and using a single molecular dynamics snapshot that corresponds to the configuration having the average Zn interatomic force constant. Statistical error on $\ln \beta$ due to the sampling is also estimated using the same relation. At 295 K, $\ln \beta$ $^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn}$ is calculated to be $2.86 \pm 0.04\%$. We have investigated the validity of the molecular cluster approach. This approach gives overestimated β -factors for all models. The thorough investigation of single shell molecular cluster models shows that they lack solvation effects and thus, capture badly vibrational properties. The comparison of double solvation shell molecular cluster models with FPMD model shows that they describe reasonably well the solvation effects but they do not represent the average Zn molecular configuration and if they did, it would be only a coincidence. Our results indicate that thermodynamic equilibrium can lead to Zn isotope fractionation ranging from -0.56% to 1.2% at 295 K between mineral phases and aqueous Zn. The isotopic fractionation is high especially when a coordination number change occurs. The β -factors presented here and in Ducher et al. (2016) provide a sound basis for interpreting mineral-solution Zn isotope fractionations.

The one-to-one relation between $\ln \beta$ and Zn interatomic force constant being valid for aqueous Zn in the same way as for Zn in minerals and the identification of average Zn molecular environment based on Zn interatomic force constant, allows to tackle isotopic properties of a wide range of systems including for example Zn complexed by ligands such as Cl^- and CO_3^{2-} , at a limited computational cost without sacrificing the accuracy. From the experimental side, isotopic fractionation studies in which Zn speciation is controlled and the effect of parameters such as pH, Zn and ligand concentrations are investigated, are much required in order to validate the theoretical predictions. The complete understanding of equilibrium Zn isotope fractionation in relatively simple well-constrained systems would help interpreting measurements done on natural samples and would allow more complex systems to be modelled.

5.7 Acknowledgement

This work was performed using HPC resources from GENCI-IDRIS (Grant 2016-i2016041519). This work was granted access to the HPC resources of The Institute for scientific Computing and Simulation financed by Region Île de France and the project Equip@Meso (reference ANR-10-EQPX- 29-01) overseen by the French National Research Agency (ANR) as part of the "Investissements d'Avenir" programme. This work was supported by the

French national programme EC2CO-Biohefect.

Bibliography

- F. Albarède. The stable isotope geochemistry of Copper and Zinc. *Rev. Mineral.*, 55 (2002):409–427, 2004.
- F. Albarède, P. Télouk, et V. Balter. Medical Applications of Isotope Metallomics. *Rev. Mineral. Geochemistry*, 82(1):851–885, 2017.
- H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. van Gunsteren, a. DiNola, et J. R. Haak. Molecular dynamics with coupling to an external bath. *J. Chem. Phys.*, 81(8):3684–3690, 1984.
- J. Bigeleisen et M. G. Mayer. Calculation of Equilibrium Constants for Isotopic Exchange Reactions. *J. Chem. Phys.*, 15(5):261–267, 1947.
- J. R. Black, A. Kavner, et E. A. Schauble. Calculation of equilibrium stable isotope partition function ratios for aqueous zinc complexes and metallic zinc. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 75(3):769–783, 2011.
- M. Blanchard, E. Balan, et E. Schauble. Equilibrium Fractionation of Non-Traditional Isotopes: a Molecular Modeling Perspective. *Rev. Mineral. Geochem.*, 82(1):27–63, 2017.
- A. L. Bryan, S. Dong, E. B. Wilkes, et L. E. Wasylenki. Zinc isotope fractionation during adsorption onto Mn oxyhydroxide at low and high ionic strength. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 157(2015):182–197, 2015.
- P. Campbell. Interactions between trace metals and aquatic organisms: a critique of the free-ion activity model. *Metal speciation and bioavailability in aquatic systems*, 1995.
- E. Cauët, S. Bogatko, J. H. Weare, J. L. Fulton, G. K. Schenter, et E. J. Bylaska. Structure and dynamics of the hydration shells of the Zn^{2+} ion from ab initio molecular dynamics and combined ab initio and classical molecular dynamics simulations. *J. Chem. Phys.*, 132(19):194502, 2010.
- C. Cloquet, J. Carignan, M. F. Lehmann, et F. Vanhaecke. Variation in the isotopic composition of zinc in the natural environment and the use of zinc isotopes in biogeosciences: A review. *Anal. Bioanal. Chem.*, 390(2):451–463, 2008.
- S. Dong et L. E. Wasylenki. Zinc isotope fractionation during adsorption to calcite at high and low ionic strength. *Chem. Geol.*, 447:70–78, 2016.
- M. Ducher, M. Blanchard, et E. Balan. Equilibrium zinc isotope fractionation in Zn-bearing minerals from first-principles calculations. *Chem. Geol.*, 443:87–96, 2016.

- M. Ducher, F. Pietrucci, E. Balan, G. Ferlat, L. Paulatto, et M. Blanchard. van der waals contribution to the relative stability of aqueous zn(2+) coordination states. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 0(0):null, 2017.
- R. Dupuis, M. Benoit, E. Nardin, et M. Méheut. Fractionation of silicon isotopes in liquids: The importance of configurational disorder. *Chem. Geol.*, 396:239–254, 2015.
- A. Fernandez et D. M. Borrok. Fractionation of Cu, Fe, and Zn isotopes during the oxidative weathering of sulfide-rich rocks. *Chem. Geol.*, 264(1-4):1–12, 2009.
- T. Fujii et F. Albarède. Ab initio calculation of the Zn isotope effect in phosphates, citrates, and malates and applications to plants and soil. *PLoS ONE*, 7(2):0–4, 2012.
- T. Fujii, F. Moynier, P. Telouk, et M. Abe. Experimental and theoretical investigation of isotope fractionation of zinc between aqua, chloro, and macrocyclic complexes. *J. Phys. Chem. A*, 114(7):2543–2552, 2010.
- T. Fujii, F. Moynier, M. L. Pons, et F. Albarède. The origin of Zn isotope fractionation in sulfides. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 75(23):7632–7643, 2011.
- T. Fujii, F. Moynier, J. Blichert-Toft, et F. Albarède. Density functional theory estimation of isotope fractionation of Fe, Ni, Cu, and Zn among species relevant to geochemical and biological environments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 140(2014):553–576, 2014.
- K. Garrity, J. Bennett, K. Rabe, et D. Vanderbilt. Pseudopotentials for high-throughput DFT calculations. *Comput. Mater. Sci.*, 81:446–452, 2014.
- P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G. L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. Dal Corso, S. de Gironcoli, S. Fabris, G. Fratesi, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougoussis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclauzero, A. P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari, et R. M. Wentzcovitch. QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *J. Phys. Condens. Matter*, 21:395502, 2009.
- D. Guinoiseau, A. Gélabert, J. Moureau, P. Louvat, et M. F. Benedetti. Zn Isotope Fractionation during Sorption onto Kaolinite. *Environ. Sci. Technol.*, page acs.est.5b05347, 2016.
- I. Hamada. van der waals density functional made accurate. *Phys. Rev. B*, 89(12):121103, 2014.
- I. Hamada et M. Otani. Comparative van der waals density-functional study of graphene on metal surfaces. *Phys. Rev. B*, 82(15):153412, 2010.

- F. Juillot, C. Maréchal, M. Ponthieu, S. Cacaly, G. Morin, M. Benedetti, J. L. Hazemann, O. Proux, et F. Guyot. Zn isotopic fractionation caused by sorption on goethite and 2-Lines ferrihydrite. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 72(19):4886–4900, 2008.
- P. M. Kowalski et S. Jahn. Prediction of equilibrium Li isotope fractionation between minerals and aqueous solutions at high P and T: An efficient ab initio approach. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 75(20):6112–6123, 2011.
- P. M. Kowalski, B. Wunder, et S. Jahn. Ab initio prediction of equilibrium boron isotope fractionation between minerals and aqueous fluids at high P and T. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 101(2013):285–301, 2013.
- A. Kuzmin, S. Obst, et J. Purans. X-ray absorption spectroscopy and molecular dynamics studies of hydration in aqueous solutions. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 9(46):10065–10078, 1997.
- K. Lee, É. D. Murray, L. Kong, B. I. Lundqvist, et D. C. Langreth. Higher-accuracy van der Waals density functional. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, 82(8):14, 2010.
- X. Liu, X. Lu, R. Wang, et E. J. Meijer. Understanding hydration of Zn²⁺ in hydrothermal fluids with ab initio molecular dynamics. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13(29):13305–13309, 2011.
- M. Maeda, T. Ito, M. Hori, et G. Johansson. The structure of zinc chloride complexes in aqueous solution. *Z. Naturforsch.*, 51A(1-2):63–70, 1996.
- G. J. Martyna et M. E. Tuckerman. A reciprocal space based method for treating long range interactions in ab initio and force-field-based calculations in clusters. *J. Chem. Phys.*, 110(6):2810, 1999.
- M. Méheut et E. a. Schauble. Silicon isotope fractionation in silicate minerals: Insights from first-principles models of phyllosilicates, albite and pyrope. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 134:137–154, 2014.
- Y. Mei, D. M. Sherman, W. Liu, B. Etschmann, D. Testemale, et J. Brugger. Zinc complexation in chloride-rich hydrothermal fluids (25–600 °C): A thermodynamic model derived from ab initio molecular dynamics. *Geochim. Cosmochim. Ac.*, 150:265–284, 2015.
- J. Mink, C. Németh, L. Hajba, M. Sandström, et P. L. Goggin. Infrared and Raman spectroscopic and theoretical studies of hexaaqua metal ions in aqueous solution. *J. Mol. Struct.*, 661-662(1-3):141–151, 2003.
- F. Morel. *Principles of aquatic chemistry*, volume 446. Wiley New York, 1983.

- F. Moynier, D. Vance, T. Fujii, et P. Savage. The Isotope Geochemistry of Zinc and Copper. *Rev. Mineral. Geochem.*, 82(1):543–600, 2017.
- J. P. Perdew, K. Burke, et M. Ernzerhof. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.*, 77:3865–3868, 1996.
- C. Pinilla, M. Blanchard, E. Balan, S. K. Natarajan, R. Vuilleumier, et F. Mauri. Equilibrium magnesium isotope fractionation between aqueous Mg^{2+} and carbonate minerals: Insights from path integral molecular dynamics. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 163(2015):126–139, 2015.
- O. S. Pokrovsky, J. Viers, et R. Freyrier. Zinc stable isotope fractionation during its adsorption on oxides and hydroxides. *J. Colloid and Interface Sci.*, 291(1):192–200, 2005.
- J. N. Rauch. Global spatial indexing of the human impact on Al, Cu, Fe, and Zn mobilization. *Environ. Sci. Technol.*, 44(15):5728–5734, 2010.
- J. N. Rauch et J. M. Pacyna. Earth’s global Ag, Al, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb, and Zn cycles. *Glob. Biogeochem. Cycles*, 23(2):1–16, 2009.
- W. W. Rudolph et C. C. Pye. Zinc(II) Hydration in Aqueous Solution: A Raman Spectroscopic Investigation and An ab initio Molecular Orbital Study of Zinc(II) Water Clusters. *J. Solution Chem.*, 28(9):1045–1070, 1999.
- J. R. Rustad et E. J. Bylaska. Ab initio calculation of isotopic fractionation in $\text{B}(\text{OH})_3(\text{aq})$ and $\text{BOH}_4(\text{aq})$. *J. Am. Chem. Soc.*, 129(8):2222–2223, 2007.
- J. R. Rustad, S. L. Nelmes, V. E. Jackson, et D. A. Dixon. Quantum-chemical calculations of carbon-isotope fractionation in $\text{CO}_2(\text{g})$, aqueous carbonate species, and carbonate minerals. *J. Phys. Chem. A*, 112(3):542–555, 2008.
- J. R. Rustad, E. J. Bylaska, V. E. Jackson, et D. A. Dixon. Calculation of boron-isotope fractionation between $\text{B}(\text{OH})_3(\text{aq})$ and $\text{B}(\text{OH})_4(\text{aq})$. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 74(10):2843–2850, 2010a.
- J. R. Rustad, W. H. Casey, Q. Z. Yin, E. J. Bylaska, A. R. Felmy, S. A. Bogatko, V. E. Jackson, et D. A. Dixon. Isotopic fractionation of $\text{Mg}^{2+}(\text{aq})$, $\text{Ca}^{2+}(\text{aq})$, and $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ with carbonate minerals. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 74(22):6301–6323, 2010b.
- J. E. Sansonetti et W. C. Martin. Handbook of basic atomic spectroscopic data. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 34(4):1559–2259, 2005.
- E. A. Schauble. First-principles estimates of equilibrium magnesium isotope fractionation in silicate, oxide, carbonate and hexaaquamagnesium(2+) crystals. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 75(3):844–869, 2011.

- I. van Dijk, L. J. de Nooijer, M. Wolthers, et G. J. Reichart. Impacts of pH and [CO₃²⁻] on the incorporation of Zn in foraminiferal calcite. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 197: 263–277, 2017.
- H. Veeramani, J. Eagling, J. H. Jamieson-Hanes, L. Kong, C. J. Ptacek, et D. W. Blowes. Zinc isotope fractionation as an indicator of geochemical attenuation processes. *Environ. Sci. Technol. Lett.*, 2(11):314–319, 2015.

Equilibrium zinc isotope fractionation between aqueous Zn and minerals from first-principles calculations

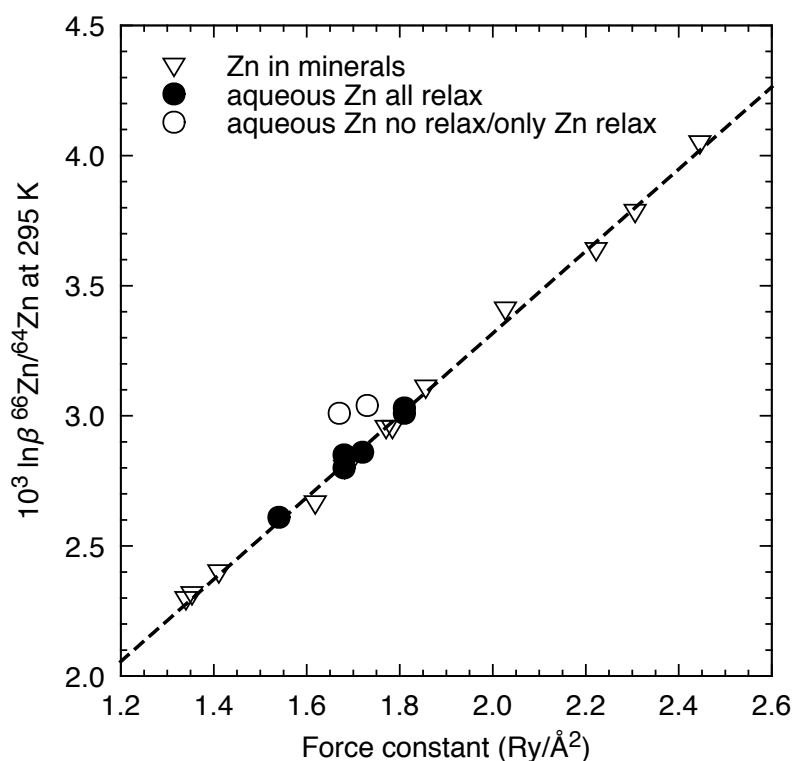
Manoj Ducher^a, Marc Blanchard^a, Etienne Balan^a

Supplementary information

Table S1: Polynomial fits of type $ax^2 + bx$ with $x = 10^6/T^2$ of $\ln \beta$ calculated for the various Zn models of the study.

Model	a (K ⁴)	b (K ²)
Zn01	-1.03×10^{-3}	0.2745
Zn02	-1.04×10^{-3}	0.2898
Zn03	-1.10×10^{-3}	0.2745
Zn04	-1.00×10^{-3}	0.2680
Zn05	-1.04×10^{-3}	0.2750
FPMD GGA-PBE	-1.08×10^{-3}	0.2613
FPMD vdW-DF2	-1.05×10^{-3}	0.2604

Figure S1: Correlation between $\ln \beta$ and Zn interatomic force constant. Only when all atomic positions are relaxed (aqueous Zn all relax), the points for aqueous Zn fall on the correlation line. Otherwise, if the positions are not relaxed or only Zn positions are relaxed (aqueous Zn no relax/only Zn relax), the points are significantly out of the correlation.



Email address : manoj.ducher@impmc.upmc.fr (Manoj Ducher)

^aInstitut de Minéralogie, de Physique des Matériaux et de Cosmochimie (IMPMC), Sorbonne Universités, UPMC Univ Paris 06, CNRS UMR 7590, Muséum National d'Histoire Naturelle, IRD UMR 206, 4 place Jussieu, F-75005 Paris, France

^bGET, CNRS UMR 5563, IRD UR 234, Université Paul-Sabatier, Observatoire Midi- Pyrénées, 14 avenue Edouard Belin, 31400 Toulouse, France.

Propriétés isotopiques du zinc dans des minéraux communs de sols pollués

A travers l'étude sur les minéraux porteurs de Zn, nous avons pu mettre en évidence la variabilité du facteur β qui dépend de l'environnement cristallochimique du zinc (Chapitre 3). La modélisation du zinc aqueux a démontré le rôle important que jouent les interactions de van der Waals dans la stabilisation du complexe du zinc hexaaquo (Chapitre 4) et a permis de calculer ses propriétés isotopiques (Chapitre 5). Nous étendons maintenant l'étude des propriétés isotopiques à d'autres minéraux couramment retrouvés dans les sols naturellement ou anthropiquement enrichis en Zn. L'étude de ces minéraux est importante, car ils jouent un rôle déterminant dans le piégeage et le relargage du zinc dans les sols et donc contrôlent sa mobilité (Jacquat et al., 2009a). Plusieurs études ont mis en évidence la présence de plusieurs phases porteuses de Zn (ou associées au zinc) dans ces environnements (e.g. Juillot et al., 2003; Panfili et al., 2005; Jacquat et al., 2009a,b; Le Pape et al., 2014). Parmi ces phases, on observe des minéraux comme la sphalérite, la gahnite et la franklinite que nous avons déjà étudiées et d'autres comme les hydroxydes doubles lamellaires (LDH) (Juillot et al., 2003), les phyllosilicates tels que la kaolinite et la vermiculite, les oxyhydroxydes de fer tels que la goethite et la ferrihydrite ou encore, la calcite (Panfili et al., 2005; Jacquat et al., 2009a,b).

Dans la liste des minéraux donnée ci-dessus, nous pouvons distinguer deux groupes basés sur la quantité de Zn dans leurs structures cristallines : d'un côté les LDH dans lesquels le Zn peut-être un élément majeur dans la composition chimique et de l'autre ceux dans lesquels le Zn est retrouvé en traces (kaolinite, goethite, ferrihydrite et calcite). Contrairement aux minéraux évoqués dans le Chapitre 3, ces derniers demandent un effort particulier de modélisation à cause de leurs structures complexes et/ou à cause de l'incorporation du zinc en tant qu'élément en trace. Dans ce chapitre, nous nous intéresserons, dans un premier temps, aux LDH. Nous étudierons en détail leur structure complexe et nous présenterons leurs propriétés isotopiques. Dans un second temps, nous examinerons les propriétés isotopiques de la kaolinite, de la goethite et de la calcite zincifères.

6.1 Description cristallographique des hydroxydes doubles lamellaires contenant du zinc

6.1.1 La formation des LDH

La présence des LDH dans les sols pollués par le zinc a été mise en évidence par plusieurs études dont celles de Juillot et al. (2003), Nachtegaal et Sparks (2004), Nachtegaal et al. (2005) et Jacquat et al. (2009b). Ce minéral se révèle être particulièrement intéressant, car le Zn est un élément majeur dans sa composition chimique. En conséquence, le zinc est plus difficilement mobilisable que lorsqu'il est adsorbé sur les surfaces minérales : une quantité importante de Zn peut y être potentiellement piégée à long terme. La formation des LDH est favorisée à des pH autour de 8-9 alors que respectivement au-delà et en deçà, ce sont les formations d'hydroxydes de Zn et d'Al qui sont favorisées (Johnson et Glasser, 2003a,b). La précipitation des LDH est observée sur des substrats contenant de l'aluminium tels que γ -Al₂O₃ ou des phyllosilicates qui relarguent l'aluminium lors de leur dissolution (d'Espinose de la Caillerie et al., 1995; Ford et Sparks, 2000). Parmi les espèces contenant du zinc dans les sols pollués par l'activité métallurgique, les LDH constituent avec les phyllosilicates contenant du zinc (Zn-phyllosilicates), la majorité (50 à 70 %) d'après l'étude de Nachtegaal et al. (2005). Dans cette fraction, les LDH pourraient même constituer la plus grande part (75 %) devant les Zn-phyllosilicates (25 %) comme le suggère Voegelin et al. (2005). Dès lors, nous percevons la nécessité d'étudier le Zn dans cette phase minérale à travers ses propriétés isotopiques.

6.1.2 La structure des LDH

La structure des LDH peut-être comprise à partir de celle de la brucite Mg(OH)₂ (Figure 6.1a). Cette dernière est formée de feuillets d'octaèdres Mg(OH)₆ dans le plan xy . Les feuillets interagissent entre eux grâce aux interactions de type van der Waals suivant la direction c qui est aussi celle des liaisons O-H des groupements hydroxyles. Lorsque le cation Mg²⁺ est substitué par un cation trivalent comme Al³⁺, le feuillet acquiert une charge positive permanente¹ et l'espace entre deux feuillets augmente ce qui crée un espace interfoliaire. La compensation de cette charge a lieu à travers l'intercalation d'un anion dans l'espace interfoliaire qui peut aussi contenir des molécules d'eau. Nous aboutissons ainsi, à partir de la structure de la brucite à celle des LDH (Figure 6.1b). Ces derniers ont une formule chimique de la forme : $[M_{1-x}^{II}M_x^{III}(\text{OH})_2]^{x+}[A^{n-}]_{x/n} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ avec respectivement M^{II} et M^{III} des cations divalents (Mg²⁺, Fe²⁺, Zn²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, Co²⁺, Cd²⁺) et trivalents (Al³⁺, Fe³⁺) (Evans et Slade, 2006). La structure des LDH est complexe avec une structure lamellaire, la présence d'espaces interfoliaires contenant des anions et susceptible d'être

1. Cette propriété particulière des LDH d'avoir des feuillets chargés positivement et donc d'avoir la capacité d'échanger les anions de l'espace interfoliaire est étudiée notamment en médecine pour créer des vecteurs pouvant transporter et libérer des principes actifs.

hydratés, des concentrations variables de cations divalents et trivalents et la possibilité de former plusieurs polytypes.

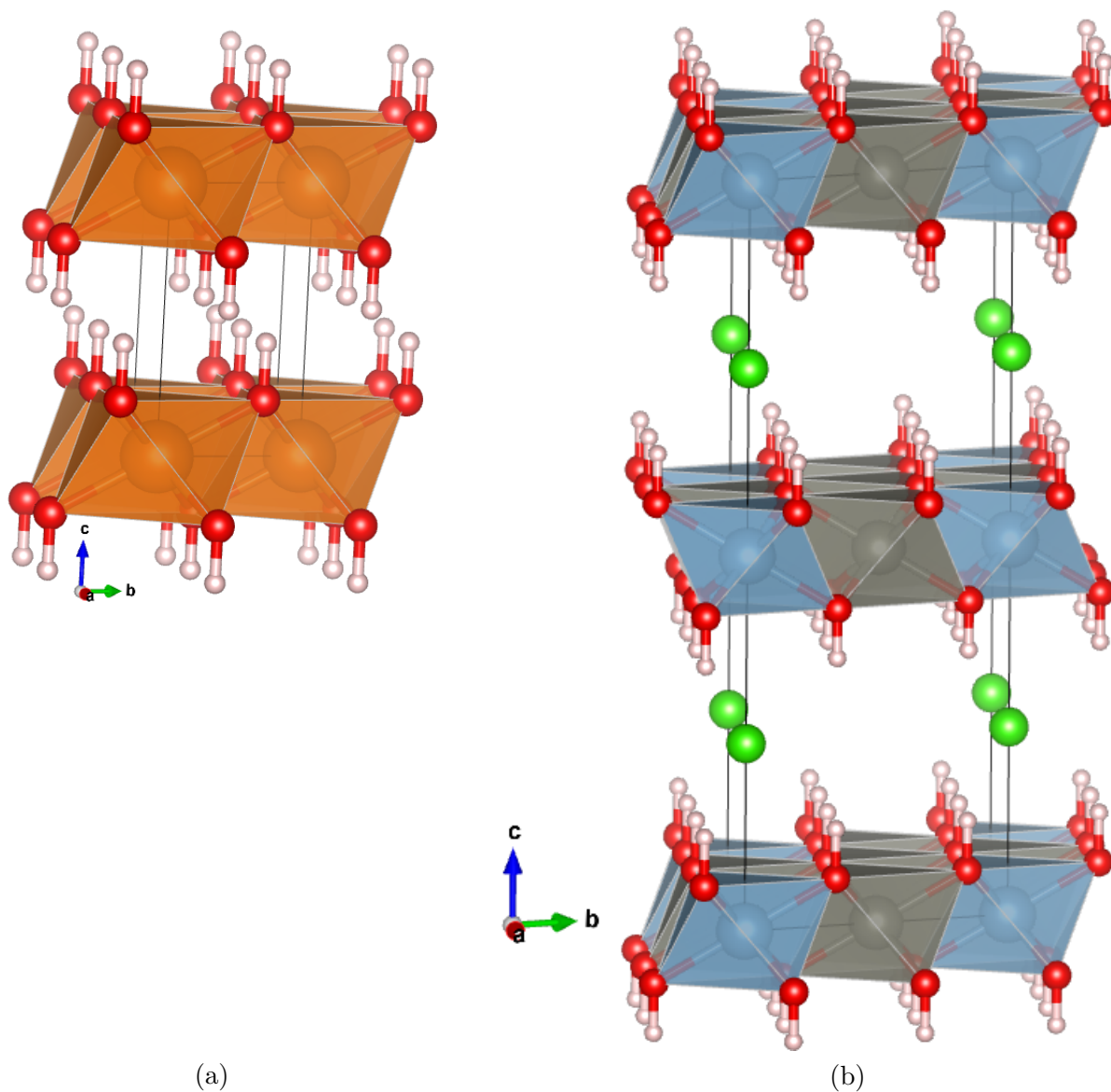


Figure 6.1: (a) Structure de la brucite $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Les feuillets se composent d'octaèdres $\text{Mg}(\text{OH})_6$ (orange). (b) Structure d'un LDH (polytype 2H_1 déshydraté avec $R_{\text{M}^{\text{III}}/\text{M}^{\text{II}}} = 3$). Des octaèdres $\text{Zn}(\text{OH})_6$ (gris) et $\text{Al}(\text{OH})_6$ (bleu) forment les feuillets. L'anion présent dans l'espace interfoliaire est le Cl^- (vert) qui compense la charge positive des feuillets. Les atomes d'oxygène et d'hydrogène sont respectivement en rouge et en blanc.

Les polytypes des LDH

Les différents polytypes des LDH apparaissent avec la translation des feuillets les uns par rapport aux autres et avec la permutation des sites occupés par les cations et les groupements hydroxyles. Un LDH ayant un feuillet décalé sur deux sera un polytype 2 tandis

que celui ayant trois feuillets décalés les uns rapport aux autres sera un polytype 3. De plus, à nombre de feuillets égal, l'agencement de ces derniers conduit soit à une symétrie hexagonale (H) ou soit à une symétrie rhomboédrique (R). Au sein d'un feuillet, il existe trois types de sites notés A, B et C dans le plan (110) (Figure 6.2). Deux de ces sites accueillent des OH tandis que l'autre accueille le cation M^{II} ou M^{III} . Un site A ou B ou C qui accueille un cation (M^{II} ou M^{III}) est noté respectivement a ou b ou c. Lorsque la position des cations dans les sites A, B et C change, cela conduit à des nouveaux polytypes. Nous pouvons notamment avoir le cas où les OH de deux feuillets successifs se font face (arrangement prismatique) ou le cas opposé (arrangement octaédrique), notés respectivement « = » et « - » ci-dessous. Les travaux de Bookin et Drits (1993) et Bookin et al. (1993) donnent les différents polytypes résultants des différents arrangements possibles des feuillets et des sites. A titre d'exemple, nous donnons ici, les douze combinaisons possibles pour les polytypes ayant deux et trois feuillets² :

... AbC=CbA=AbC ...	2H ₁
... AbC-AcB-AbC ...	2H ₂
... AbC=CaB=BcA=AbC ...	3R ₁
... AbC-BcA-CaB-AbC ...	3R ₂
... AbC-AcB-AcB-AbC ...	3H ₁
... AbC-AcB-CaB-AbC ...	3H ₂
... AbC-AcB=BcA-AbC ...	3H ₃
... AbC-AbC=CbA=AbC ...	3H ₄
... AbC-AcB=BaC-AbC ...	3H ₅
... AbC-AcB-CbA=AbC ...	3H ₆
... AbC-AbA-BcA=AbC ...	3H ₇

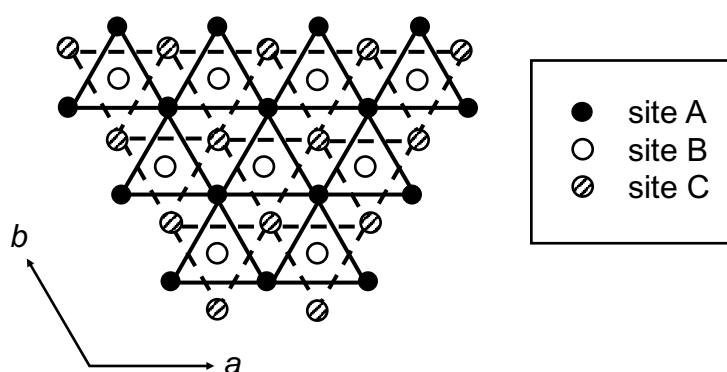


Figure 6.2: Sites A, B et C dans un feuillet brucitique (trioctaédrique) dans le plan (110).

A cause de ces différences, les clichés de diffraction des LDH de polytypes 2H et 3R sont différents. Des transformations (parfois réversibles) entre ces polytypes ont été mises

2. Il existe des polytypes plus complexes avec six feuillets par exemple.

en évidence expérimentalement. Le polytype 3R a notamment tendance à se transformer en 2H avec la déshydratation (Taylor, 1973; Hines et al., 2000). Cette expérience montre le rôle important que joue le réseau complexe de liaisons hydrogènes dans l'espace interfoliaire dans la stabilisation de la structure. L'augmentation de la pression pourrait aussi conduire à la transformation du polytype 3R en 2H (Parthasarathy et al., 2002). Toutefois, il faut noter que les échantillons naturels présentent des défauts d'empilement et que plusieurs polytypes peuvent coexister (Bellotto et al., 1996; Stanimirova, 2001).

La nature de l'anion

Il a été montré que la nature de l'anion dans l'espace interfoliaire peut-être l'origine de l'arrangement prismatique ou octaédrique des OH. En particulier, Cl^- et CO_3^{2-} favorisent respectivement les arrangements prismatiques et octaédriques (Taylor, 1973; Ennadi et al., 2000) alors que le sulfate SO_4^{2-} peut exister dans les deux arrangements (Bookin et al., 1993). D'autres anions comme OH^- , I^- , Br^- , F^- , NO_3^- , HPO_4^{2-} et ClO_4^- peuvent également jouer le rôle de contre-charges (Khan et O'Hare, 2002, et les références y contenues). Même si la diversité des anions paraît importante, Kagunya et al. (1998) montrent que les modes de vibration impliquant les atomes des feuillets ne changent pas avec la nature de l'anion. Ceci a une conséquence importante puisque nous pouvons supposer que les propriétés isotopiques dépendant principalement des modes de vibration impliquant le Zn, ne changeront que très peu voire pas du tout avec la nature des anions.

Le rapport $R_{\text{M}^{\text{III}}/\text{M}^{\text{II}}}$

Le rapport $R_{\text{M}^{\text{III}}/\text{M}^{\text{II}}}$ entre le nombre de cations divalents M^{II} et trivalents M^{III} est variable et est généralement compris entre 2 à 4 ($0.20 < x < 0.33$), même si des valeurs à l'extérieur de cet intervalle ont été observées dans les échantillons naturels (e.g. Juillot et al., 2007) et de synthèses, avec des rapports $R_{\text{M}^{\text{III}}/\text{M}^{\text{II}}}$ proches de 1. Un rapport élevé tend à favoriser la formation de $\text{M}^{\text{II}}(\text{OH})_2$ tandis qu'un rapport bas favorise la formation de $\text{M}^{\text{III}}(\text{OH})_3$ (Brindley et Kikkawa, 1979). Une étude de modélisation de Trave et al. (2002) a étudié l'énergie de formation des LDH en fonction du rapport $R_{\text{M}^{\text{III}}/\text{M}^{\text{II}}}$. Ils trouvent que $R_{\text{M}^{\text{III}}/\text{M}^{\text{II}}} \sim 3$ minimise l'énergie de formation des LDH. Des études ont aussi mesuré l'évolution des paramètres de maille a et b en fonction de $R_{\text{M}^{\text{III}}/\text{M}^{\text{II}}}$. Dans le cas où M^{II} est le Zn^{2+} et M^{III} est l' Al^{3+} , il a été montré que les paramètres de maille a et c augmentent avec $R_{\text{M}^{\text{III}}/\text{M}^{\text{II}}}$ (Newman et Jones, 2001).

6.1.3 Stratégie de modélisation des LDH

D'après la description faite ci-dessus de la structure des LDH, nous étudions les propriétés isotopiques des LDH Zn-Al en fonction de quatre paramètres cristallographiques que sont le polytype, la nature de l'anion, le rapport $R_{\text{M}^{\text{III}}/\text{M}^{\text{II}}}$ mais aussi l'hydratation

des espaces interfoliaires. L’impact de la nature du polytype sur les propriétés isotopiques est étudié avec deux polytypes : $2H_1$, $3R_1$. Le polytype étant étroitement lié à la nature des anions, nous utilisons le Cl^- dans les polytypes $2H_1$ et $3R_1$. Pour étudier l’effet de la nature de l’anion à polytype donné, nous utilisons le NO_3^- dans le polytype $2H_1$. Deux rapports M^{III}/M^{II} avec $R_{M^{III}/M^{II}} = 2$ et $R_{M^{III}/M^{II}} = 3$ sont considérés et qui correspondent respectivement à $x = 0.33$ et $x = 0.25$ dans la formule structurale des LDH. La maille conventionnelle ne comporte qu’un site pouvant accueillir un cation. Pour explorer les rapports et les polytypes donnés ci-dessus, des mailles multiples (par rapport à la maille conventionnelle de la brucite) sont construites. Pour le polytype $2H_1$ avec $R_{M^{III}/M^{II}} = 3$, il est nécessaire d’avoir une maille multiple $2 \times 2 \times 2$ alors que pour $R_{M^{III}/M^{II}} = 2$, nous avons utilisé une maille multiple $3 \times 3 \times 2$. Pour le polytype $3R_1$ avec $R_{M^{III}/M^{II}} = 3$, nous avons construit une maille multiple $2 \times 2 \times 3$. Les cas étudiés correspondent à des LDH parfaitement ordonnés, toutefois, dans les échantillons naturels, le placement ordonné des cations pourrait ne pas exister (Porta et al., 1996) (même localement), entraînant des modifications du rapport $R_{M^{III}/M^{II}}$ en raison du désordre. L’hydratation des espaces interfoliaires est étudiée en plaçant un nombre variable de molécules d’eau dans les deux polytypes (Tableau 6.1).

Les techniques de calcul ainsi que les paramètres de calcul sont identiques à ceux utilisés pour les minéraux et que nous avons présentés dans le Chapitre 3. Des grilles de points k et q respectivement de taille $2 \times 2 \times 1$ et $2 \times 1 \times 1$ sont utilisées pour tous les LDH. Nous avons vérifié la convergence des propriétés isotopiques en comparant les $\ln \beta$ entre deux calculs réalisés avec soit une grille de points q de taille $2 \times 2 \times 1$, soit une grille $2 \times 1 \times 1$. La différence des $\ln \beta$ est de seulement 0.03 % à 295 K pour un LDH déshydraté de polytype $2H_1$ avec $R_{M^{III}/M^{II}} = 3$ et ayant Cl^- dans l’espace interfoliaire. Les positions atomiques ainsi que le volume de la maille sont optimisés par DFT pour chaque LDH. Nous utilisons les fonctionnelles GGA-PBE et vdW-DF2.

6.1.4 Calculs des propriétés structurales des LDH

Sachant que la taille de la maille est différente selon le type de LDH, nous présentons et discutons les paramètres a_0 et c_0 qui correspondent respectivement à la distance entre deux cations voisins au sein d’un feuillet et à la distance entre deux feuillets consécutifs. Les paramètres de maille a et c peuvent être obtenus en multipliant a_0 et c_0 par la taille des mailles multiples dans les directions a et c . Nous comparons les paramètres de maille calculés avec les mesures expérimentales de Hines et al. (2000) qui ont un $x = 0.39$ alors que nous avons $x = 0.25$ et $x = 0.33$ (pour respectivement $R_{M^{III}/M^{II}} = 3$ et $R_{M^{III}/M^{II}} = 2$) (Tableau 6.1). Lorsque nous comparons, le LDH de polytype $2H_1$ déshydraté ayant $x = 0.33$ avec le cas déshydraté de l’expérience, les paramètres a_0 et c_0 sont surestimés respectivement de 1.5 % et 3.0 %. Toutefois, il faut noter que a_0 et c_0 augmentent lorsque $R_{M^{III}/M^{II}}$ augmente d’après Newman et Jones (2001) (Figure 6.3). Dès lors, la différence entre calcul

Tableau 6.1: Paramètres structuraux calculés des LDH. Les paramètres a_0 et c_0 sont donnés en angström et α , β et γ sont exprimés en degrés. R est le rapport $R_{M^{III}/M^{II}}$. Les structures optimisées en gardant les angles α , β et γ fixes sont indiquées par « * ». Les paramètres de maille a et c peuvent être obtenus par le produit de la taille de la maille multiple suivant a et c par a_0 et c_0 (voir texte). Les paramètres calculés sont comparés aux valeurs expérimentales de Hines et al. (2000).

	formule structurale	polytype	R	a_0	c_0	α	β	γ	r_{Zn-O}	$a_{0_{exp}}$	$c_{0_{exp}}$
GGA-PBE	$[Zn_{12}Al_6(OH)_{36}]^{6+}[Cl^-]_6$	2H1	2	3.115	7.522	90	90	120	2.134	3.07	7.30
	$[Zn_6Al_2(OH)_{16}]^{2+}[Cl^-]_2$	2H1	3	3.150	7.645	90	90	120	2.132		7.30
	$[Zn_6Al_2(OH)_{16}]^{2+}[Cl^-]_2 \cdot 2 H_2O$	2H1*	3	3.168	7.787	90	90	120	2.132		7.58
	$[Zn_6Al_2(OH)_{16}]^{2+}[Cl^-]_2 \cdot 4 H_2O$	2H1*	3	3.156	7.942	90	90	120	2.133		7.58
	$[Zn_6Al_2(OH)_{16}]^{2+}[Cl^-]_2 \cdot 6 H_2O$	2H1*	3	3.160	8.603	90	90	120	2.137		7.74
	$[Zn_9Al_3(OH)_{24}]^{3+}[Cl^-]_3$	3R1	3	3.185	7.601	99	91	120	2.132		
	$[Zn_9Al_3(OH)_{24}]^{3+}[Cl^-]_3$	3R1*	3	3.151	7.475	90	90	120	2.132		
	$[Zn_9Al_3(OH)_{24}]^{3+}[Cl^-]_3 \cdot 9 H_2O$	3R1	3	3.157	8.701	86	90	120	2.138		
	$[Zn_9Al_3(OH)_{24}]^{3+}[Cl^-]_3 \cdot 9 H_2O$	3R1*	3	3.164	8.398	90	90	120	2.138		7.74
$[Zn_6Al_2(OH)_{16}]^{2+}[NO_3^-]_2$	2H1	3	3.167	7.764	90	90	120				
vdW-DF2	$[Zn_6Al_2(OH)_{16}]^{2+}[Cl^-]_2$	2H1	3	3.199	7.713	90	90	120	2.165	3.07	7.30
	$[Zn_6Al_2(OH)_{16}]^{2+}[Cl^-]_2 \cdot 2 H_2O$	2H1	3	3.205	7.852	90	90	120	2.167		7.58
	$[Zn_6Al_2(OH)_{16}]^{2+}[Cl^-]_2 \cdot 4 H_2O$	2H1	3	3.197	7.962	90	90	120	2.164		7.58
	$[Zn_6Al_2(OH)_{16}]^{2+}[Cl^-]_2 \cdot 6 H_2O$	2H1	3	3.211	8.197	90	90	120	2.171		7.74
	$[Zn_9Al_3(OH)_{24}]^{3+}[Cl^-]_3$	3R1	3	3.203	7.511	90	90	120	2.169		
	$[Zn_9Al_3(OH)_{24}]^{3+}[Cl^-]_3 \cdot 9 H_2O$	3R1	3	3.209	8.177	90	90	120	2.173		7.74

et expérience pourrait être plus petite si un $R_{M^{III}/M^{II}}$ plus petit (x plus grand) et plus proche de l'expérience était considéré dans nos calculs. L'augmentation des paramètres a_0 et c_0 avec $R_{M^{III}/M^{II}}$ est aussi observée dans nos calculs comme le montre la Figure 6.3. Dans la Figure 6.3b, les paramètres c_0 calculés sont sous-estimés par rapport aux expériences. La différence de c_0 entre les LDH hydratés et déshydratés explique cette différence. En effet, dans cette figure, nous comparons les résultats calculés provenant d'un LDH déshydraté avec Cl^- avec des résultats expérimentaux provenant d'un LDH avec CO_3^{2-} . Pour un LDH contenant CO_3^{2-} , Hines et al. (2000) montre que la déshydratation n'entraîne pas de diminution de c_0 alors qu'une diminution est observée avec les LDH contenant Cl^- . L'origine de l'augmentation des paramètres a_0 et c_0 avec le rapport $R_{M^{III}/M^{II}}$ est liée au petit rayon ionique de l'aluminium par rapport au zinc (0.54 \AA contre respectivement 0.74 \AA (Shannon et al., 1976)). Lorsque $R_{M^{III}/M^{II}}$ est petit, il y a un nombre plus important de liaisons Al-O que lorsque $R_{M^{III}/M^{II}}$ est plus grand, entraînant cette baisse notable de a_0 . Les distances Zn-O moyennes ne sont pas modifiées lorsque $R_{M^{III}/M^{II}}$ change et sont égales à 2.13 \AA (Tableau 6.1).

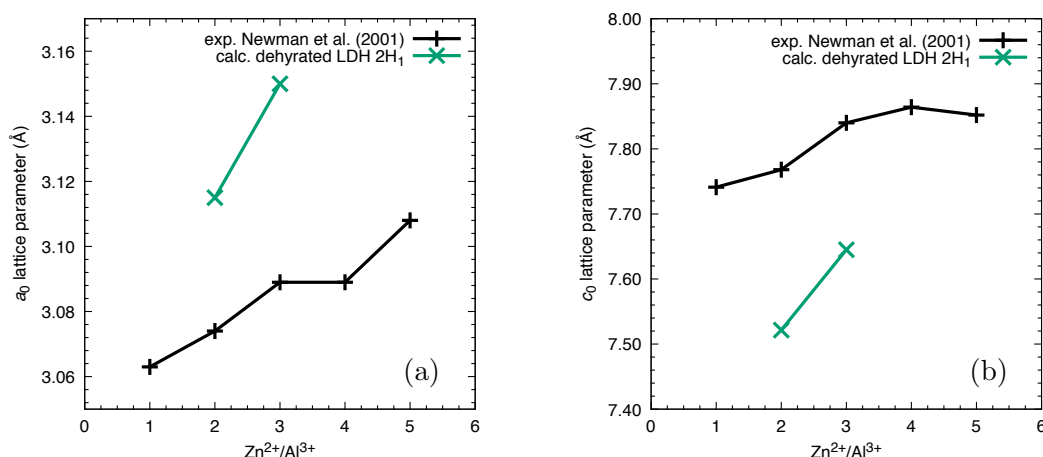


Figure 6.3: Evolution des paramètres de maille (a) a_0 et (b) c_0 en fonction du rapport $\text{Zn}^{2+}/\text{Al}^{3+}$. Les calculs correspondent à des LDH déshydratés de polytype 2H_1 et ayant des anions Cl^- . Les données expérimentales sont tirées de Newman et Jones (2001) et correspondent à des LDH hydratés de polytype 3R et ayant dans l'espace interfoliaire des anions CO_3^{2-} .

Lorsque nous nous intéressons aux LDH de polytype 3R_1 déshydraté, nous observons une distorsion de la structure des LDH avec la fonctionnelle GGA-PBE avec l'angle α qui s'écarte de 90° (Tableau 6.1). Nous réalisons alors un autre calcul d'optimisation de la structure en bloquant la relaxation des angles et en libérant uniquement les paramètres

de maille a et c et les positions atomiques (Tableau 6.1). Toutefois, dans les deux cas, les longueurs de liaisons Zn-O sont identiques entre elles. Par ailleurs, celles-ci sont également identiques aux valeurs obtenues pour les LDH $2H_1$ déshydratés. L'effet de la fonctionnelle d'échange et de corrélation est testé en utilisant la fonctionnelle vdW-DF2. Avec cette fonctionnelle, nous n'imposons aucune contrainte sur la géométrie lors de l'optimisation de la structure. Pour autant, aucune distorsion n'est observée dans ce polytype. Nous concluons donc que c'est probablement une mauvaise description des interactions de type van der Waals par GGA-PBE qui pourrait être à l'origine de la distorsion et que la fonctionnelle vdW-DF2 permet de corriger cela. En contrepartie, les paramètres a_0 et c_0 ainsi que les longueurs de liaisons moyennes Zn-O sont encore plus grands avec vdW-DF2 qu'avec GGA-PBE. Cet effet est connu et est dû à la fonctionnelle vdW-DF2 qui a tendance à surestimer les paramètres de maille par rapport à GGA-PBE (Hamada et Otani, 2010; Hamada, 2014).

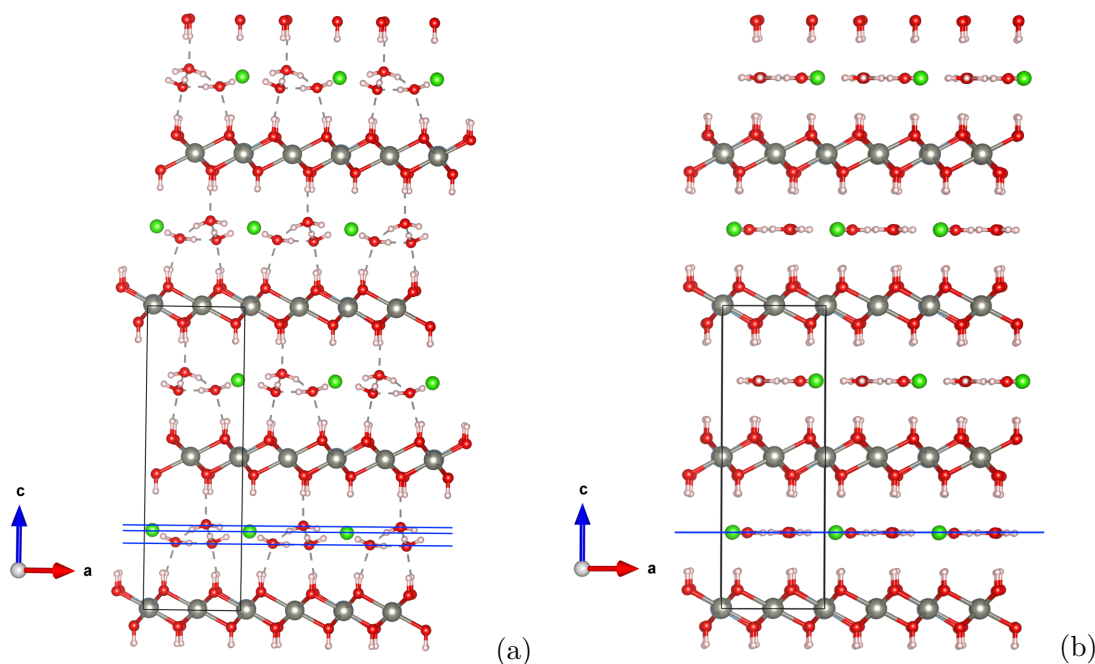


Figure 6.4: Organisation des molécules d'eau dans l'espace interfoliaire des LDH avec les fonctionnelles d'échange et de corrélation (a) GGA-PBE et (b) vdW-DF2. La différence est soulignée par les traits bleus qui montrent les trois plans sur lesquels les molécules d'eau et le Cl^- sont situés avec GGA-PBE et l'unique plan avec vdW-DF2.

Un constat identique peut être dressé lorsque nous calculons les LDH hydratés. VdW-DF2 se révèle être là encore nécessaire pour une bonne description de la structure. Toutefois, pour ces structures, c'est vdW-DF2 qui donne le paramètre c_0 le plus petit par rapport à GGA-PBE dans les LDH les plus hydratés (Tableau 6.1). Une augmentation du paramètre c_0 avec l'hydratation de l'espace interfoliaire a été mise en évidence expérimentalement dans les LDH contenant du zinc et de l'aluminium par Hines et al. (2000). Nous

observons la même tendance dans nos modèles avec à la fois les fonctionnelles GGA-PBE et vdW-DF2 (Tableau 6.1). Avec GGA-PBE toutefois, l’augmentation de c_0 entre le cas totalement déshydraté et le plus hydraté pour le polytype $2H_1$ est de 0.96 \AA (Tableau 6.1). vdW-DF2 donne une valeur deux fois plus petite de 0.48 \AA et qui est en accord avec la valeur expérimentale de 0.44 \AA mesurée par Hines et al. (2000). Dans le détail, les variations de c_0 avec GGA-PBE ou vdW-DF2 sont comparables entre les cas totalement déshydratés et ceux avec quatre molécules d’eau (polytype $2H_1$), avec respectivement une augmentation de 0.30 \AA et 0.25 \AA . C’est lors de l’ajout de deux molécules d’eau supplémentaires que GGA-PBE prédit une augmentation de 0.66 \AA entre les LDH avec quatre et six molécules d’eau alors qu’elle n’est que de 0.23 \AA avec vdW-DF2. L’organisation des molécules d’eau dans l’espace interfoliaire est l’origine de cette différence. Dans le cas le plus hydraté, avec GGA-PBE, les molécules d’eau et le Cl^- se situent sur trois plans distincts perpendiculaires à la direction c alors qu’avec vdW-DF2, les molécules d’eau et le Cl^- sont tous sur le même plan comme le montre la Figure 6.4. Nous remarquons aussi que lorsque nous fixons les angles, un coulisement des feuillets les uns par rapport aux autres dans le plan ab apparaît. Pour le polytype $2H_1$ par exemple, les cations de deux feuillets consécutifs devraient se trouver les uns au-dessus des autres avec les OH qui se font face et les molécules d’eau à mi-distance entre ces OH (Ennadi et al., 2000) mais avec GGA-PBE, les feuillets sont légèrement translatés les uns par rapport aux autres. La fonctionnelle vdW-DF2 donne quant à elle, les structures attendues par rapport aux structures expérimentales.

Lorsque la nature de l’anion change, les paramètres a_0 et c_0 sont quasiment identiques aux valeurs obtenues avec le Cl^- (a_0 augmente de 0.01 \AA et c_0 de 0.1 \AA) comme suggérée par les expériences (Mahjoubi et al., 2017).

6.1.5 Calculs des propriétés isotopiques des LDH

Influence de la fonctionnelle d’échange et de corrélation

Nous avons remarqué que la fonctionnelle vdW-DF2 était nécessaire pour stabiliser certaines structures de LDH (polytype $3R_1$ et LDH hydratés). En contrepartie, cette fonctionnelle surestime les longueurs de liaisons Zn-O par rapport à GGA-PBE (Tableau 6.1). Notre travail sur les minéraux porteurs de Zn (Chapitre 3) a montré que les longueurs de liaisons contrôlent la constante de force interatomique du zinc qui est elle-même reliée au facteur β . C’est la raison pour laquelle, nous nous intéressons ici à l’effet de la fonctionnelle d’échange et de corrélation sur les propriétés isotopiques. Nous remarquons que les facteurs β calculés avec vdW-DF2 sont plus petits par rapport à ceux calculés avec GGA-PBE de 0.11 ‰ à 295 K pour le LDH déshydraté de polytype $2H_1$ (Tableau 6.2 et Figure 6.5). Pour le cas hydraté, il y a deux effets qui entrent en jeu. Il y a toujours la surestimation du paramètre de maille a par vdW-DF2 qui donne $a_0 = 3.21 \text{ \AA}$ alors que

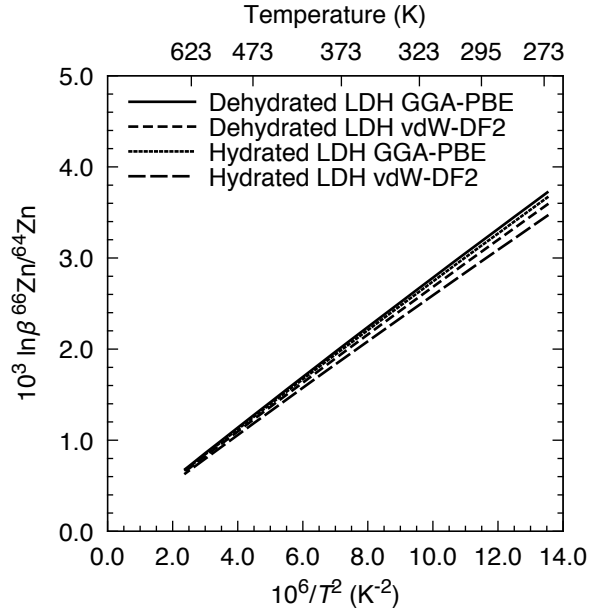


Figure 6.5: Dépendance en température du facteur β calculé avec les fonctionnelles GGA-PBE et vdW-DF2.

GGA-PBE donne $a_0 = 3.16 \text{ \AA}$ pour le polytype $3R_1$ (Tableau 6.1). Toutefois, dans la direction c , c'est la fonctionnelle vdW-DF2 qui donne le paramètre de maille le plus petit avec $c_0 = 8.18 \text{ \AA}$ contre $c_0 = 8.40 \text{ \AA}$ avec GGA-PBE (Tableau 6.1). L'augmentation du paramètre de maille a résulte d'une augmentation des longueurs de liaisons cations-OH avec vdW-DF2 par rapport à GGA-PBE. La diminution de c avec vdW-DF2 est, elle, liée à la taille de l'espace interfoliaire qui est plus petite qu'avec GGA-PBE. Or, c'est la force de la liaison Zn-O qui contrôle le facteur β et celle-ci sera beaucoup plus affectée par un changement de longueurs de liaisons Zn-O que par une diminution de la taille de l'espace interfoliaire. C'est la raison pour laquelle, malgré la diminution importante de c , le facteur β calculé avec vdW-DF2 pour le LDH hydraté est plus petit de 0.17% à 295 K par rapport à celui calculé avec GGA-PBE sur le même LDH.

Effets des paramètres cristallochimiques sur le fractionnement isotopique du zinc

Un nombre important de polytypes pouvant exister, nous avons étudié l'effet de la nature du polytype sur le facteur β . Comme le montre le Tableau 6.2, les polytypes $2H_1$ et $3R_1$ sont indistinguables isotopiquement pour une même fonctionnelle. Ce résultat était prévisible puisque le changement de polytype n'induit *a priori* aucun changement dans l'environnement local du zinc.

Nous avons vu précédemment que la nature d'un anion peut favoriser la formation d'un polytype par rapport à un autre. Dans nos modèles, la nature de l'anion est modifiée

Tableau 6.2: Logarithme des facteurs β en ‰ calculés pour les LDH et paramètres a et b des ajustements des $\ln \beta$ par une fonction polynomiale de type $ax^2 + bx$ avec $x = 10^6/T^2$.

	formule structurale	polytype	a (K ⁴)	b (K ²)	$\ln \beta$ ⁶⁶ Zn/ ⁶⁴ Zn			
					273 K	295 K	323 K	373 K
GGA-PBE	$[\text{Zn}_{12}\text{Al}_6(\text{OH})_{36}]^{6+}[\text{Cl}^-]_6$	2H1	-8.94×10^{-4}	0.2781	3.57	3.08	2.58	1.95
	$[\text{Zn}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}]^{2+}[\text{Cl}^-]_2$	2H1	-9.55×10^{-4}	0.2880	3.69	3.18	2.67	2.02
	$[\text{Zn}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}]^{2+}[\text{Cl}^-]_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	2H1*	-9.58×10^{-4}	0.2882	3.70	3.18	2.67	2.02
	$[\text{Zn}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}]^{2+}[\text{Cl}^-]_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	2H1*	-9.60×10^{-4}	0.2874	3.69	3.18	2.67	2.02
	$[\text{Zn}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}]^{2+}[\text{Cl}^-]_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	2H1*	-9.43×10^{-4}	0.2840	3.64	3.14	2.63	1.99
	$[\text{Zn}_9\text{Al}_3(\text{OH})_{24}]^{3+}[\text{Cl}^-]_3$	3R1	-9.74×10^{-4}	0.2891	3.70	3.19	2.68	2.03
	$[\text{Zn}_9\text{Al}_3(\text{OH})_{24}]^{3+}[\text{Cl}^-]_3$	3R1*	-9.72×10^{-4}	0.2886	3.70	3.19	2.68	2.02
	$[\text{Zn}_9\text{Al}_3(\text{OH})_{24}]^{3+}[\text{Cl}^-]_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$	3R1*	-9.41×10^{-4}	0.2837	3.64	3.14	2.63	1.99
	$[\text{Zn}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}]^{2+}[\text{NO}_3^-]_2$	2H1	-9.49×10^{-4}	0.2870	3.68	3.17	2.66	2.01
vdW-DF2	$[\text{Zn}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}]^{2+}[\text{Cl}^-]_2$	2H1	-8.71×10^{-4}	0.2771	3.56	3.07	2.58	1.95
	$[\text{Zn}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}]^{2+}[\text{Cl}^-]_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	2H1	-8.95×10^{-4}	0.2784	3.58	3.08	2.59	1.95
	$[\text{Zn}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}]^{2+}[\text{Cl}^-]_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	2H1	-9.10×10^{-4}	0.2812	3.61	3.11	2.61	1.97
	$[\text{Zn}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}]^{2+}[\text{Cl}^-]_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	2H1	-8.50×10^{-4}	0.2702	3.47	2.99	2.51	1.90
	$[\text{Zn}_9\text{Al}_3(\text{OH})_{24}]^{3+}[\text{Cl}^-]_3$	3R1	-9.13×10^{-4}	0.2787	3.58	3.08	2.59	1.96
	$[\text{Zn}_9\text{Al}_3(\text{OH})_{24}]^{3+}[\text{Cl}^-]_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$	3R1	-8.40×10^{-4}	0.2675	3.44	2.96	2.49	1.88

avec la substitution du Cl^- par le NO_3^- . La faible variation des paramètres structuraux entre les LDH ayant soit du Cl^- , soit du NO_3^- suggéraient déjà que les différences de propriétés isotopiques devraient être presque nulles. Cela est confirmé par les calculs isotopiques qui montrent qu'à 295 K, les facteurs β de deux LDH déshydratés de polytype 2H_1 et $R_{\text{M}^{\text{III}}/\text{M}^{\text{II}}} = 3$ contenant soit du Cl^- ou soit du NO_3^- sont presque identiques avec seulement une différence de 0.01 ‰ (Tableau 6.2).

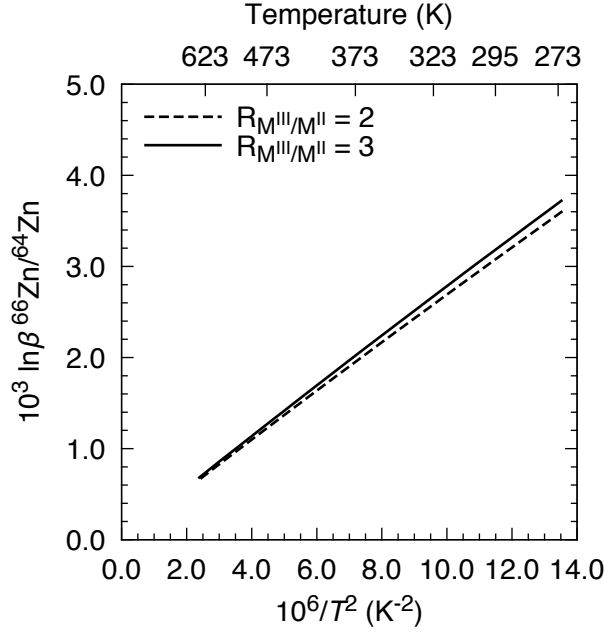


Figure 6.6: Dépendance en température du facteur β dans deux LDH de polytype 2H_1 déshydraté ayant comme anion du Cl^- et deux rapports $R_{\text{M}^{\text{III}}/\text{M}^{\text{II}}}$ différents.

Le changement d'état d'hydratation peut aussi provoquer un changement de polytype (3R vers 2H par exemple). L'hydratation des LDH bien qu'impactant uniquement l'espace interfoliaire, a un effet sur le facteur β (Tableau 6.2 et Figure 6.5). Lorsque nous passons d'un LDH déshydraté à un LDH hydraté, une diminution du facteur β est observée. Celle-ci est de 0.08 ‰ pour le polytype 2H_1 avec vdW-DF2 (0.04 ‰ avec GGA-PBE) et de 0.12 ‰ pour le polytype 3R_1 avec vdW-DF2 (0.05 ‰ avec GGA-PBE) à 295 K.

Le quatrième paramètre qu'est le rapport $R_{\text{M}^{\text{III}}/\text{M}^{\text{II}}}$ modifie aussi les propriétés isotopiques des LDH lorsqu'il est modifié. Pour $x = 0.33$ qui correspond à $R_{\text{M}^{\text{III}}/\text{M}^{\text{II}}} = 2$, le facteur β est plus petit de 0.10 ‰ à 295 K par rapport à $x = 0.25$ qui correspond à $R_{\text{M}^{\text{III}}/\text{M}^{\text{II}}} = 3$ (Tableau 6.2 et Figure 6.6). Cet enrichissement en isotopes lourds dans les LDH avec $R_{\text{M}^{\text{III}}/\text{M}^{\text{II}}} = 3$ par rapport à $R_{\text{M}^{\text{III}}/\text{M}^{\text{II}}} = 2$ ne peut-être relié à la longueur de liaison moyenne $r_{\text{Zn-O}}$ entre le zinc et ses six voisins oxygène puisque cette dernière est

quasiment identique dans tous les LDH pour une fonctionnelle donnée. La constante de force interatomique du zinc qui renseigne sur la force de la liaison Zn-O et qui est corrélée linéairement et positivement avec le facteur β est plus grande pour $R_{\text{M}^{\text{III}}/\text{M}^{\text{II}}} = 3$ ($1.93 \text{ Ry}/\text{\AA}^2$) que pour $R_{\text{M}^{\text{III}}/\text{M}^{\text{II}}} = 2$ ($1.84 \text{ Ry}/\text{\AA}^2$). Ceci permet de comprendre l'origine de la différence de facteurs β entre les deux concentrations. Les différences de valeurs des constantes de force sont dues à une différence de charge sur les atomes d'oxygène. Nous avons calculé les charges de Löwdin dans ces deux LDH. Lorsque le rapport $R_{\text{M}^{\text{III}}/\text{M}^{\text{II}}}$ diminue passant de 3 à 2, la charge électronique sur chacun des six oxygènes premiers voisins du zinc diminue également et passe de 6.671 à 6.667, ce qui correspond à une baisse de la charge sur les six oxygènes d'environ 0.4 % .

6.1.6 Conclusion

Bien que la structure des LDH soit complexe en raison des nombreux paramètres discutés auparavant que sont le polytype, la nature de l'anion, l'hydratation de l'espace interfoliaire et le rapport $R_{\text{M}^{\text{III}}/\text{M}^{\text{II}}}$, l'environnement local du zinc n'est pas significativement modifié dans les différents LDH que nous avons modélisés. Cela a pour conséquence une très faible variabilité du facteur β avec au plus une différence de $\ln \beta$ à 295 K de 0.11 ‰ et 0.15 ‰ avec respectivement GGA-PBE et vdW-DF2. Parmi les paramètres étudiés, le changement de polytype ou la nature de l'anion n'ont aucun effet notable sur le facteur β . C'est le rapport $R_{\text{M}^{\text{III}}/\text{M}^{\text{II}}}$ et l'hydratation qui ont la plus grande influence sur les propriétés isotopiques du zinc. Toutefois, le rapport $R_{\text{M}^{\text{III}}/\text{M}^{\text{II}}}$ pourrait avoir un impact bien plus élevé que déterminé dans ce travail si des rapports $R_{\text{M}^{\text{III}}/\text{M}^{\text{II}}}$ plus petits et plus grands que 2 et 3 sont considérés. En effet, la constante de force interatomique du zinc est sensible au changement de $R_{\text{M}^{\text{III}}/\text{M}^{\text{II}}}$. Nous n'avons étudié dans ce travail que deux rapports et une variation du facteur β de 0.10 ‰ est observée à 295 K. Il serait intéressant de poursuivre cette étude par la modélisation de LDH avec des rapports $R_{\text{M}^{\text{III}}/\text{M}^{\text{II}}}$ inférieurs à 1 et supérieurs à 3. Cela nous permettrait de mieux contraindre la relation existante entre $R_{\text{M}^{\text{III}}/\text{M}^{\text{II}}}$ et la constante de force interatomique du zinc (et par conséquent le facteur β). Une augmentation de celle-ci avec $R_{\text{M}^{\text{III}}/\text{M}^{\text{II}}}$ signifiera que le facteur β aura le même comportement avec la variation de $R_{\text{M}^{\text{III}}/\text{M}^{\text{II}}}$. Nous pouvons voir aussi d'après ces résultats que les LDH seront légèrement enrichis en isotopes lourds de 0.2 à 0.3 ‰ par rapport au zinc aqueux qui présente un facteur β de 2.86 ± 0.04 ‰ (Chapitre 5). Cependant, une baisse de la concentration en Zn dans les LDH pourrait aboutir à un fractionnement minéral-solution négatif ce qui signifierait un enrichissement des LDH en isotopes légers de Zn par rapport à la solution.

Nous suggérons au regard de ces résultats théoriques que dans les échantillons naturels de LDH, une différence de concentration en Zn pourrait se traduire par une variabilité de la composition isotopique à l'équilibre. La mesure des compositions isotopiques sur les LDH pourrait alors jouer le rôle de marqueur de la pollution en Zn dans l'environnement

et permettre le suivi de l'évolution de sa concentration. Des expériences contrôlées en laboratoire sur les LDH de synthèses avec une analyse des compositions isotopiques pourraient être réalisées pour confirmer nos observations.

6.2 Incorporation du zinc en tant qu'élément en trace dans les minéraux

Jusque là, nous avons uniquement étudié des minéraux dans lesquels le Zn était un élément majeur dans la composition chimique. Dans l'environnement, le Zn peut s'incorporer dans différentes structures cristallines à la place de cations divalents mais aussi trivalents en tant qu'élément en trace. L'étude de Jacquat et al. (2009a) sur des sols formés il y a ~10 000 ans à partir de roches calcaires riches en Zn, suggère que le Zn est incorporé dans les phyllosilicates tels que la kaolinite $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, des oxyhydroxydes de fer tels que la goethite $\text{FeO}(\text{OH})$, ou encore des carbonates de calcium tels que la calcite CaCO_3 qui sont des minéraux très courants dans l'environnement. Juillot et al. (2007) montrent que l'incorporation du zinc dans la kaolinite dans les échantillons naturels est possible. Des travaux expérimentaux ont synthétisé ces minéraux zincifères et montrent qu'une incorporation du zinc dans la structure cristalline est possible. Par exemple, Gerth (1990) a étudié l'incorporation du zinc à des concentrations variables dans la goethite et l'incorporation du zinc dans la calcite a fait l'objet de nombreuses études (e.g. Lamble et al., 1997; Temmam et al., 2000; Elzinga et Reeder, 2002; Liu et al., 2015).

La composition isotopique du zinc dans ces minéraux est particulièrement intéressante à étudier, car elle pourrait renseigner sur les conditions de l'environnement lors de la formation de ces minéraux. En effet, en fonction des conditions initiales (concentration en Zn, nature des ligands, pH, température) mais aussi des mécanismes qui ont conduit à l'incorporation du zinc dans les minéraux, la composition isotopique du zinc sera différente. Par exemple, l'incorporation peut survenir à la suite de l'adsorption du zinc sur les surfaces minérales. Si tel est le cas, la composition isotopique à l'équilibre reflétera le fractionnement entre le Zn incorporé et le Zn adsorbé. Toutefois, si l'adsorption ne joue aucun rôle (co-précipitation par exemple) avant l'incorporation, la composition isotopique à l'équilibre pourrait rendre compte du fractionnement isotopique entre le Zn incorporé et la solution contenant initialement le Zn.

Pour remonter aux informations sur les conditions de formation des minéraux, nous devons connaître les signatures isotopiques associées aux différents mécanismes qui peuvent fractionner le Zn. Pour cela, il faudrait réaliser des expériences contrôlées en laboratoire qui étudient le fractionnement isotopique du zinc entre solide et solution sur des échantillons synthétiques. Ce type d'études expérimentales existe pour le Zn adsorbé sur différentes surfaces minérales (e.g. Pokrovsky et al., 2005; Bryan et al., 2015; Juillot et al., 2008; Guinoiseau et al., 2016; Dong et Wasylenki, 2016). En particulier pour la kaolinite, le

travail de Guinoiseau et al. (2016) montre que le Zn adsorbé sur les sites de la surface basale et de bordures sur la kaolinite serait respectivement enrichi en isotopes lourds de $0.18 \pm 0.06 \text{ ‰}$ et $0.49 \pm 0.06 \text{ ‰}$ par rapport au zinc en solution. Pour l’adsorption du zinc sur la goethite, Pokrovsky et al. (2005) et Juillot et al. (2008) trouvent que le Zn adsorbé est enrichi en isotopes lourds par rapport à la solution avec les deux études qui mesurent respectivement un $\Delta^{66}\text{Zn}_{\text{adsorbé-solution}}$ de $0.20 \pm 0.03 \text{ ‰}$ et 0.29 ‰ . Pour l’adsorption du zinc sur la calcite, Dong et Wasylenki (2016) montrent que le zinc adsorbé est également enrichi en isotopes lourds par rapport au zinc en solution de $0.41 \pm 0.18 \text{ ‰}$ à faible force ionique et de $0.73 \pm 0.08 \text{ ‰}$ à forte force ionique. Le nombre relativement important de travaux qui portent sur l’adsorption s’explique par le fait que cette dernière est un processus dominant à basse température dans le piégeage du zinc, mais le caractère réversible de ce processus dans ces phases étudiées (Pokrovsky et al., 2005) fait qu’une modification des conditions environnementales (pH et/ou température par exemple) pourrait libérer le zinc adsorbé. En ce qui concerne l’incorporation du zinc, très peu de données existent en général et en particulier pour ces minéraux. Guinoiseau (2016) d’après les mesures isotopiques sur les latérites provenant du bassin du Rio Negro et contenant de la kaolinite ($\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}} = -0.3 \text{ ‰}$), suggère que la kaolinite serait enrichie en isotopes légers du zinc par rapport à la solution. Un travail préliminaire de Becker et al. (2014) suggère que le Zn incorporé dans la goethite serait léger par rapport à la solution. Finalement, les travaux de Schott et al. (2014) sur le fractionnement isotopique entre le Zn incorporé (après co-précipitation) et la solution indiquent que la calcite serait enrichie en isotopes lourds par rapport à la solution de 0.0 ‰ à 0.4 ‰ .

Nous allons nous intéresser dans cette partie, à la kaolinite, à la goethite et à la calcite pour lesquelles nous calculerons les propriétés isotopiques du zinc à l’équilibre incorporé dans ces minéraux. Ces calculs associés aux propriétés isotopiques du zinc aqueux calculés dans le Chapitre 5 permettront de déterminer le fractionnement isotopique du zinc à l’équilibre entre solide et solution.

6.2.1 Modélisation des minéraux et détails de calcul

Pour modéliser l’incorporation du zinc dans la kaolinite, la goethite et la calcite, nous commençons par nous intéresser aux phases pures. Le volume des mailles ainsi que les positions atomiques de ces minéraux sont optimisés en utilisant la DFT. Une fois la relaxation terminée, une substitution cation-Zn est réalisée avec le cation étant l’aluminium dans la kaolinite, le fer dans la goethite et le calcium dans la calcite (Tableau 6.3). Dans la kaolinite et la calcite, nous ne substituons qu’un seul cation par le Zn alors que dans la goethite, nous substituons successivement un et deux atomes de Fe par le Zn. Une fois que la première substitution est réalisée, nous pouvons soit placer le second Zn proche ou éloigné du premier. Nous avons étudié ces possibilités lors de substitutions de Fe par l’Al dans les goethites alumineuses dans une étude précédente (Ducher et al., 2016) (An-

Tableau 6.3: Formules structurales de la kaolinite, goethite et calcite contenant du zinc. n_{Zn} et n_{cation} correspondent respectivement au nombre d’atomes de Zn et Al (kaolinite) ou Fe (goethite) ou Ca (calcite) dans la maille multiple. La goethite est décrite dans le groupe d’espace $Pnma$.

	formule structurale	maille multiple	n_{Zn}	n_{cation}
12.5 mol % kaolinite	$\text{Zn}_{0.25}\text{Al}_{1.75}\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	$2 \times 1 \times 1$	1	8
4.2 mol % goethite	$\text{Zn}_{0.04}\text{Fe}_{0.96}\text{O}(\text{OH})$	$1 \times 3 \times 2$	1	24
8.4 mol % goethite	$\text{Zn}_{0.08}\text{Fe}_{0.92}\text{O}(\text{OH})$	$1 \times 3 \times 2$	2	24
16.6 mol % calcite	$\text{Zn}_{0.17}\text{Ca}_{0.63}\text{CO}_3$	$1 \times 1 \times 1$	1	6

nexe 8.1). Sur la base de critères énergétiques, nous avons montré que la substitution dans deux sites éloignés (distance Al-Al > 5 angstrom) était préférable à basse concentration (8.4 mol %) et qu’à haute concentration (24 mol %), elle pouvait se faire sur des sites proches entre eux (distance Al-Al $\simeq 3.5$ angstrom). Sur la base de ces résultats, lorsque deux substitutions Fe par Zn sont réalisées, nous faisons l’hypothèse qu’elles ont lieu dans deux sites éloignés et identiques à ceux identifiés dans l’étude de Ducher et al. (2016). Le fer dans la goethite et l’aluminium dans la kaolinite étant des cations trivalents, la charge négative en excès apparaissant lors de la substitution est compensée par une charge positive répartie sur l’ensemble de la boîte de simulation. Toujours en raison de cette charge, nous utilisons des mailles multiples pour limiter les effets d’interaction de la substitution cationique chargée avec ses images. Ainsi uniquement pour la kaolinite et la goethite, nous construisons respectivement des mailles multiples de taille $2 \times 1 \times 1$ et $1 \times 3 \times 2$ par rapport aux mailles conventionnelles. Deux approches différentes sont ensuite adoptées pour l’optimisation des structures avec le Zn. La première consiste à réaliser une optimisation des positions atomiques uniquement. Cette approche suppose que la substitution cation-Zn entraîne seulement un stress dans l’environnement local du zinc, mais que celui-ci n’est pas trop important au point d’impacter la structure cristalline de la phase pure à longue distance. En conséquence, le volume molaire du système n’est pas modifié. Cela revient à considérer un cas très dilué avec le Zn présent comme une impureté dans la structure cristalline. La deuxième approche consiste à réaliser une optimisation des positions atomiques mais aussi du volume de la maille. Cette approche sous-entend que la concentration en Zn est notable au point d’engendrer des modifications structurales. Nous présenterons les résultats d’optimisation de la structure obtenus avec ces deux approches dans la suite.

Nous utilisons les mêmes outils théoriques pour le calcul des propriétés isotopiques du zinc dans les minéraux de cette partie que dans les autres chapitres et notamment le Chapitre 3. Nous donnons ici seulement les paramètres de calculs qui changent. Les grilles de points k pour la kaolinite, la goethite et la calcite sont respectivement $3 \times 3 \times 3$, $4 \times 2 \times 6$ et $2 \times 2 \times 1$. Les grilles de points q sont respectivement $1 \times 1 \times 1$, $2 \times 2 \times 2$ et $2 \times 2 \times 2$. Nous utilisons uniquement la fonctionnelle d’échange et de corrélation GGA-PBE. L’ordre magnétique dans la goethite conduit à une structure antiferromagnétique. Les calculs sur la goethite sont donc polarisés en spin sans contraintes sur les moments magnétiques lors de l’optimisation de la structure. Les occupations électroniques sont

étalées grâce à une gaussienne de largeur 0.007 Ry. Le nombre important d'électrons dans la goethite en raison de la présence d'atomes de fer et de la polarisation en spin, ne nous permettent pas de faire un calcul complet des fréquences vibrationnelles nécessaire pour calculer le facteur β . Toutefois, ce calcul n'est pas nécessaire pour déduire la valeur du facteur β qui serait obtenue si le calcul complet était réalisé. Dans ce travail de thèse, nous avons montré la corrélation entre $\ln \beta$ et la constante de force interatomique F . A un F donné est associé un $\ln \beta$ et réciproquement. Une fois que la corrélation est établie, ce que nous avons fait dans le Chapitre 3, le calcul de F est suffisant pour déduire la valeur du facteur β . Le calcul de F est réalisé en ne déplaçant que l'atome de Zn³. Les corrélations à différentes températures sont données dans le Chapitre 5 basées sur les données calculées sur les minéraux porteurs de Zn dans le Chapitre 3. Elles permettent de calculer les facteurs β à différentes températures pour la goethite. A partir des F , il est également possible d'utiliser une approximation donnée par Bigeleisen et Mayer (1947) pour calculer un facteur β approché (Equation 2.34). Toutefois, cette approximation surestime le facteur β de manière notable dans la gamme de température qui nous intéresse (273 K à 373 K) ce qui nous pousse à ne pas utiliser cette approximation. Par exemple, pour la goethite avec un zinc sans optimisation de volume, l'approximation donne $\ln \beta_{approx} = 3.39 \text{‰}$ tandis qu'avec notre corrélation, nous obtenons $\ln \beta = 3.24 \text{‰}$ à 295 K.

6.2.2 Structures optimisées des minéraux incorporant le Zn

La comparaison des résultats d'optimisation des structures des phases pures sans le Zn avec les mesures expérimentales montre que les structures calculées sont proches des structures expérimentales (Tableau 6.4). Lorsqu'une substitution cation-Zn est réalisée et que le volume de la maille est optimisé avec le Zn, nous observons pour la calcite que les paramètres de maille a et c diminuent légèrement en raison du rayon ionique du zinc qui est plus petit que celui du calcium (le rayon ionique est de 0.74 Å pour le Zn contre 1 Å pour le Ca (Shannon et al., 1976)).

Au contraire, dans la goethite zincifère, a , b et c sont légèrement plus grands que dans la goethite pure. Les paramètres de maille augmentent également lorsque le nombre de substitutions Fe par Zn augmente (Tableau 6.4). Dans le travail expérimental de Gerth (1990), des goethites synthétiques ayant des concentrations en Zn allant de 0.56 mol % à 6.86 mol % ont été étudiées. Dans nos calculs, une substitution correspond à une concentration de 4.2 mol % et deux à 8.4 mol %. Nous comparons donc nos calculs théoriques avec les résultats expérimentaux ayant une concentration proche, c'est-à-dire respectivement 4.36 mol % et 6.86 mol %. Nous pouvons voir que l'augmentation de a et b (b est la direction des chaînes d'octaèdres) avec la concentration en Zn va dans le même sens que

3. Un moyen de réaliser ce calcul est de déplacer à partir de la structure d'équilibre, le Zn dans les trois directions cartésiennes (+x, -x, +y, -y, +z, -z) et de calculer les énergies. La dérivée seconde de l'énergie par rapport au déplacement donne la constante de force interatomique. Le même résultat peut-être obtenu avec le code PHonon en utilisant le mot clé *nat_todo* pour spécifier l'atome à déplacer.

Tableau 6.4: Paramètres de maille calculés de la kaolinite, goethite et calcite. Lorsque le volume n'est pas optimisé en présence de Zn, les paramètres de maille sont identiques à ceux des phases pures sans le Zn. L'optimisation du volume est indiquée par « vc-relax ». La goethite est décrite dans le groupe d'espace $Pnma$ et nous faisons une ou deux substitutions Fe-Zn. a , b et c sont donnés en angström et α , β et γ en degrés.

	a	b	c	α	β	γ	a_{exp}	b_{exp}	c_{exp}
kaolinite	5.220	9.067	7.489	91.5	104.7	89.8	5.156 ^a	8.945	7.405
goethite	10.038	3.026	4.668	90	90	90	9.950 ^b	3.022	4.613
calcite	5.042	5.042	17.260	90	90	120	4.988 ^c	4.988	17.061
4.2 mol % goeth. vc-relax	10.130	3.051	4.731	90	90	90	9.988 ^d	3.028	4.619
8.4 mol % goeth. vc-relax	10.245	3.072	4.807	90	90	90	10.007 ^e	3.033	4.613
16.6 mol % cal. vc-relax	4.974	4.974	16.983	90	90	120			

- a.* Bish et Von Dreele (1989)
- b.* Schulze (1984)
- c.* Markgraf et Reeder (1985)
- d.* Gerth (1990) 4.36 mol % goethite
- e.* Gerth (1990) 6.86 mol % goethite

l'étude de Gerth (1990). Toutefois, dans les expériences, c reste pratiquement identique lorsque la concentration en Zn augmente (une différence de moins de 0.01 Å est observée entre 0.56 mol % et 6.86 mol %). Ce résultat expérimental pourrait signifier que lors de la substitution, une réorganisation de la structure ne se produit que dans les directions a et b . Dans nos calculs avec l'optimisation du volume, nous observons une augmentation de c de 0.14 Å entre la goethite pure et celle avec une concentration en Zn de 8.4 mol %. Il faut noter toutefois qu'en fonction des sites de substitution et de la distance entre les atomes de Zn, ces résultats pourraient changer. De plus, il ne peut être exclu que des compensations de charges locales aient lieu lors de la substitution du fer par le zinc et que celles-ci entraînent des variations de paramètres de maille qui s'écartent des résultats calculés.

Pour la kaolinite zincifère, le volume n'est pas optimisé en raison de la présence que d'un seul feuillet dioctaédrique dans lequel la substitution Al par Zn peut se faire. Une optimisation du volume sur ce modèle signifierait que le Zn est incorporé dans tous les feuillets du fait de la répétition périodique de la maille.

Lorsque le volume de la maille n'est pas optimisé en présence de Zn, les distances moyennes Zn-O la goethite (une substitution) et la calcite sont respectivement 2.11 Å et 2.20 Å alors que si le volume est optimisé, elles sont respectivement de 2.13 Å et 2.16 Å. Nous voyons donc que l'optimisation du volume de la maille en présence de Zn change de manière notable les distances Zn-O avec un effet considérable dans la calcite. Reeder et al. (1999) déduisent une distance moyenne Zn-O dans la calcite qui est de 2.14 Å à 2.15 Å après analyse de spectres EXAFS mesurés. En tenant compte de la surestimation des paramètres de maille par GGA-PBE d'environ 1 %, la valeur de 2.16 Å calculée en optimisant le volume de la maille semble mieux décrire la structure de la calcite zincifère que la valeur de 2.20 Å obtenue sans optimisation du volume.

Tableau 6.5: Logarithme des facteurs β (en ‰) calculés pour la kaolinite, la goethite et la calcite zincifères et paramètres a et b des ajustements des $\ln \beta$ par une fonction polynomiale de type $ax^2 + bx$ avec $x = 10^6/T^2$.

	a (K ⁴)	b (K ²)	$\ln \beta$ ⁶⁶ Zn/ ⁶⁴ Zn			
			273 K	295 K	323 K	373 K
12.5 mol % kaolinite no vc-relax	-1.42×10^{-3}	0.3271	4.14	3.57	3.00	2.28
4.2 mol % goethite no vc-relax	-9.66×10^{-4}	0.2938	3.77	2.86	2.39	1.79
4.2 mol % goethite vc-relax	-5.99×10^{-4}	0.2477	3.22	2.77	2.32	1.75
8.4 mol % goethite vc-relax	-3.36×10^{-4}	0.2148	2.82	2.42	2.03	1.53
16.6 mol % calcite no vc-relax	-5.18×10^{-4}	0.1503	1.93	1.66	1.39	1.05
16.6 mol % calcite vc-relax	-6.03×10^{-4}	0.1919	2.47	2.13	1.78	1.35

6.2.3 Propriétés isotopiques du zinc incorporé

Lorsque nous calculons les propriétés isotopiques de la kaolinite, goethite et calcite zincifères, nous constatons que la kaolinite présente le facteur β le plus élevé devant la goethite et la calcite (Tableau 6.5 et Figure 6.7). Le facteur β de la calcite est d'ailleurs le plus petit de toutes les phases étudiées dans ce travail. Lorsque le nombre de substitutions augmente dans la goethite passant de 1 à 2 (avec optimisation du volume) le $\ln \beta$ diminue de 0.34 ‰ passant de 2.77 ‰ à 2.42 ‰. Nous avons vu précédemment que l'optimisation du volume de la maille change de manière notable les distances moyennes Zn-O. Or celles-ci contrôlent la constante de force interatomique F du zinc qui elle-même est corrélée avec le facteur β d'après les résultats présentés dans les Chapitres 3 et 5. Pour les trois minéraux, les facteurs β sont calculés avec et sans optimisation du volume de la maille pour étudier l'effet de celle-ci sur les propriétés isotopiques (Tableau 6.5 et Figure 6.7). Pour la goethite et la calcite, la différence de $\ln \beta$ entre calculs sans et avec optimisation est respectivement de 0.48 ‰ (pour une substitution Fe par Zn) et -0.47 ‰ à 295 K. Ces différences sont significatives par rapport au $\ln \alpha_{\text{solide-solution}}$ qui est du même ordre de grandeur à 295 K. L'effet de l'optimisation du volume n'est donc pas négligeable. Une étude (Aufort et al. communication personnelle) sur l'incorporation des carbonates dans l'hydroxyapatite qui a mesurée les propriétés isotopiques du carbone, de l'oxygène et du calcium observe que les $\ln \beta$ avec et sans optimisation de volume varient de l'ordre de 1 ‰ ce qui est cohérent avec nos calculs. Toutefois, de telles variations pour les isotopes de l'oxygène et du carbone sont négligeables devant les valeurs des $\ln \beta$ pour ces éléments qui sont autour de 100 ‰.

Les différences importantes entre $\ln \beta$ avec et sans optimisation de volume rendent une comparaison de ces valeurs avec le $\ln \beta$ du zinc aqueux complexe. En effet, il n'est pas simple de statuer en faveur de l'un ou l'autre des modèles de substitution du zinc dans ces minéraux. Pour essayer d'apporter des éléments de réponse à cette question, nous utilisons les données de la goethite avec une et deux substitutions pour extrapoler le facteur β à très faible concentration de Zn. La Figure 6.8 suggère que dans la limite basse concentration en Zn, le $\ln \beta$ devrait se situer entre 3.12 ‰ et 3.25 ‰. Pour arriver à cette valeur, nous faisons l'hypothèse que le facteur β calculé avec une substitution et

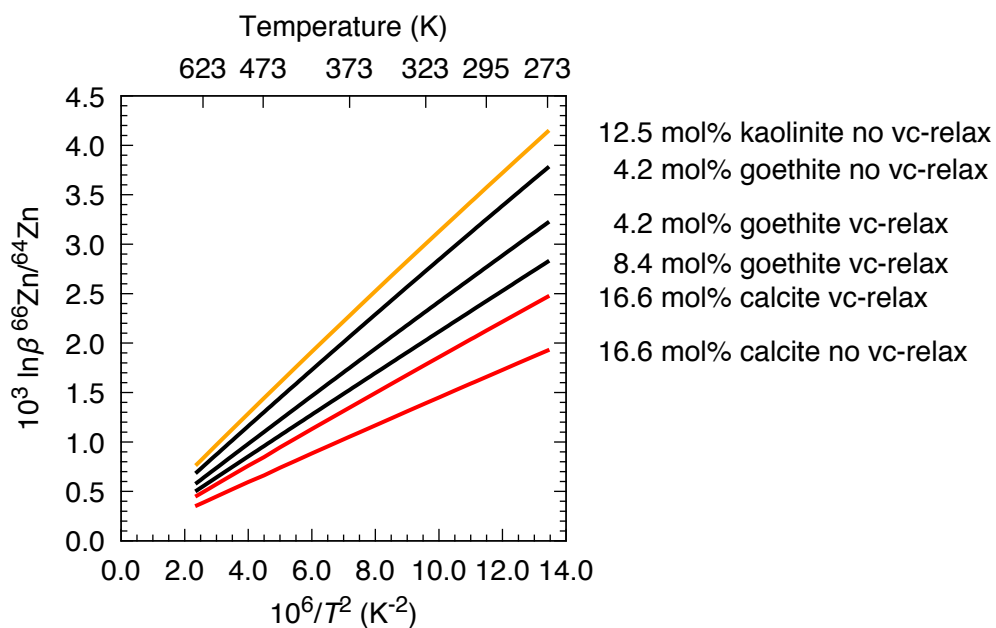


Figure 6.7: Dépendance en température du facteur β ($\ln \beta$ en ‰) de Zn dans la kaolinite, goethite et calcite.

sans optimisation du volume constitue la borne supérieure du facteur β . En faisant cette hypothèse, nous sous-entendons que l'effet de substitution d'un atome de fer par un zinc dans la goethite modifie uniquement l'environnement local autour du zinc, mais sans perturber la structure cristalline (ce qui reviendrait à un cas extrêmement dilué). La borne inférieure est elle donnée par l'ordonnée à l'origine de l'extrapolation de la régression linéaire des calculs avec optimisation du volume. Ces calculs dans lesquelles nous faisons une ou deux substitutions de Fe par Zn correspondraient à des concentrations « réalistes » en Zn de 4.2 mol % et 8.4 mol %. Ces concentrations relativement élevées modifieraient non seulement l'environnement local du zinc, mais aussi la structure cristalline. Pour aller plus loin, il faudrait faire une substitution d'un cation par un Zn sur des mailles bien plus grandes que celles que nous avons utilisées pour nous rapprocher le plus possible d'un minéral comportant le Zn comme une impureté. Ce raisonnement conduit à un fractionne-

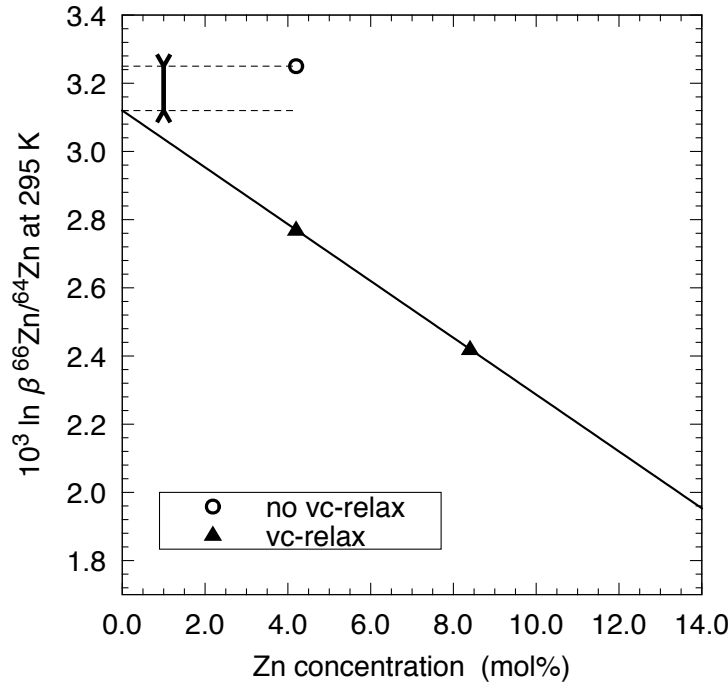


Figure 6.8: Extrapolation à basse concentration de Zn du facteur β dans la goethite. La flèche délimite l'intervalle probable dans lequel le $\ln \beta$ de la goethite pourrait se trouver dans la limite basse concentration de Zn (voir texte pour explication).

ment minéral-solution de $0.46 \pm 0.08 \text{‰}$ à 295 K (Figure 6.9). Pour arriver à cette valeur, nous considérons que le $\ln \beta$ moyen est donné par la moyenne des $\ln \beta$ des bornes supérieures et inférieures. L'incertitude sur le $\ln \beta$ moyen est déduite comme étant la moitié de la différence entre les valeurs des deux bornes (0.07‰ à 295 K). La barre d'erreur pour la valeur du fractionnement solide-solution est donnée par une propagation de l'incertitude déduite précédemment et de celle du zinc aqueux (0.04‰ 295 K). Le fractionnement minéral-solution pour des basses concentrations en Zn, prédit que la goethite sera enrichie en isotopes lourds de Zn.

En utilisant le même type de raisonnement pour la kaolinite, la borne supérieure du $\ln \beta$ à basse concentration de Zn est donnée par le calcul sans optimisation de volume et serait de 3.57‰ à 295 K. Pour la calcite, contrairement à la kaolinite et à la goethite, l'optimisation du volume a pour effet une augmentation du facteur β . Cela est dû au rayon ionique du zinc (0.74 \AA) qui est plus petit que celui du calcium (1.00 \AA) mais plus grand que ceux du fer (0.55 \AA) et de l'aluminium (0.54 \AA). Pour la calcite, c'est la borne inférieure du $\ln \beta$ à basse concentration de Zn qui est donnée par le calcul sans optimisation de volume et serait de 1.66‰ .

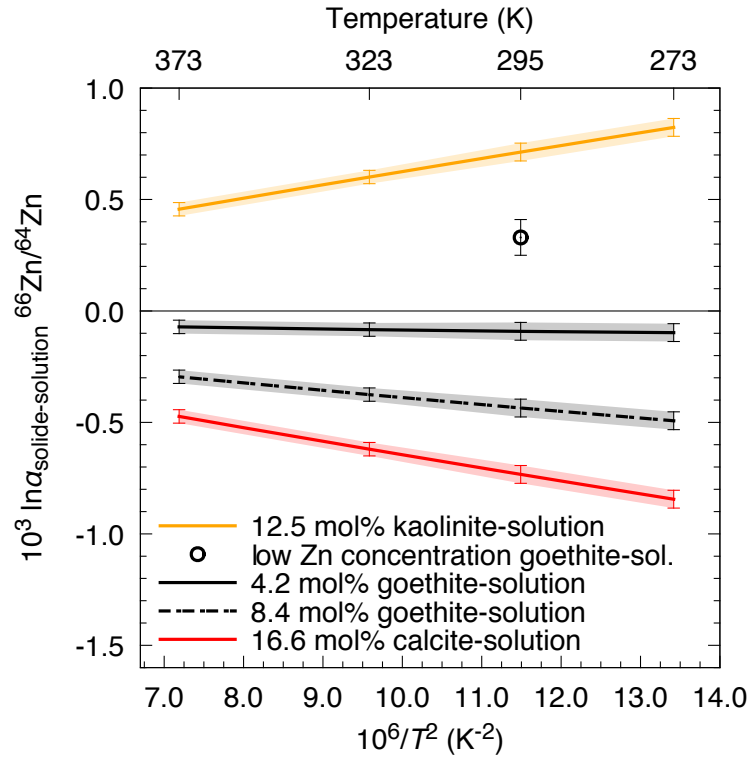


Figure 6.9: Dépendance en température du facteur α calculé entre le solide (kaolinite, goethite et calcite) et la solution (Zn aqueux).

Lorsque nous regardons maintenant des concentrations élevées en Zn (avec optimisation du volume de la maille) dans la goethite, nous remarquons que le fractionnement minéral-solution est plus petit que celui calculé pour la limite basse concentration (Figure 6.9). Pour des concentrations de 4.2 mol % et 8.4 mol %, les $\ln \alpha_{\text{solide-solution}}$ sont respectivement $-0.09 \pm 0.04 \text{ ‰}$ et $-0.44 \pm 0.04 \text{ ‰}$. La tendance est donc maintenant à l'enrichissement en isotopes légers du zinc dans la goethite ce qui va dans le même sens que l'étude de Becker et al. (2014). Cela conduit à supposer que les goethites utilisées par Becker et al. (2014) contenaient probablement une quantité importante de Zn. Le fractionnement kaolinite-solution serait d'au plus $0.71 \pm 0.04 \text{ ‰}$ et suggère donc un enrichissement en isotopes lourds de Zn dans le minéral par rapport à la solution lorsque la concentration en Zn est très diluée. Il n'est pas à exclure que comme pour la goethite, une baisse du facteur β se produise lorsque le volume de la maille est optimisé (et ce qui correspondrait à une concentration en Zn plus grande) et qu'au final, la kaolinite soit enrichie en isotopes légers du zinc par rapport à la solution comme le suggère les travaux expérimentaux de Guinoiseau (2016). Finalement, pour la calcite avec une concentration en Zn de 16.6 mol %, nous obtenons $\ln \alpha_{\text{solide-solution}} = -0.73 \pm 0.04 \text{ ‰}$ ce qui suggère un enrichissement en isotopes légers du zinc dans la calcite. Cet enrichissement ne va pas dans le même sens que les observa-

tions de Schott et al. (2014) qui mesurent $0.0\text{‰} \leq \Delta^{66}\text{Zn}_{\text{calcite-solution}} \leq 0.4\text{‰}$. Bien que le fractionnement isotopique entre calcite et solution devrait augmenter avec la concentration, dans la limite haute concentration, nous devrions aboutir à une structure proche du carbonate de zinc : la smithsonite ZnCO_3 . Or, le fractionnement smithsonite-solution est de $-0.56 \pm 0.04\text{‰}$ et ne pourrait expliquer un enrichissement en isotope lourds dans le minéral. Cela est d’autant plus surprenant que l’espèce en solution est représentée par le Zn aqueux. Si d’autres espèces en solution comme $\text{ZnCO}_3(\text{H}_2\text{O})_3$ ou $\text{ZnHCO}_3(\text{H}_2\text{O})_3^+$ étaient considérées, la calcite serait encore plus enrichie en isotopes légers par rapport à la solution à l’équilibre. En effet, d’après les calculs de Fujii et al. (2014), la différence de $\ln \beta$ entre $\text{ZnCO}_3(\text{H}_2\text{O})_3$ (respectivement $\text{ZnHCO}_3(\text{H}_2\text{O})_3^+$) et $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ est de 1‰ (respectivement 0.7‰). Seules les espèces aqueuses de Zn ayant du Cl^- comme ligand(s) auraient un facteur β plus petit que le Zn aqueux (Fujii et al., 2014) (la différence de $\ln \beta$ entre ZnCl_4^{2-} et $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ serait $\sim -1\text{‰}$). Temmam et al. (2000) suggèrent d’après des calculs de spéciation que lors de la co-précipitation du zinc dans une solution aqueuse contenant du $\text{CaCl}_2\text{-NH}_4\text{Cl}$, pour des concentrations en Cl^- supérieures à 1 M, c’est le ZnCl_4^{2-} qui serait l’espèce majoritaire en solution. En combinant nos résultats avec les calculs de Fujii et al. (2014), nous aboutissons à un fractionnement calcite- ZnCl_4^{2-} qui serait de $\sim 0.3\text{‰}$ ce qui pourrait expliquer l’enrichissement en isotopes lourds de Zn dans la calcite par rapport à la solution. Toutefois, la composition de la solution à partir de laquelle le Zn précipite n’est pas connue. De plus, nous ne pouvons exclure par exemple, que l’incorporation du zinc soit précédée de l’adsorption et que cela puisse expliquer le fractionnement mesuré. Mavromatis et al. (2013) suggèrent que l’incorporation du Mg^{2+} dissous dans la calcite pourrait se faire avec une déshydratation seulement partielle de sa sphère de solvation. Un mécanisme similaire pourrait également se produire dans le cas de Zn^{2+} et expliquer l’enrichissement du solide par rapport à la solution.

6.2.4 Conclusion

L’incorporation du zinc dans la kaolinite, goethite et calcite a été étudiée en modélisant des substitutions cation (Al^{3+} , Fe^{3+} et Ca^{2+}) par Zn^{2+} . Nous remarquons que la substitution d’un cation divalent (Ca^{2+} dans la calcite) ou trivalent (Fe^{3+} dans la goethite) par le Zn^{2+} a un effet significatif sur les propriétés structurales avec le volume de la maille qui change lorsque celui-ci est optimisé par DFT. En conséquence, les distances Zn-O sont modifiées entraînant des variations importantes du facteur β . En fonction de la variation du facteur β avec et sans optimisation du volume, nous avons pu donner des bornes supérieures (pour la goethite) ou inférieures (pour la calcite) à la valeur du $\ln \beta$ pour de faibles concentrations en Zn. Pour des concentrations plus élevées qui impliquent des modifications de la structure cristalline, nous avons calculé les fractionnements solide-solution. Pour le fractionnement kaolinite-solution, le cas que nous avons testé et qui représente une concentration diluée en Zn, la kaolinite serait enrichie en isotopes lourds de

Zn par rapport à la solution. Toutefois, il n'est pas à exclure qu'une augmentation de la concentration donne lieu à un fractionnement minéral-solution négatif et en accord avec les expériences (Guinoiseau, 2016). Pour aller plus loin dans les calculs, il faudrait réaliser des calculs avec une maille multiple dont la taille serait plus importante dans la direction c (direction perpendiculaire au plan des feuillets dioctaédriques). L'enrichissement en isotopes lourds de Zn dans la calcite par rapport à la solution observé expérimentalement (Schott et al., 2014) ne correspond pas aux tendances calculées si l'espèce de Zn en solution est le $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ mais seulement si c'est le ZnCl_4^{2-} . La goethite dans la limite basse concentration en Zn, serait enrichie en isotopes lourds de Zn par rapport à la solution alors que pour des concentrations élevées (4.2 mol% et au delà), le minéral serait enrichi en isotopes légers de Zn comme le suggèrent les travaux de Becker et al. (2014). De plus, cet enrichissement en isotopes légers serait d'autant plus élevé que la concentration en Zn serait grande. Cette tendance pourrait expliquer l'enrichissement en isotopes lourds du zinc adsorbé sur la goethite par rapport à la solution (Pokrovsky et al., 2005; Juillot et al., 2008) alors que le zinc incorporé est au contraire enrichi en isotopes légers (Becker et al., 2014). Nous pouvons supposer que l'incorporation du zinc à basse concentration favorise d'abord les isotopes lourds et qu'au fur et à mesure, les isotopes légers sont incorporés pour aboutir aux tendances observées expérimentalement. La baisse du facteur β avec l'augmentation de la concentration dans la goethite est l'opposée de la tendance observée dans les LDH dans lesquelles, une augmentation du rapport $R_{\text{M}^{\text{III}}/\text{M}^{\text{II}}}$ (augmentation de la concentration en Zn) suggère une hausse du facteur β . Toutefois, nous remarquons que la concentration semble jouer là encore, un rôle important en contrôlant les propriétés isotopiques.

Dans la suite, les calculs devront explorer des tailles de systèmes plus grandes que celles de nos calculs pour arriver à contraindre au mieux les propriétés isotopiques du zinc. Une plus grande gamme de concentrations devra également être envisagée. D'un point de vue expérimental, des synthèses de minéraux zincifères et des mesures de compositions isotopiques sont nécessaires. Ces mesures devront être précédées par des caractérisations des structures cristallines en utilisant des techniques d'investigation de la matière telles que la diffraction des rayons X, les spectroscopies vibrationnelles, la résonance magnétique nucléaire et l'absorption des rayons X pour aboutir à une connaissance approfondie à la fois de l'environnement local du zinc incorporé et de la structure des minéraux qui font défaut aujourd'hui.

Bibliographie

- K. G. Becker, J. G. Catalano, et F. Moynier. Connecting Zinc Partitioning and Isotope Fractionation during Fe(II)-Catalysed Recrystallization of Fe(III) Oxide Minerals. *Goldschmidt 2014 Abstracts*, 2014.
- M. Bellotto, B. Rebours, O. Clause, J. Lynch, D. Bazin, et E. Elkaïm. A Reexamination of Hydrotalcite Crystal Chemistry. *J. Phys. Chem.*, 100(20) :8527–8534, 1996.
- J. Bigeleisen et M. G. Mayer. Calculation of Equilibrium Constants for Isotopic Exchange Reactions. *J. Chem. Phys.*, 15(5) :261–267, 1947.
- D. Bish et R. Von Dreele. Rietveld refinement of non-hydrogen atomic positions in kaolinite. *Clays Clay Miner.*, 37(4) :289–296, 1989.
- A. S. Bookin et V. A. Drits. Polytype diversity of the hydrotalcite-like minerals I. possible polytypes and their diffraction features. *Clays Clay Miner.*, 41(5) :551–557, 1993.
- A. S. Bookin, V. I. Cherkashin, et V. A. Drits. Polytype diversity of the hydrotalcite-like minerals II. determination of the polytypes of experimentally studied varieties. *Clays Clay Miner.*, 41(5) :558–564, 1993.
- G. W. Brindley et S. Kikkawa. A crystal-chemical study of Mg, Al and Ni, Al hydroxy-perchlorates and hydroxy-carbonates. *Am. Mineral.*, 64(7-8) :836–843, 1979.
- A. L. Bryan, S. Dong, E. B. Wilkes, et L. E. Wasylenki. Zinc isotope fractionation during adsorption onto Mn oxyhydroxide at low and high ionic strength. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 157(2015) :182–197, 2015.
- J.-B. d’Espinoise de la Caillerie, C. Bobin, B. Rebours, et O. Clause. Alumina/water interfacial phenomena during impregnation. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 91 :169 – 184, 1995. Preparation of Catalysis VI.
- S. Dong et L. E. Wasylenki. Zinc isotope fractionation during adsorption to calcite at high and low ionic strength. *Chem. Geol.*, 447 :70–78, 2016.
- M. Ducher, M. Blanchard, D. Vantelon, R. Nemausat, et D. Cabaret. Probing the local environment of substitutional Al³⁺ in goethite using X-ray absorption spectroscopy and first-principles calculations. *Phys. Chem. Miner.*, 43(3) :217–227, 2016.
- E. J. Elzinga et R. J. Reeder. X-ray absorption spectroscopy study of Cu²⁺ and Zn²⁺ adsorption complexes at the calcite surface : Implications for site-specific metal incorporation preferences during calcite crystal growth. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 66(22) : 3943–3954, 2002.

- A. Ennadi, A. Legrouri, A. De Roy, et J. Besse. X-Ray Diffraction Pattern Simulation for Thermally Treated [Zn–Al–Cl] Layered Double Hydroxide. *J. Solid State Chem.*, 152(2) :568–572, 2000.
- D. G. Evans et R. C. Slade. Structural aspects of layered double hydroxides. In *Layered double hydroxides*, pages 1–87. Springer, 2006.
- R. G. Ford et D. L. Sparks. The nature of Zn precipitates formed in the presence of pyrophyllite. *Environ. Sci. Technol.*, 34(12) :2479–2483, 2000.
- T. Fujii, F. Moynier, J. Blichert-Toft, et F. Albarède. Density functional theory estimation of isotope fractionation of Fe, Ni, Cu, and Zn among species relevant to geochemical and biological environments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 140(2014) :553–576, 2014.
- J. Gerth. Unit-cell dimensions of pure and trace metal-associated goethites. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 54(2) :363–371, 1990.
- D. Guinoiseau. *Impact des processus physico-chimiques eau-roche sur le comportement des isotopes du Zn et du Cu en systèmes contrôlés et naturels : application au bassin amazonien*. PhD thesis, Sorbonne Paris Cité, 2016.
- D. Guinoiseau, A. Gélabert, J. Moureau, P. Louvat, et M. F. Benedetti. Zn Isotope Fractionation during Sorption onto Kaolinite. *Environ. Sci. Technol.*, page acs.est.5b05347, 2016.
- I. Hamada. van der waals density functional made accurate. *Phys. Rev. B*, 89(12) :121103, 2014.
- I. Hamada et M. Otani. Comparative van der waals density-functional study of graphene on metal surfaces. *Phys. Rev. B*, 82(15) :153412, 2010.
- D. Hines, S. Solin, U. Costantino, et M. Nocchetti. Physical properties of fixed-charge layer double hydroxides, 2000.
- O. Jacquat, A. Voegelin, F. Juillot, et R. Kretzschmar. Changes in Zn speciation during soil formation from Zn-rich limestones. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 73(19) :5554–5571, 2009a.
- O. Jacquat, A. Voegelin, et R. Kretzschmar. Soil properties controlling Zn speciation and fractionation in contaminated soils. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 73(18) :5256–5272, 2009b.
- C. A. Johnson et F. P. Glasser. Hydrotalcite-like minerals (M₂Al(OH)(6)(CO₃)(0.5).XH₂O, where M = Mg, Zn, Co, Ni) in the environment : synthesis, characterization and thermodynamic stability. *Clays Clay Miner.*, 51(1) :1–8, 2003a.

- C. A. Johnson et F. P. Glasser. Errata : Hydrotalcite-like minerals (M₂Al(OH)(6)(CO₃)(0.5).XH₂O, where M = Mg, Zn, Co, Ni) in the environment : synthesis, characterization and thermodynamic stability. *Clays Clay Miner.*, 51 (1) :1–8, 2003b.
- F. Juillot, G. Morin, P. Ildefonse, T. P. Trainor, M. Benedetti, L. Galois, G. Calas, et G. E. Brown. Occurrence of Zn/Al hydrotalcite in smelter-impacted soils from northern France : Evidence from EXAFS spectroscopy and chemical extractions. *Am. Mineral.*, 88(4) :509–526, 2003.
- F. Juillot, G. Morin, J. L. Hazemann, O. Proux, S. Belin, V. Briois, G. E. Brown, et G. Calas. EXAFS signatures of structural Zn at trace levels in layered minerals. *AIP Conf. Proc.*, 882 :247–249, 2007.
- F. Juillot, C. Maréchal, M. Ponthieu, S. Cacaly, G. Morin, M. Benedetti, J. L. Hazemann, O. Proux, et F. Guyot. Zn isotopic fractionation caused by sorption on goethite and 2-Lines ferrihydrite. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 72(19) :4886–4900, 2008.
- W. Kagunya, R. Baddour-Hadjean, F. Kooli, et W. Jones. Vibrational modes in layered double hydroxides and their calcined derivatives. *Chem. Phys.*, 236(1-3) :225–234, 1998.
- A. I. Khan et D. O’Hare. Intercalation chemistry of layered double hydroxides : recent developments and applications. *J. Mater. Chem.*, 12(11) :3191–3198, 2002.
- G. M. Lamb, R. J. Reeder, et P. A. Northrup. Characterization of Heavy Metal Incorporation in Calcite by XAFS Spectroscopy. *Le J. Phys. IV*, 7(C2) :C2–793–C2–797, 1997.
- P. Le Pape, C. Quantin, G. Morin, D. Jouvin, I. Kieffer, O. Proux, J. Ghanbaja, et S. Ayrault. Zinc speciation in the suspended particulate matter of an urban river (Orge, France) : Influence of seasonality and urbanization gradient. *Environ. Sci. Technol.*, 48 (20) :11901–11909, 2014.
- X. Liu, X. Lu, X. Liu, et H. Zhou. Atomistic simulation on mixing thermodynamics of calcite-smithsonite solid solutions. *Am. Mineral.*, 100(1) :172–180, 2015.
- F. Z. Mahjoubi, A. Khalidi, M. Abdennouri, et N. Barka. Zn–Al layered double hydroxides intercalated with carbonate, nitrate, chloride and sulphate ions : Synthesis, characterisation and dye removal properties. *J. Taibah Univ. Sci.*, 11(1) :90–100, 2017.
- S. A. Markgraf et R. J. Reeder. High-temperature structure refinements of calcite and magnesite. *Am. Mineral.*, 70(5-6) :590–600, 1985.

- V. Mavromatis, Q. Gautier, O. Bosc, et J. Schott. Kinetics of Mg partition and Mg stable isotope fractionation during its incorporation in calcite. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 114 :188–203, 2013.
- M. Nachtegaal et D. L. Sparks. Effect of iron oxide coatings on zinc sorption mechanisms at the clay-mineral/water interface. *J. Colloid Interface Sci.*, 276(1) :13–23, 2004.
- M. Nachtegaal, M. A. Marcus, J. E. Sonke, J. Vangronsveld, K. J. T. Livi, D. van Der Lelie, et D. L. Sparks. Effects of in situ remediation on the speciation and bioavailability of zinc in a smelter contaminated soil. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 69(19) :4649–4664, 2005.
- S. P. Newman et W. Jones. Supramolecular organization and materials design. In J. W. et R. C. N. R., editors, *The Oxford Handbook of Innovation*, chapter 9, pages 295–331. Cambridge University Press, Cambridge, 2001.
- F. Panfili, A. Manceau, G. Sarret, L. Spadini, T. Kirpichtchikova, V. Bert, A. Laboudigue, M. A. Marcus, N. Ahamdach, et M. F. Libert. The effect of phytostabilization on Zn speciation in a dredged contaminated sediment using scanning electron microscopy, X-ray fluorescence, EXAFS spectroscopy, and principal components analysis. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 69(9) :2265–2284, 2005.
- G. Parthasarathy, M. Lakshmi Kantam, B. M. Choudary, et C. Venkat Reddy. Pressure-induced phase transitions of hydrotalcite by electrical resistivity, structural and thermal studies. *Microporous Mesoporous Mater.*, 56(2) :147–152, 2002.
- O. S. Pokrovsky, J. Viers, et R. Freydier. Zinc stable isotope fractionation during its adsorption on oxides and hydroxides. *J. Colloid and Interface Sci.*, 291(1) :192–200, 2005.
- P. Porta, S. Morpurgo, et I. Pettiti. Characterization by X-Ray Absorption , X-Ray Powder Diffraction , and Magnetic Susceptibility of Cu – Zn – Co – Al – Containing and Their Products of Reduction. *J. Solid State Chem.*, 378(121) :372–378, 1996.
- R. J. Reeder, G. M. Lamb, et P. A. Northrup. XAFS study of the coordination and local relaxation around Co^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , and Ba^{2+} trace elements in calcite. *Am. Mineral.*, 84(7-8) :1049–1060, 1999.
- J. Schott, V. Mavromatis, A. González-González, et E. H. Oelkers. Kinetic and Thermodynamic Controls of Divalent Metals Isotope Composition in Carbonate : Experimental Investigations and Applications. *Procedia Earth Planet. Sci.*, 10 :168–172, 2014.
- D. G. Schulze. The Influence of Aluminum on Iron Oxides. VIII. Unit-Cell Dimensions of Al-Substituted Goethites and Estimation of Al From Them. *Clays Clay Miner.*, 32(1) : 36–44, 1984.

- B. Y. R. D. Shannon, M. H, N. H. Baur, O. H. Gibbs, M. Eu, et V. Cu. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. *Acta Cryst.*, A32 :751–767, 1976.
- T. Stanimirova. Hydrotalcite polytypes from snarum, norway. *Annual of the University of Sofia, Faculty of Geology*, 94 :73–80, 2001.
- H. F. W. Taylor. Crystal Structures of Some Double Hydroxide Minerals. *Mineral. Mag.*, 39(304) :377–389, 1973.
- M. Temmam, J. Paquette, et H. Vali. Mn and Zn incorporation into calcite as a function of chloride aqueous concentration. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 64(14) :2417–2430, 2000.
- A. Trave, A. Selloni, A. Goursot, D. Tichit, et J. Weber. First principles study of the structure and chemistry of Mg-based hydrotalcite-like anionic clays. *J. Phys. Chem. B*, 106(47) :12291–12296, 2002.
- A. Voegelin, S. Pfister, A. C. Scheinost, M. a. Marcus, et R. Kretzschmar. Changes in zinc speciation in field soil after contamination with zinc oxide. *Environ. Sci. Technol.*, 39(17) :6616–6623, 2005.

Conclusions et perspectives

7.1 Conclusions générales

Ce travail de thèse avait pour objectif d'étudier le fractionnement isotopique du zinc à l'équilibre par calcul *ab initio*. Ce travail devait permettre de calculer les constantes d'équilibre isotopique du zinc dans différentes phases à la fois solides et liquides pour constituer une base de données pour l'interprétation de mesures isotopiques et il devait mettre en évidence les paramètres cristallographiques contrôlant les propriétés isotopiques.

La poursuite de ces objectifs nous a conduits d'abord à nous intéresser aux minéraux. Les méthodes de calcul dans les solides étant déjà établies, nous avons pu calculer les propriétés isotopiques du zinc dans des minéraux avec le Zn présent dans des environnements cristallographiques variés. La mise en parallèle des propriétés isotopiques du zinc et de son environnement local a permis de mettre en évidence les paramètres cristallographiques contrôlant les propriétés isotopiques. Nous montrons en particulier que la force de la liaison Zn-premiers voisins qui est caractérisée par la constante de force interatomique du zinc est très clairement corrélée, positivement et linéairement, avec le logarithme du facteur β . Les longueurs de liaisons Zn-premiers voisins et les charges sur ces atomes contrôlent à leurs tours la constante de force interatomique du zinc et donc le facteur β . La mise en évidence d'une correspondance biunivoque entre ces deux quantités a des conséquences notables dans le calcul des propriétés isotopiques. Alors que la théorie du fractionnement isotopique à l'équilibre requiert le calcul complet des fréquences vibrationnelles coûteux en temps de calcul, la corrélation permet de déduire la valeur du facteur β avec uniquement la connaissance de la valeur de la constante de force interatomique calculable rapidement. Les calculs sur les minéraux montrent que les minéraux dans lesquels le zinc est en coordination quatre présentent des facteurs β plus élevés que ceux dans lesquels il est présent en coordination six. Les minéraux secondaires (gunningite, hydrozincite, adamite, franklinite, zincite, hemimorphite et gahnite) ont des facteurs β plus élevés que les minéraux primaires (sphalérite et wurtzite) dont ils proviennent par altération, à l'exception de la

smithsonite. Avec le calcul des propriétés isotopiques réalisé dans différents minéraux, une base de données de constantes d'équilibre isotopique du zinc a pu être constituée.

Ensuite, pour comparer les propriétés isotopiques du zinc entre solide et solution, nous avons modélisé le zinc aqueux solvaté uniquement par des molécules d'eau. Ces calculs ont permis de calculer le facteur β du zinc aqueux en utilisant la dynamique moléculaire *ab initio*. Cette approche est nécessaire en raison de la nature même du système qui contrairement aux minéraux est dynamique. Nous avons aussi modélisé le zinc aqueux sous forme d'agrégats moléculaires. Cette approche a été jusqu'à présent exclusivement utilisée pour le calcul des propriétés isotopiques du zinc aqueux. Bien qu'elle soit peu coûteuse en temps de calcul par rapport à l'approche par dynamique moléculaire, elle est une approximation grossière du système réel. En effet, en comparant les résultats de dynamique moléculaire avec ceux des agrégats moléculaires, nous avons montré que l'approche par agrégats moléculaires ne permet pas de capturer l'environnement moléculaire représentatif du zinc aqueux et donc qu'elle ne donne pas des propriétés isotopiques fiables. L'approche par dynamique moléculaire bien qu'étant plus coûteuse en temps de calcul, repose sur des arguments physiques et donne par conséquent des résultats fiables. Un développement méthodologique de calcul de facteur β à partir de la trajectoire de dynamique moléculaire a été mis en place. Il permet de calculer les propriétés isotopiques du zinc aqueux à partir d'une seule configuration représentative de l'environnement moléculaire du zinc. Celle-ci est identifiée après échantillonnage de la trajectoire de dynamique moléculaire et calculs des constantes de force interatomique du zinc. Cette approche ne dépendant que de l'identification d'une configuration, la qualité de l'échantillonnage conditionne la fiabilité des résultats. Nous avons cependant montré que des trajectoires de dynamique moléculaire de courtes durées (5 ps de production) sont suffisantes pour calculer les propriétés isotopiques avec des barres d'erreur relativement petites (0.04 ‰ à 295 K) du moment que les propriétés chimiques et thermodynamiques sont correctes. Ces développements permettent de réduire considérablement le coût en temps de calcul rendant l'approche par dynamique moléculaire envisageable sur un nombre important de systèmes.

Le dernier volet de la thèse en ce qui concerne les propriétés isotopiques a porté sur des minéraux des sols pollués. Ceux-ci se caractérisent par leurs structures complexes et/ou une modélisation de l'incorporation du zinc dans leurs structures cristalline qui n'est pas simple. Toutefois, ce sont ces types de minéraux qui sont couramment retrouvés dans l'environnement et cela justifie l'effort qui est consacré à leurs modélisations. Deux types de minéraux ont été étudiés : les hydroxydes doubles lamellaires (LDH) dans lesquels le zinc est un élément majeur dans la composition chimique et la kaolinite, la goethite et la calcite dans lesquelles le zinc est retrouvé en tant qu'élément en trace. L'analyse de la structure des LDH Zn-Al montre la complexité de celle-ci avec de nombreux paramètres cristallographiques pouvant varier d'un type de LDH à un autre. Pourtant, il ressort des calculs isotopiques que c'est la concentration en zinc qui pourrait être le principal para-

mètre qui contrôle le facteur β . En ce qui concerne les études préliminaires sur la kaolinite, la goethite et la calcite, nous remarquons que la substitution d'un atome de Zn à la place d'un cation divalent ou trivalent perturbe la structure cristalline des minéraux. Cette modification entraîne en conséquence des variations importantes du facteur β comparables au fractionnement minéral-solution. Toutefois, avec les calculs réalisés, nous montrons qu'une augmentation de la concentration en Zn dans la goethite pourrait faire baisser le facteur β et nous suggérons que la même tendance pourrait s'observer dans la kaolinite. Si cette tendance se confirmait, elle permettrait d'expliquer les fractionnements minéral-solution mesurés. Dans la calcite, l'effet opposé devrait se produire avec une augmentation du facteur β avec l'augmentation de la concentration en Zn comme pour les LDH. Cette différence de tendance est directement liée à la différence de rayon ionique entre le zinc et le cation qui le substitue (dans les LDH) ou qu'il substitue (dans la kaolinite, la goethite et la calcite). Si le rayon ionique du zinc est plus grand que le cation qu'il substitue, le facteur β devrait à diminuer avec l'augmentation de la concentration en Zn et *vice-versa*. De l'étude de ces deux types de minéraux, il ressort que la concentration en Zn pourrait avoir un effet notable sur les propriétés isotopiques.

Pour calculer des propriétés isotopiques fiables, nous avons eu besoin dans un premier temps de structures fiables de nos systèmes. La modélisation du zinc aqueux a en particulier retenu notre attention. Nous avons remarqué que l'utilisation des techniques de calcul courantes en physique de la matière condensée avec l'utilisation de la fonctionnelle d'échange et de corrélation GGA-PBE dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité, conduisait à une description erronée de la spéciation du zinc en solution. Dans les trajectoires de dynamique moléculaire à 300 K, cette fonctionnelle prédit en effet que le complexe tetraaquo zinc est plus stable que le complexe hexaaquo pourtant observé dans toutes les expériences. Cette observation a été confirmée par les calculs d'énergie libres en utilisant la métadynamique et l'*umbrella-sampling*. Il a été montré qu'une meilleure description des interactions de van der Waals à travers la fonctionnelle non local vdW-DF2 permet de rétablir le bon ordre énergétique avec le complexe hexaaquo étant plus stable que le complexe tetraaquo. Cette prise en compte de ces interactions subtiles semble également être importante dans les minéraux lamellaires comme les LDH dans lesquels l'interaction entre les feuillets est gouvernée par les forces de van der Waals.

7.2 Perspectives

Deux axes de recherche majeurs se dessinent pour la poursuite du travail sur le fractionnement isotopique du zinc par calcul *ab initio*. Le premier motivé par le travail sur le zinc aqueux nous pousse à étudier la spéciation du zinc en solution en présence de ligands autres que les oxygènes des molécules d'eau. Le second concernera l'adsorption du zinc sur les surfaces minérales.

Des résultats préliminaires montrent que la spéciation du zinc en présence de ligands comme le Cl^- est loin d'être simple avec des changements de coordinence du zinc à l'échelle des temps de simulation de dynamique moléculaire. Or, ces espèces peuvent selon les conditions environnementales être des complexes majoritaires en solution. Par exemple, nous avons suggéré que l'enrichissement isotopique de la calcite par rapport à la solution pouvait être le résultat d'un fractionnement entre le minéral et les espèces aqueuses chlorées du zinc. Une étude approfondie en utilisant la dynamique moléculaire avec éventuellement des calculs d'énergie libre devra permettre d'identifier les espèces les plus stables et le cas échéant, la proportion relative des espèces. Par la suite, les calculs isotopiques pourront être réalisés et contribuer à l'enrichissement de la base de constantes d'équilibre isotopique que nous avons constituée durant cette thèse.

La bonne poursuite du second axe de recherche sur l'adsorption repose en partie sur la capacité à décrire correctement l'espèce en solution qui s'adsorbe (qui n'est pas nécessairement le zinc aqueux modélisé dans ce travail) sur les surfaces minérales et donc dépend du premier axe. Dans un premier temps, l'adsorption du zinc aqueux déjà modélisé dans ce travail de thèse pourra être envisagé. Toutefois, de nombreuses questions liées à la modélisation de surfaces minérales doivent être résolues et sont loin d'être triviales. Il y a par exemple, la reconstruction des surfaces qui peut modifier la géométrie des sites d'adsorption mais aussi la présence de plusieurs surfaces minérales (comme dans la kaolinite) et la présence de marches sur les surfaces. La création des surfaces implique la perte de la périodicité de la structure cristalline dans une des trois directions de l'espace. La technique courante consiste à créer une couche d'eau « suffisamment » grande (à déterminer) pour modéliser l'interface solide-solution. La nature même des interactions entre le complexe adsorbé et la surface requiert une bonne description des interactions de van der Waals. La dynamique du liquide impose l'utilisation de la dynamique moléculaire, mais celle-ci pourrait être coûteuse en raison de la taille du système, mais aussi en raison des nombreuses possibilités d'adsorption (différents sites, complexe de sphère interne ou externe). Les calculs d'énergie libre (métadynamique par exemple) pourraient aider à l'identification de géométrie d'adsorption stable et/ou pourraient donner leurs proportions relatives (probablement plus rapidement que la dynamique moléculaire standard). Dans un second temps, avec une bonne connaissance de la spéciation du zinc en solution et des dynamiques d'adsorption des complexes sur les surfaces minérales, l'adsorption d'autres complexes aqueux de Zn pourra être envisagée.

8.1 Annexe 1

Article : Probing the local environment of substitutional Al³⁺ in goethite using X-ray absorption spectroscopy and first-principles calculations

MANOJ DUCHER, MARC BLANCHARD, DELPHINE VANTELON, RUIDY NEMAUSAT, DELPHINE CABARET

Publié dans le journal *Physics and Chemistry of Minerals*

DOI : 10.1007/s00269-015-0788-z

Abstract

We present experimental and calculated Al *K*-edge X-ray absorption near-edge structure (XANES) spectra of aluminous goethite with 10 to 33 mol % of AlOOH and diaspore. Significant changes are observed experimentally in the near and pre-edge regions with increasing Al concentration in goethite. First-principles calculations based on density-functional theory (DFT) reproduce successfully the experimental trends. This permit to identify the electronic and structural parameters controlling the spectral features and to improve our knowledge of the local environment of Al³⁺ in the goethite-diaspore partial solid solution.

In the near-edge region, the larger peak spacing in diaspore compared to Al-bearing goethite is related to the nature (Fe or Al) of the first cation neighbours around the absorbing Al atom (Al*). The intensity ratio of the two near-edge peaks, which decreases with Al concentration, is correlated with the average distance of the first cations around Al* and the distortion of the AlO₆ octahedron. Finally, the decrease in intensity of the pre-edge features with increasing Al concentration is due to the smaller number of Fe atoms in the local environment of Al since Al atoms tend to cluster. In addition, it is found that the pre-edge features of the Al *K*-edge XANES spectra enable to probe indirectly empty 3*d* states of Fe. Energetic, structural and spectroscopic results suggest that for Al

concentrations around 10 mol %, Al atoms can be considered as isolated whereas above 25 mol %, Al clusters are more likely to occur.

8.2 Introduction

Goethite (α -FeOOH) is a very common iron oxyhydroxide mineral of soils and sediments. Goethite is also one of the most stable Fe(III) oxide along with hematite. The high specific surface area of this mineral gives it the ability to control the mobility of metals and nutrients through adsorption and incorporation mechanisms (Trivedi et al, 2001; Kaur et al, 2009). Even if many elements can be incorporated through the replacement of iron atoms into the goethite structure, aluminium is the most common chemical impurity. Cornell and Schwertmann (2003) state that the Al for Fe substitution is possible up to 33 mol %. At the other end of the partial solid solution, the aluminous end-member is diaspore (α -AlOOH). The presence of aluminium in goethite leads to structural modifications of bond lengths and lattice parameters, due to the smaller ionic radius of Al compared to Fe (Schulze, 1984; Blanch et al, 2008). These structural differences observed in Al-substituted goethite are associated with modifications of the surface and magnetic properties, the thermal stability and the dissolution rate of this mineral (e.g., Fleisch et al, 1980; Murad and Schwertmann, 1983; Schwertmann, 1984; Schulze and Schwertmann, 1987; Liu et al, 2006; Fritsch et al, 2005; Wells et al, 2006).

The local structure of aluminous goethites has been studied using various experimental and theoretical approaches (Ildefonse et al, 1998; Alvarez et al, 2007; Bazilevskaya et al, 2011; Blanchard et al, 2014; Kim et al, 2015). By performing solid-state nuclear magnetic resonance experiments (NMR), Kim et al (2015) show that the use of static ^{27}Al spin echo mapping provides clear evidence of Al incorporation into the goethite structural framework. Alvarez et al (2007) investigate the local structure of (Al,Mn)-substituted goethites using XANES at the Al, Fe and Mn *K*-edges and EXAFS (extended X-ray absorption fine structure) at the Mn and Fe *K*-edges. The Al *K*-edge XANES spectra confirm the octahedral coordination of Al, but the spectral modifications observed when the Al/Mn ratio varies are not further interpreted. Using first-principles calculations based on DFT, Blanchard et al (2014) specify that the Al for Fe substitution in the goethite structure (6.35 mol % and 12.5 mol % of AlOOH) leads to a local and nearly full structural relaxation. In addition, Blanchard et al (2014) show that the DFT modelling of infrared spectra permit to separate the effect of Al substitution from that of structural defects, non-stoichiometric hydroxyl incorporation or particle shape. From a fingerprint analysis of XANES spectra of aluminous goethites (10 to 33 mol % of AlOOH), Ildefonse et al (1998) propose gibbsite-like and diaspore-like Al distributions at low and high Al concentrations, respectively. On the contrary, using DFT calculations, Bazilevskaya et al (2011) find that a diaspore-like clustered distribution of Al atoms is energetically favoured whatever the Al concentration. From these studies, it appears that the local environment of substituted Al in goethite remains quite unclear and deserves further investigation.

Local structure probes, such as NMR or X-ray absorption spectroscopy, when combined with first-principles calculations, are the techniques of choice to study structural modifications induced by point defects or dopants in solids (Farnan et al, 2003; Mitchell et al, 2011; Gaudry et al, 2005, 2007). Here we present an experimental and theoretical study of Al *K*-edge XANES spectra in diaspore and aluminous goethites. Al *K*-edge experiments are conducted on aluminous goethites with AlOOH concentrations ranging from

10 mol % to 33 mol %. DFT calculations are performed using the same concentrations and Al structural arrangements as those studied by Bazilevskaya et al (2011). The spectral differences between aluminous goethite and diaspore, on the one hand, and within the aluminous goethite series, on the other hand, are clearly identified and explained. Particular attention is paid on the Al K pre-edge region, which turns out to be a probe of the $3d$ states of neighbouring Fe.

8.3 Methodology

8.3.1 Samples and experimental Al K -edge XANES

Four aluminous goethite and one diaspore powder samples are studied here. The series of aluminous goethite was synthesised and studied by Goodman and Lewis (1981). The Al concentrations are 10, 15, 25 and 33 mol % of AlOOH. The diaspore sample is the same used by Ildefonse et al (1998). Al-bearing goethite and diaspore samples are prepared by crushing the powders on indium foils.

Al K -edge XANES measurements are performed at the LUCIA beamline (Flank et al, 2006) at synchrotron SOLEIL. The synchrotron ring is operated at 2.75 GeV in multibunch mode with top-up injection, the total current of the beam is 430 mA. The X-ray source is an APPLE-II undulator and two KTiOPO₄ (011) single crystals are used as monochromator. The fluorescence emission is detected by a mono-element energy dispersive drift diode in four channels. To avoid as much as possible self-absorption, the detection angle is set at nearly 0° during all the measurements. The data are normalised and corrected for self-absorption, as described by Manuel et al (2012). A step of 0.05 eV is used to acquire the spectra in the region 1560-1580 eV.

8.3.2 Aluminous goethite and diaspore models

Goethite (α -FeOOH) and diaspore (α -AlOOH) both have an orthorhombic unit cell that are described, here, in the $Pnma$ space group. The unit cell contains four formula units (16 atoms). Goethite is antiferromagnetic; half of the Fe atoms have their spin up density of states larger than their spin down density of states and *vice versa* for the other half. Spins up and spin down cations are found in alternate chains of octahedra that run along the b -axis (Cornell and Schwertmann, 2003).

All calculations are performed using a $1 \times 3 \times 2$ supercell, which initially contains 24 Fe, 48 O and 24 H. This size of supercell leads to almost equivalent a , b and c lattice parameters ($\sim 9 \text{ \AA}$) and is found large enough for XANES calculations, since it avoids the interaction of the atom having a core hole with its periodic images. Models of Al-bearing goethite are based on those investigated by Bazilevskaya et al (2011). The isomorphous Al for Fe substitutions are made in such a way to preserve the antiferromagnetic ordering. Two concentrations, 8.3 and 25 mol % of AlOOH, are modelled and correspond to two and six Al for Fe substitutions in the supercell, respectively. For each concentration, two configurations called "cluster" and "isolated" are built as presented in Fig. 8.1 and correspond to two different Al distribution in the supercell. The distinction between cluster and isolated models resides in the Al-Al distances that are short ($\simeq 3.5 \text{ \AA}$) in the former and large ($> 5 \text{ \AA}$) in the latter. In a similar way, a $1 \times 3 \times 2$ ($Pnma$) diaspore supercell is built. The XANES spectra are calculated for these four aluminous goethite models and for diaspore.

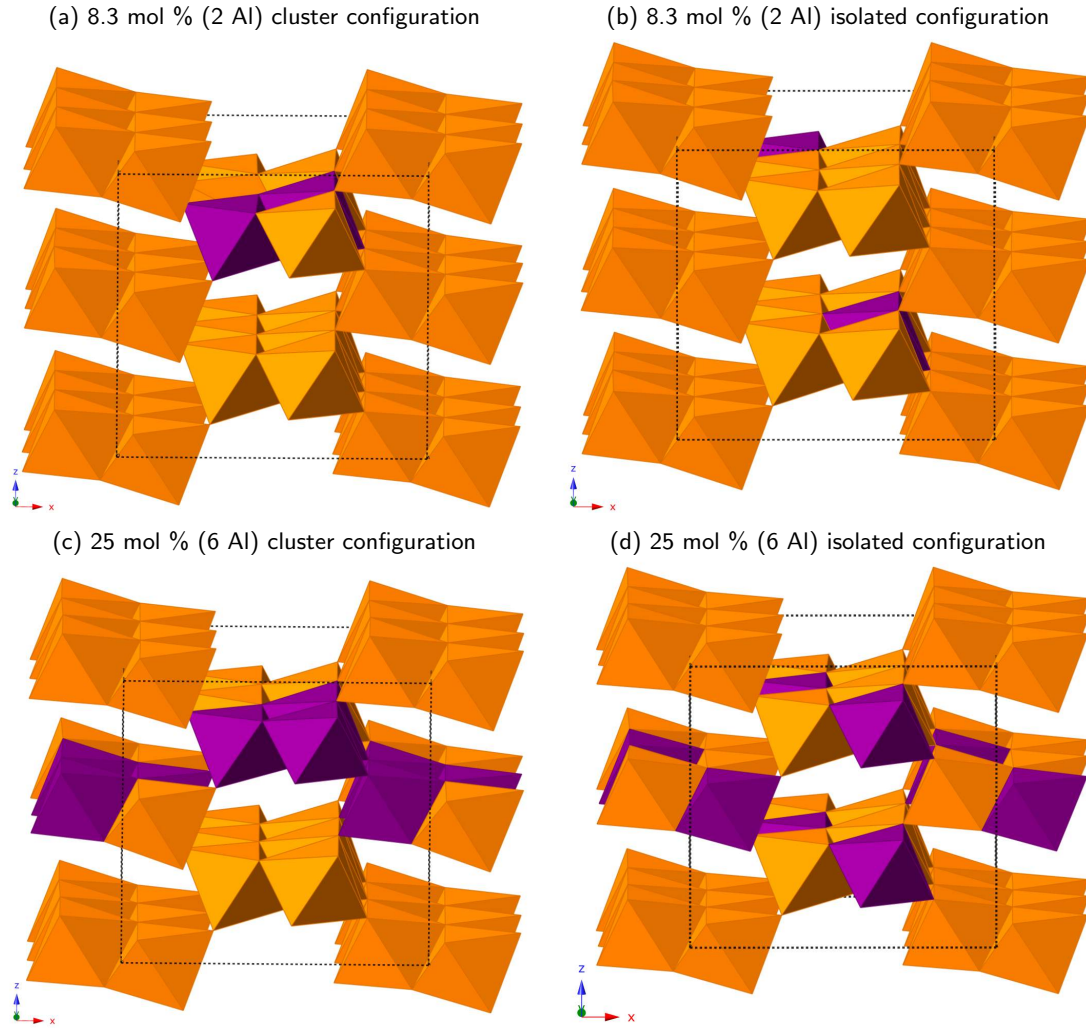


Figure 8.1: Polyhedral representation (after structural relaxation) of the four aluminous goethite $1 \times 3 \times 2$ supercells considered in the present study: low Al concentration (a and b), high Al concentration (c and d). The cluster (a and c) and isolated (b and d) configurations are defined relative to the Al-Al distances, which are $\simeq 3.5 \text{ \AA}$ and $> 5 \text{ \AA}$, respectively.

8.3.3 Computational details

Structural relaxations and self-consistent field (SCF) calculations are done with the PWscf code based on DFT, plane-waves and pseudopotentials (Giannozzi et al, 2009) and XANES calculations with the XSpectra code (Gougoussis et al, 2009; Taillefumier et al, 2002), both included in the Quantum ESPRESSO suite of codes. We use spin-polarised generalised gradient approximation (GGA) functionals with the Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) parameterisation (Perdew et al, 1996), and ultrasoft Vanderbilt-type GIPAW pseudopotentials. The Al ultrasoft pseudopotential is generated considering the $3s$, $3p$ and $3d$ states as valence states, with cut-off radii of 2.10, 2.10 and $1.90 a_0$, respectively; the d states being the local part (a_0 is the Bohr radius). The pseudopotential of the absorbing Al atom (Al*) is generated from the Al electronic configuration with a single $1s$ electron. The valence states of the O ultrasoft pseudopotential are the $2s$, $2p$, $3d$ states, with cut-off

radii of 1.35, 1.35 and 1.30 a_0 and the d states are the local part. Fe and H ionic cores are described by ultrasoft pseudopotentials from the GBRV library (Garrity et al, 2014). The cut-off energies for wavefunctions and charge-density are determined from convergence tests and set to 60 Ry and 720 Ry, respectively. The electronic occupations are smeared with a Gaussian spreading of 0.007 Ry.

For each model (Fig. 8.1), a relaxation calculation is performed during which lattice parameters, atomic positions and magnetic moments are all free to relax. The convergence threshold on the total energy for self-consistency is set at 10^{-9} Ry, total energy between two consecutive SCF steps at 10^{-4} Ry and forces at 10^{-3} Ry/ a_0 . Following the structural relaxation, SCF calculations are made with the 1s core hole successively located on each Al* of the supercell. Due to the 1s core hole, the total charge of the supercell is set to +1 (full core hole approach). For all SCF calculations (with or without the core-hole) a shifted $2 \times 2 \times 2$ k -points grid according to the scheme of Monkhorst and Pack (1976) is found to be satisfactory.

Thereupon, theoretical individual spectra are calculated in the electric-dipole approximation, on a $3 \times 3 \times 3$ k -points grid and with a constant broadening parameter of 0.7 eV. The individual spectra correspond to the Al atoms separately considered as the absorbing atom, within the supercell associated to a given model. These individual spectra result from the average of three absorption cross-sections successively performed for the X-ray polarisation vector along [100], [010] and [001] directions of the supercell. Then, for each model, the individual spectra are averaged by taking into account the core-level shift as explained by Lelong et al (2014). The calculated XANES spectra are then aligned with the experimental ones with respect to the energy position of the main XANES peak. Finally, in order to interpret the pre-edge features, partial electronic densities of states (DOS) are calculated on the systems having the core hole, using Löwdin projections, $3 \times 3 \times 3$ Monkhorst-Pack k -points grid and a Gaussian broadening of 0.02 eV.

8.4 Results

8.4.1 Al K -edge XANES spectra of aluminous goethite and diaspore

Experimental Al K -edge XANES spectra of diaspore and aluminous goethite are presented in Fig. Figure 8.2a. The aluminous goethite spectra show two main peaks, A and B, at 1568.8 eV and 1572.0 eV respectively, and pre-edge features around 1563 eV. Diaspore also displays two peaks at 1568.5 eV and 1572.5 eV. The A-B peak spacing is thus larger in diaspore (4 eV) than in Al-bearing goethite (3.2 eV). It can be seen that as the Al concentration increases, the intensity of both peaks decreases monotonically and more specifically, the B/A ratio (i.e., intensity ratio of both peaks) decreases. The B/A ratio at 10 mol % of AlOOH is 15 % higher than the ratio in diaspore, and decreases to 8 % at 33 mol % of AlOOH. Finally, the pre-edge region strongly differs between diaspore and the aluminous goethite series. The XANES spectrum of diaspore exhibits quite an intense pre-edge feature at 1565.8 eV (labelled P), while the aluminous goethites pre-edges are made of two peaks (labelled P_1 and P_2) located at lower energies (1562.0 eV and 1563.5 eV). The intensity of P_1 and P_2 decreases with increasing Al concentration (inset of Fig. Figure 8.2a). Our XANES spectra, measured in total fluorescence yield, are in overall agreement with those recorded by Ildefonse et al (1998) on the same aluminous goethite samples, using total electron yield detection. Both series of spectra exhibit the

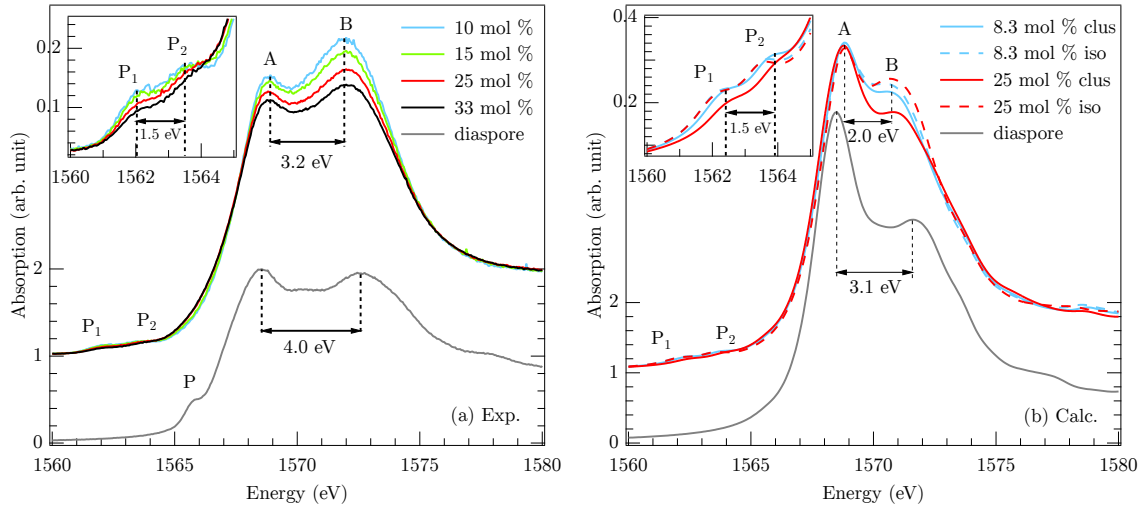


Figure 8.2: Experimental (a) and calculated (b) Al *K*-edge XANES spectra of aluminous goethite and diaspore. Inset: zoom on the pre-edge region of the aluminous goethite XANES spectra.

same trends except in the pre-edge region, which was not well defined in the measurements of Ildefonse et al (1998) due to a lack of resolution.

The four calculated spectra for the cluster and isolated configurations at 8.3 and 25 mol % of AlOOH are plotted in Fig. Figure 8.2b, along with the calculated spectrum of diaspore. The two main peaks A and B, seen in experimental spectra, are also visible here. First, the theoretical A-B peak spacing is smaller in aluminous goethite (~ 2.0 eV) than in diaspore (~ 3.1 eV) as observed experimentally. Second, the peak intensities change between the two concentrations, but also between the cluster and isolated configurations. The larger decrease in intensity of peak B compared to peak A (i.e., the B/A ratio decrease with increasing Al concentration) is successfully reproduced, only if the 25 mol % isolated configuration is ruled out. Compared to diaspore, the B/A ratio at 8.3 mol % of AlOOH is larger by 26 % (resp. 30 %) for the isolated (resp. cluster) model, and decreases to 18 % for the cluster model at 25 mol % of AlOOH . Finally, while the pre-edge peak P of diaspore is not reproduced by the calculation, the pre-edge region of all aluminous goethites exhibits two peaks, P_1 and P_2 , in good agreement with experiment. If we again rule out the 25 mol % isolated configuration, the P_1 and P_2 intensities decrease with increasing Al concentration, as experimentally observed.

For the whole series (diaspore included), two main discrepancies appear when comparing experiment with calculation: (i) theoretical A-B peak spacings are smaller than experimental ones, (ii) calculations overestimate the intensity of peak A. The smaller calculated A-B peak spacing is connected to the usual underestimation of the band-gap in GGA that also gives, in the present case, lower $1s \rightarrow p$ transition energies. Such a contraction of the XANES features as modelled within DFT is often observed (Cabaret et al, 2005; Trcera et al, 2009) and could be corrected by performing additional *GW* self-energy calculation using a many-pole model (Kas et al, 2007, 2009). The discrepancy related to the overestimation of the peak A intensity was already observed at the Al *K*-edge in previous simulations using the same theoretical approach (Cabaret et al, 2005; Cabaret

Table 8.1: Local environment of Al (resp. Fe) in the four aluminous goethite models and diaspore (resp. goethite): average M-O and M-OH bond lengths with M=Al (resp. Fe), average M-M' interatomic distance with M' being the first cation neighbours. The theoretical unit cell volume is given and compared with experimental values. Experimental volumes are obtained considering a linear evolution (Vegard's law) between goethite and diaspore. The interatomic distances and cell volumes of the most energetically favourable structural models are in bold.

	Coordination shell		First cation neighbours shell		Cell volume (\AA^3)	
	$\langle\text{M-O}\rangle$ (\AA)	$\langle\text{M-OH}\rangle$ (\AA)	$\langle\text{M-M}'\rangle$ (\AA)	M' nature and number	Calc.	Exp.
goethite	1.95	2.13	3.32	8 Fe	141.05	138.58 ^a
8.3 mol% cluster/isolated	1.91/ 1.92	1.98/ 1.96	3.29/ 3.28	1 Al, 7 Fe / 8 Fe	139.36/ 139.33	136.85
25 mol% cluster/isolated	1.90 /1.92	1.99 /1.95	3.25 /3.29	3.33 Al, 4.67 Fe / 8 Fe	136.21 /136.47	133.37
diaspore	1.88	1.99	3.16	8 Al	118.02	117.75 ^a

a. (Blanch et al, 2008)

and Brouder, 2009; Manuel et al, 2012). It was attributed to the overestimation of the attraction potential created by the 1s core-hole in the full core-hole approach. Thus, these technical disagreements are inherent to DFT-GGA. They are well understood and do not hamper the XANES DFT analysis presented in the next section.

8.4.2 Relative energies and structural properties of aluminous goethite models

After structural relaxation, the total energies of the aluminous goethite models show that at the 25 mol %, the isolated configuration has an energy 169 meV greater than the cluster one. This energy difference supports the fact that the former model is not consistent with the observed spectral trends. At 8.3 mol %, the total energy difference (33 meV) is in favour of the isolated model while the theoretical XANES spectra are not able to discriminate between the two Al distributions.

The relaxation also leads to structural modifications in aluminous goethite models. As shown by the calculations, the spectral features evolve with both Al concentration and Al distribution. Thus the structural relaxation around the Al* atom in the four aluminous goethite models has to be investigated in detail. Since XANES is sensitive to the first few atomic shells around the absorbing atom, the structural analysis is focused here on the local atomic arrangement up to the first cation neighbours of Al. Table 8.1 gives the average distances between Al and its first surrounding atomic shells (Al-O, Al-OH and Al-Al/Fe) in the Al-substituted goethite models and in diaspore. For comparison, the corresponding Fe-O, Fe-OH and Fe-Fe average distances in goethite are also indicated. In the four aluminous goethite models, the average bond lengths within the AlO_6 octahedra overall tend to be those of diaspore. In addition, the Al-O and Al-OH average bond lengths indicate that the AlO_6 octahedron is more regular for the isolated configurations than for the cluster ones. Beyond the Al coordination sphere, the first cation neighbours shell is composed of eight atoms, the nature of which depends on the aluminous goethite model (Table 8.1). For instance, in the cluster Al distribution, the number of Fe cation neighbours logically decreases with increasing Al concentration. The average Al-(Al,Fe) distances in the Al-substituted goethite models are between the average Fe-Fe distance in goethite and the average Al-Al distance in diaspore. Specifically, the average cation-cation distance $\langle\text{M-M}'\rangle$ decreases with increasing Al concentration. To go further into the structural model analysis, the distortion of the AlO_6 octahedra is quantitatively investigated as a function of Al concentration by two parameters (Fig. 8.3): the bond length deviation and the

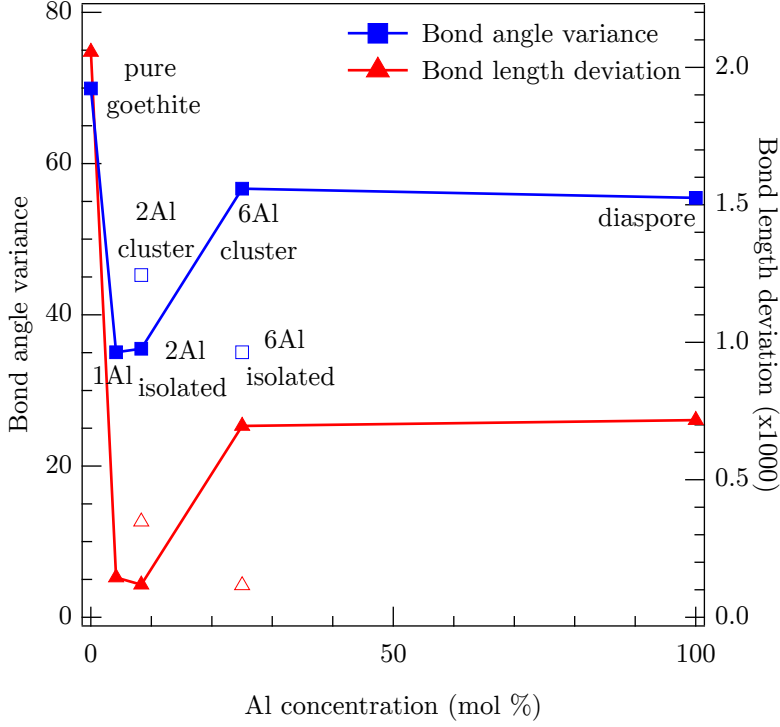


Figure 8.3: Bond angle variance and bond length deviation of $\text{FeO}_3(\text{OH})_3$ octahedra in goethite, $\text{AlO}_3(\text{OH})_3$ octahedra in aluminous goethite and diaspora as a function of Al concentration. 1Al, 2Al, 6Al correspond to the number of Fe-Al substitutions present in the simulation cell. The most energetically favourable models (full symbols) are connected between them by a solid line.

bond angle variance (Fleet, 1976; Robinson et al, 1971). The bond length deviation is defined as:

$$\Delta = \frac{1}{6} \sum_{i=1}^6 \left[\frac{(l_i - \bar{l})}{\bar{l}} \right]^2, \quad (8.1)$$

where l_i is one of the six bond lengths of the octahedron and \bar{l} is the average bond length. The bond angle variance is defined as:

$$\sigma^2 = \frac{1}{11} \sum_{i=1}^{12} (\theta_i - 90^\circ)^2, \quad (8.2)$$

where θ_i is one of the twelve bond angles of the octahedron. Δ and σ^2 are calculated for each Al site (Fe sites in goethite) and averaged thereafter. Starting from the structure of pure goethite, the substitution of one Fe with one Al (noted 1Al) makes the AlO_6 octahedron more regular than in both goethite and diaspora. If a second Al substitutes for a Fe far from the first Al (isolated configuration), the octahedra are as regular as in the 1Al case. On the contrary, if the two Al are clustered, the distortion increases. The fact that the distortion is more important in the cluster configuration than in the isolated one is also observed at 25 mol% of AlOOH (i.e., 6Al models). At 25 mol%, in a clustered distribution of Al, the AlO_6 octahedra is more distorted than at 8.3 mol% and resemble to that found in diaspora.

Table 8.2: Nature of the cations present in the four fictitious models used to investigate the A-B peak spacing difference between aluminous goethite series and diaspore. These models were built keeping the crystallographic structure of diaspore (here "diasp 24 Al") and changing only the nature of the cations.

model	1 st cation neighbours around the absorbing Al*	others
diasp 24 Al	8Al	15Al
diasp 9Al + 15Fe	8Al	15Fe
diasp 7Al + 17Fe	6Al + 2Fe	15Fe
diasp 5Al + 19Fe	4Al + 4Fe	15Fe
diasp 1Al + 23Fe	8Fe	15Fe

8.5 Discussion

8.5.1 Origin of the spectral evolution in the near-edge region

Ildefonse et al (1998) suggested that the electronic modifications occurring during the Al for Fe substitution could be at the origin of the spectral differences in the near-edge region (first 10 eV). We show here that electronic modifications, such as the substitution of high spin Fe³⁺ with consequences on the local magnetic moments, account for the A-B peak spacing difference, on the one hand, and induce structural differences that explain the B/A ratio decrease, on the other hand.

As seen previously, the Al/Fe ratio around Al* changes with concentration and with the Al distribution. In order to investigate the influence of the nature of the cation neighbours on the spectra, we build four fictitious models starting from the structure of diaspore. In these models, each Al* is surrounded by eight cation neighbours with various Al/Fe ratios (Table 8.2). The crystallographic structure is kept fixed, i.e., all interatomic distances and cell parameters are those of diaspore, only the chemical composition changes. The calculated spectra of these models are plotted in Fig. 8.4. The peak spacing is equal in both the models where Al* is surrounded by eight Al (diasp 24 Al and diasp 9 Al + 15 Fe). As the number of Al cation neighbours decreases, the peak spacing decreases. These observations clearly suggest that the electronic modifications due to the nature of the cation neighbours, have an impact on the peak spacing: the more the Al atoms are present around Al*, the larger the peak spacing. None of our relaxed aluminous goethite models has an Al* site completely surrounded by Al (Table 8.1). This explains the similar peak spacing within the aluminous goethite series and the shorter peak spacing for aluminous goethites compared to diaspore, observed both experimentally and theoretically.

The variation of the A-B peak intensities with Al concentration is the second main effect to be investigated. Experimentally, the intensities change greatly between aluminous goethite and diaspore: the intensity of peak A in the goethite series is around 50% higher than that in diaspore. To a lesser extent, within the aluminous goethite series, the intensities of both peak A and B decrease as the concentration increases from 10 to 33 mol% of AlOOH. It is likely that such effects are related to structural modifications induced by electronic ones: the substitution of Fe by Al, which has a smaller ionic radius. The main structural difference between goethite and diaspore is the shorter interatomic distances in the latter while the angles remain comparable. The observed decrease of the B/A ratio with increasing Al content could be linked with both the average distance between Al* and the first cation neighbours, as this distance decreases with increasing Al concentration (Table 8.1), and the distortion of Al octahedra, which is related to the Al-O and Al-OH bond lengths (Fig. 8.3). Indeed, the distortion parameters suggest that as distortion increases, the B/A ratio decreases, resulting in a less intense peak B at high Al

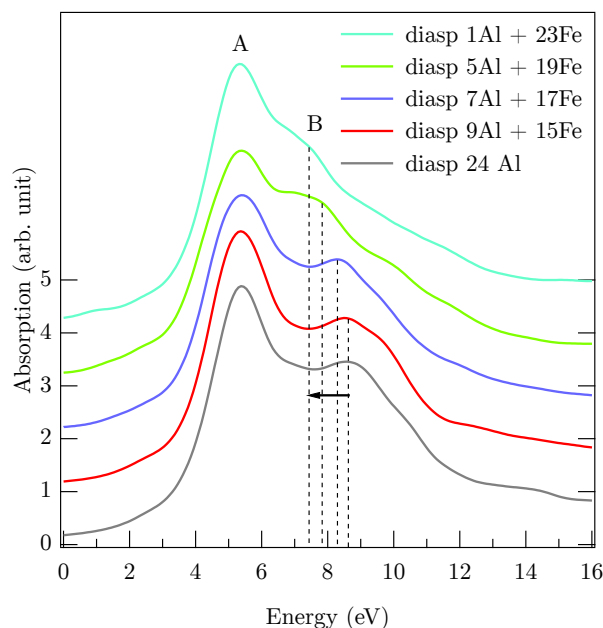


Figure 8.4: Theoretical Al K -edge XANES spectra of the structural models described in Table 8.2, i.e., diaspoire and four fictitious models built from the diaspoire structure. The A-B spacing is controlled by the nature of the cation neighbours around the absorbing atom: as the Al/Fe ratio decreases among the first cation neighbours, the A-B peak spacing decreases (left arrow). The origin of the energy scale for the absorption cross-section is set to be the highest occupied band energy given by the SCF calculation of the supercells including the core-hole.

concentration. This means that in addition to the cation-cation distance, the distortion of Al octahedra controls the peak intensity. Moreover, it can be seen that at 25 mol % in a cluster arrangement of Al, which is the most favourable configuration, there is locally a diaspoire-like structure, as suggested by Ildefonse et al (1998). Indeed, the distortion of AlO_6 octahedra is very close to that in diaspoire (see Fig. 8.3).

8.5.2 Pre-edge analysis

The pre-edge of aluminous goethite exhibits two main peaks, P_1 and P_2 , well separated from the edge jump. Moreover, their intensities decrease with increasing Al concentration. These features are well reproduced by our theoretical spectra (Fig. 8.2). In contrast, the experimental spectrum of diaspoire has a pre-edge peak P at 1565.8 eV. To investigate the absence of this peak in aluminous goethite spectra, calculated $3s$ and p DOS, projected on Al^* in diaspoire and aluminous goethite at 8.3 mol % in isolated configuration, are plotted in Fig. 8.5 along with the corresponding experimental XANES spectra. Localised empty $3s$ states are present at around 1565.8 eV in diaspoire and in aluminous goethite. The origin of peak P is attributed to forbidden $1s \rightarrow 3s$ transitions induced by vibrations as shown by Cabaret and Brouder (2009), Brouder et al (2010) and Manuel et al (2012). The intensity of the $3s$ DOS peak in diaspoire is 1.9 times larger than in aluminous goethite. Thus, in the case of aluminous goethite, the rate of the vibration-induced $1s \rightarrow 3s$ transitions is too weak to result in a visible peak in the corresponding Al K -edge spectrum.

In order to understand the origin of the P_1 and P_2 features, DOS projected on Al^* , first

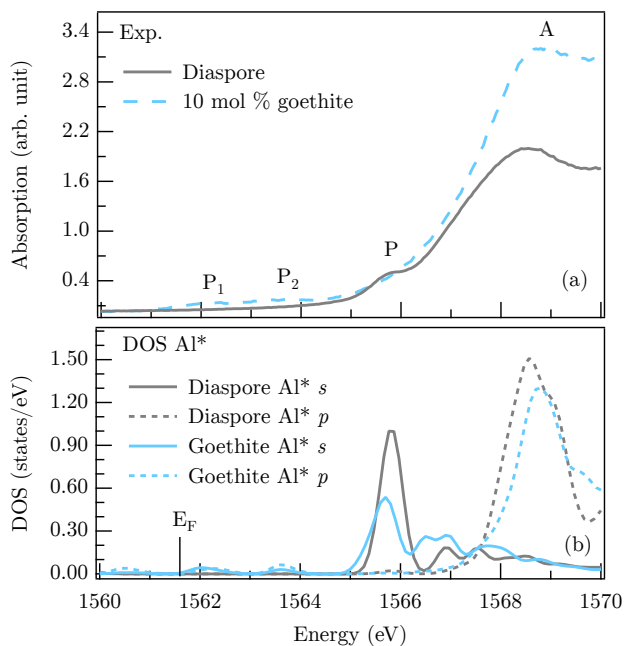


Figure 8.5: (a) Experimental Al *K*-edge XANES spectra of diaspore and aluminous goethite. (b) Corresponding calculated 3*s* and *p* DOS projected on Al*. The pre-edge peak P at 1565.8 eV in diaspore is attributed to vibration-induced 1*s* → 3*s* transitions. It is not observed in aluminous goethite spectrum where the localised empty 3*s* states are almost twice smaller. E_F denotes the Fermi level and the energy scale of the DOS has been shifted in order to match with experimental XANES spectra.

O neighbours and first Fe cation neighbours are plotted along with the experimental and calculated pre-edge spectra (Fig. 8.6). At energies corresponding to P₁ and P₂ positions, the presence of empty *p* states of O and Al*, and empty 3*d* states of Fe is shown by DOS calculations. This allows the assignment of the pre-edge peaks to transitions from 1*s* to empty *p* states of Al*, which are orbitally mixed with the 3*d* states of Fe through the *p* states of the neighbouring oxygen atoms. Previous studies have shown that the empty 3*d* states of Fe can be probed at the Fe *K*-edge in the pre-edge region (Arrio et al, 2000; Wang et al, 2010) and at the O *K*-edge, thanks to the O 2*p* - Fe 3*d* orbital mixing (de Groot et al, 1989; Zhang et al, 2003; Gilbert et al, 2007). This study shows that the 3*d* states of Fe can also be probed indirectly through Al *K*-edge XANES measurements in aluminous goethite. Unlike the Fe 3*d* states probed at the Fe *K* pre-edge, the Fe 3*d* states probed at the Al *K*-edge (and at the O *K*-edge) are not affected by the presence of the core-hole.

In goethite and aluminous goethite, each Fe is in high spin trivalent state within an octahedral environment. In the *O_h* symmetry point group approximation, the Fe 3*d* state are split into *t_{2g}* and *e_g* orbitals, with occupied majority-spin states and unoccupied minority-spin states. This description is in total agreement with the DOS calculations shown in Fig. 8.6. Consequently, peaks P₁ and P₂ are indirect experimental probe of Fe 3*d t_{2g}* and *e_g* empty orbitals, respectively. The energy separation between P₁ and P₂ is found to be about 1.5 eV, both in experimental and calculated spectra. This value is consistent with (i) ground state DOS calculations performed in pure goethite by Otte et al (2009) and Russell et al (2009), and (ii) the O *K*-edge XANES spectrum of bulk goethite recorded by Gilbert et al (2007). In addition, the P₁-P₂ energy difference may provide

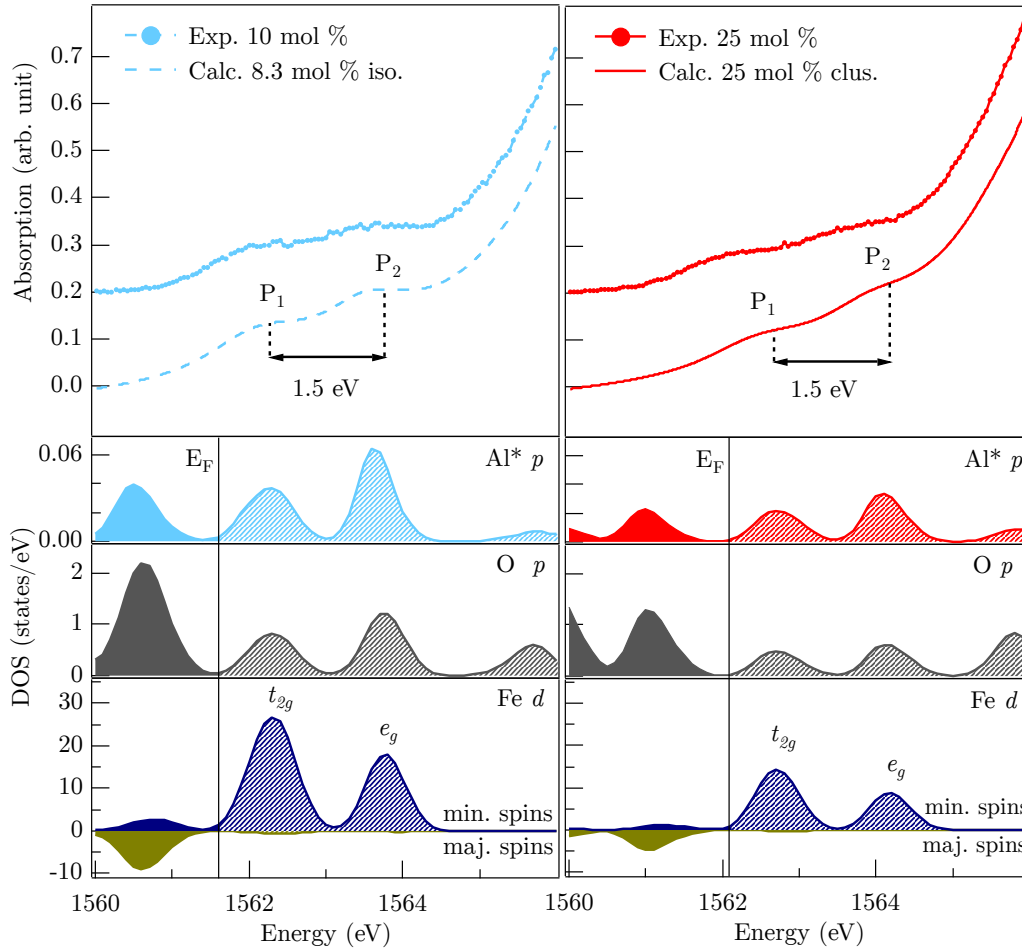


Figure 8.6: Experimental (10 mol % and 25 mol %) and calculated (8.3 mol % and 25 mol %) pre-edge regions of Al K -edge XANES spectra of aluminous goethite. The corresponding Al* p , the first six O neighbours p and the first Fe neighbours d partial densities of states are plotted. Fe $3d$ DOS are separated into minority and majority spin states. E_F denotes the Fermi level and the energy scale of the DOS has been shifted in order to match with experimental XANES spectra. The smaller number of empty Fe $3d$ states for the 25 mol % cluster model than for the 8.3 mol % isolated model is explained by a smaller number of Fe atoms around the absorbing Al.

an estimate of the Δ_0 crystal field parameter (in O_h symmetry), which is defined as the energy difference between the single-electron configurations $t_{2g}^0 e_g^1$ and $t_{2g}^1 e_g^0$ (König and Kremer, 1977). The crystal field parameter is an ingredient of ligand field multiplet (LFM) calculations and is usually taken from optical spectroscopy (Arrio et al, 2000). In order to fit the Fe K pre-edge of high spin Fe^{3+} in O_h symmetry (in andradite) using LFM calculations, Arrio et al (2000) used a Δ_0 value of 1.5 eV, which is identical to the P_1 - P_2 energy separation determined in this work. Our Δ_0 value is lower than the 1.9 eV deduced from a fitting procedure of diffuse reflectance spectra of goethite and aluminous goethite (Sherman and Waite, 1985; Scheinost et al, 1999). Scheinost et al (1999) show that Δ_0 increases linearly with the Al concentration but this increase is too weak (0.06 eV) to be observable in XANES pre-edge spectra.

Experimental spectra exhibit an intensity decrease of the pre-edge with increasing Al concentration (inset of Fig. Figure 8.2a). The two energetically favourable models reproduce properly this trend. For the 25 mol% cluster model, the pre-edge features are less intense than for the 8.3 mol% isolated models. This is explained by a smaller number of Fe cation neighbours around Al^* (Table 8.1). This pre-edge analysis supports a distribution of Al atoms that tends to be clustered as the Al concentration increases.

8.5.3 Validity of the structural models

As shown before, energetic considerations allow to rule out the 25 mol% isolated model and suggest a preferential isolated distribution of Al at 8.3 mol%. These conclusions are not in total agreement with the results of Bazilevskaya et al (2011), which favour the cluster models at both concentrations. Our structural models are built using the same $1 \times 3 \times 2$ supercell and the same atomic configurations as those studied by Bazilevskaya et al (2011), however, our calculated unit cell volumes are significantly different. In the present study, the calculated volumes do not differ much ($< 0.26 \text{ \AA}^3$) between the cluster and isolated configurations for both concentrations (Table 8.1). In contrast, Bazilevskaya et al (2011) observed volume variations greater than 14 \AA^3 . Moreover our theoretical volumes decrease as the Al concentration increases, whereas the opposite trend is observed for the cluster configurations obtained by Bazilevskaya et al (2011). Experimentally, even if a small deviation of the a cell parameter from the Vegard's law is observed, it has been shown that the volume of the unit cell decreases with increasing Al concentration [see Blanchard et al (2014) and references therein]. The experimental difference between the volume at 8.3 and 25 mol% is 3.5 \AA^3 (Table 8.1) and the present study displays a calculated value of 3.1 \AA^3 in good agreement with 3.5 \AA^3 , for the most stable configurations.

To summarize, based on both XANES study and total energy calculations, the cluster arrangement is clearly preferred at high Al concentration. This result supports the assumption of Ildefonse et al (1998), upon which Al could be distributed with AlO_6 sharing both edges and corners (as in diaspore). At low Al concentration, the isolated and cluster configurations energetically differ by 33 meV, but cannot be distinguished by the XANES theoretical-experimental combined study. Therefore, at low Al concentration, the assumption of Ildefonse et al (1998) upon which Al is distributed with edge-sharing AlO_6 octahedra (as in the gibbsite structure) is not verified.

8.6 Conclusion

The local environment of Al in aluminous goethite is studied through Al *K*-edge XANES spectra measurements and modelling. Three main spectral changes are observed in experimental XANES spectra along the partial solid solution goethite-diaspore. First, the A-B peak spacing is larger in diaspore than in aluminous goethite. Second, the intensities of the A and B peaks decrease, as well as the B/A ratio, when the Al concentration increases. Finally, the intensities of the pre-edge peaks P₁ and P₂ also decrease with increasing Al concentration. These experimental trends are successfully reproduced by the DFT calculations. At low concentrations (i.e., 8.3 mol %), the isolated distribution is likely more favourable than the cluster one while at higher concentrations (i.e., 25 mol %) the cluster arrangement should be considered over the isolated one. The theoretical investigation allows us to identify the structural and electronic parameters controlling the spectral evolutions. The nature of cations around the Al impurities impact the A-B peak spacing, which increases when the number of Al neighbours increases. The decrease in Al-Fe(Al) bond length and the distortion of the coordination octahedra explain the decrease of the B/A intensity ratio. In a clustered arrangement of Al, the number of Fe atoms around the Al* absorber decrease (and consequently, the available empty *t*_{2g} and *e*_g *d* states), which accounts for the intensity decrease in the pre-edge region. Empty 3*d* orbitals of Fe surrounding Al* are thus indirectly probed through Al *K*-edge XANES measurements. Therefore the Al *K* pre-edge region provides an experimental value of the crystal field splitting of high spin Fe³⁺ 3*d* states in aluminous goethite, in complete agreement with DFT calculations.

Acknowledgements

We acknowledge SOLEIL for provision of synchrotron radiation facilities on the LUCIA beamline (project number: 99140120). This work was performed using HPC resources from GENCI-IDRIS (Grant 2014 - 100172). This work has been supported by the French National Research Agency (ANR, project 11-JS56-001 "CrIMin"). The authors thank Blair Lebert for proofreading the manuscript. Etienne Balan and Amélie Juhin are acknowledged for fruitful discussions. DC dedicates this paper to the memory of her late colleague, Philippe Ildefonse.

Bibliography

- Alvarez M, Rueda EH, Sileo E (2007) Simultaneous incorporation of Mn and Al in the goethite structure. *Geochim Cosmochim Acta* 71:1009–1020
- Arrio MA, Rossano S, Brouder C, Galois L, Calas G (2000) Calculation of multipole transitions at the Fe *K* pre-edge through *p*–*d* hybridization in the Ligand Field Multiplet model. *Europhys Lett* 51:454–460
- Bazilevskaya E, Archibald D, Aryanpour M, Kubicki J, Martínez C (2011) Aluminum coprecipitates with Fe (hydr)oxides: Does isomorphous substitution of Al³⁺ for Fe³⁺ in goethite occur? *Geochim Cosmochim Acta* 75:4667–4683

- Blanch AJ, Quinton JS, Lenehan CE, Pring A (2008) The crystal chemistry of Al-bearing goethites: an infrared spectroscopic study. *Mineral Mag* 72:1043–1056
- Blanchard M, Balan E, Giura P, Béneut K, Yi H, Morin G, Pinilla C, Lazzeri M, Floris A (2014) Infrared spectroscopic properties of goethite: anharmonic broadening, long-range electrostatic effects and Al substitution. *Phys Chem Miner* 41:289–302
- Brouder C, Cabaret D, Juhin A, Sainctavit P (2010) Effect of atomic vibrations on the x-ray absorption spectra at the *K* edge of Al in α -Al₂O₃ and of Ti in TiO₂ rutile. *Phys Rev B* 81:115,125
- Cabaret D, Brouder C (2009) Origin of the pre-edge structure at the Al *K*-edge: The role of atomic vibrations. *J Phys Conf Ser* 190:012,003
- Cabaret D, Gaudry E, Taillefumier M, Sainctavit P, Mauri F (2005) XANES calculation with an efficient "non muffin-tin" method: application to the angular dependence of the Al *K*-edge in corundum. *Phys Scr T115*:131–133
- Cornell R, Schwertmann U (2003) *The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses*. Wiley-VCH, Weinheim
- de Groot F, Grioni M, Fuggle J, Ghijsen J, Sawatzky G, Petersen H (1989) Oxygen 1*s* x-ray-absorption edges of transition-metal oxides. *Phys Rev B* 40:5715–5723
- Farnan I, Balan E, Pickard C, Mauri F (2003) The effect of radiation damage on local structure in crystalline ZrSiO₄: Investigating the ²⁹Si NMR response to pressure in zircon and reidite. *Am Mineral* 88:1663–1668
- Flank AM, Cauchon G, Lagarde P, Bac S, Janousch M, Wetter R, Dubuisson JM, Idir M, Langlois F, Moreno T, Vantelon D (2006) LUCIA, a microfocus soft XAS beamline. *Nucl Instrum Methods Phys Res B* 246:269–274
- Fleet M (1976) Distortion parameters for coordination polyhedra. *Mineral Mag* 40:531–533
- Fleisch J, Grimm R, Gruöbler J, Gütlich P (1980) Determination of the aluminum content of natural and synthetic alumogoethites using Mössbauer spectroscopy. *J Phys* 41:C1–169
- Fritsch E, Morin G, Bedidi A, Bonnin D, Balan E, Caquineau S, Calas G (2005) Transformation of haematite and Al-poor goethite to Al-rich goethite and associated yellowing in a ferralitic clay soil profile of the middle Amazon Basin (Manaus, Brazil). *Eur J Soil Sci* 56:575–588
- Garrity K, Bennett J, Rabe K, Vanderbilt D (2014) Pseudopotentials for high-throughput DFT calculations. *Comput Mater Sci* 81:446–452
- Gaudry E, Cabaret D, Sainctavit P, Brouder C, Mauri F, Goulon J, Rogalev A (2005) Structural relaxations around Ti, Cr and Fe impurities in α -Al₂O₃ probed by x-ray absorption near edge structure combined with first-principles calculations. *J Phys Condens Matter* 17:5467–5480

- Gaudry E, Cabaret D, Brouder C, Letard I, Rogalev A, Wilhlem F, Jaouen N, Sainctavit P (2007) Relaxations around the substitutional chromium site in emerald: X-ray absorption experiments and density functional calculations. *Phys Rev B* 76:094,110
- Giannozzi P, Baroni S, Bonini N, Calandra M, Car R, Cavazzoni C, Ceresoli D, Chiarotti GL, Cococcioni M, Dabo I, Dal Corso A, de Gironcoli S, Fabris S, Fratesi G, Gebauer R, Gerstmann U, Gougoussis C, Kokalj A, Lazzeri M, Martin-Samos L, Marzari N, Mauri F, Mazzarello R, Paolini S, Pasquarello A, Paulatto L, Sbraccia C, Scandolo S, Sclauzero G, Seitsonen AP, Smogunov A, Umari P, Wentzcovitch RM (2009) QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *J Phys Condens Matter* 21:395,502
- Gilbert B, Kim CK, Dong CL, Guo J, Nico PS, Shuh DK (2007) Oxygen K-edge emission and absorption spectroscopy in iron oxyhydroxide nanoparticles. *AIP Conf Proc* 882:721–725, proc. of the XAFS-13 conference, Stanford, USA, July 2006
- Goodman B, Lewis D (1981) Mössbauer spectra of aluminous goethites. *J Soil Sci* 32:351–364
- Gougoussis C, Calandra M, Seitsonen A, Mauri F (2009) First-principles calculations of x-ray absorption in a scheme based on ultrasoft pseudopotentials: From α -quartz to high-Tc compounds. *Phys Rev B* 80:075,102
- Ildelfonse P, Cabaret D, Sainctavit P (1998) Aluminium X-ray absorption near edge structure in model compounds and Earth's surface minerals. *Phys Chem Miner* 25:112–121
- Kas JJ, Sorini AP, Prange MP, Cambell LW, Soinen JA, Rehr JJ (2007) Many-pole model of inelastic losses in x-ray absorption spectra. *Phys Rev B* 76:195,116
- Kas JJ, Vinson J, Trcera N, Cabaret D, Shirley EL, Rehr JJ (2009) Many-pole model of inelastic losses applied to calculations of XANES. *J Phys Conf Ser* 190:012,009, proc. of the XAFS-14 conference, Camerino, Italie, July 2009
- Kaur N, Gräfe M, Singh B, Kennedy B (2009) Simultaneous incorporation of Cr, Zn, Cd, and Pb in the goethite structure. *Clays Clay Miner* 57:234–250
- Kim J, Ilott AJ, Middlemiss DS, Chernova NA, Pinney N, Morgan D, Grey CP (2015) ^2H and ^{27}Al solid-state NMR study of the local environments in Al-doped 2-line ferrihydrite, goethite, and lepidocrocite. *Chem Mater* 27:3966–3978
- König E, Kremer S (1977) Ligand field energy diagrams. Plenum Publishing Corporation
- Lelong G, Radtke G, Cormier L, Bricha H, Rueff JP, Ablett JM, Cabaret D, Gélébart F, Shukla A (2014) Detecting non-bridging oxygens: Non-resonant inelastic x-ray scattering in crystalline lithium borates. *Inorg Chem* 53:10,903–10,908
- Liu Q, Yu Y, Torrent J, Roberts A, Pan Y, Zhu R (2006) Characteristic low-temperature magnetic properties of aluminous goethite [α -(Fe, Al)OOH] explained. *J Geophys Res* 111:B12S34
- Manuel D, Cabaret D, Brouder C, Sainctavit P, Bordage A, Trcera N (2012) Experimental evidence of thermal fluctuations on the x-ray absorption near-edge structure at the aluminum *K* edge. *Phys Rev B* 85:224,108

- Mitchell MR, Reader SW, Johnston KE, Pickard CJ, Whittle KR, Ashbrook SE (2011) ^{119}Sn MAS NMR and first-principles calculations for the investigation of disorder in stannate pyrochlores. *Phys Chem Chem Phys* 13:488–497
- Monkhorst H, Pack J (1976) Special points for Brillouin-zone integrations. *Phys Rev B* 13:1227–1230
- Murad E, Schwertmann U (1983) The influence of aluminum substitution and crystallinity on the Mössbauer-spectra of goethite. *Clay Miner* 18:301–312
- Otte K, Pentcheva R, Schmahl WW, Rustad J (2009) Pressure-induced structural and electronic transitions in FeOOH from first principles. *Phys Rev B* 80:205,116
- Perdew JP, Burke K, Ernzerhof M (1996) Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys Rev Lett* 77:3865–3868
- Robinson K, Gibbs GV, Ribbe PH (1971) Quadratic elongation: A quantitative measure of distortion in coordination polyhedra. *Sci* 172:567–570
- Russell B, Payne M, Ciacchi L (2009) Density functional theory study of Fe(II) adsorption and oxidation on goethite surfaces. *Phys Rev B* 79:165,101
- Scheinost A, Schulze DG, Schwertmann U (1999) Diffuse reflectance spectra of Al substituted goethite: a ligand field approach. *Clays Clay Miner* 47:156–164
- Schulze DG (1984) The influence of aluminum on iron oxides. VIII. Unit-cell dimensions of Al-substituted goethites and estimation of Al from them. *Clays Clay Miner* 32:36–44
- Schulze DG, Schwertmann U (1987) The influence of aluminium on iron oxides: XII. Properties of goethites synthesised in 0.3 M KOH at 25°C. *Clay Miner* 22:83–92
- Schwertmann U (1984) The influence of aluminium on iron oxides: IX. Dissolution of Al-goethites in 6 M HCl. *Clays Miner* 19:9–19
- Sherman D, Waite T (1985) Electronic spectra of Fe^{3+} oxides and oxide hydroxides in the near IR to near UV. *Am Mineral* 70:1262–1269
- Taillefumier M, Cabaret D, Flank AM, Mauri F (2002) X-ray absorption near-edge structure calculations with the pseudopotentials: Application to the K edge in diamond and α -quartz. *Phys Rev B* 66(19):195,107
- Trcera N, Cabaret D, Rossano S, Farges F, Flank AM, Lagarde P (2009) Experimental and theoretical study of the structural environment of magnesium in minerals and silicate glasses using x-ray absorption near-edge structure. *Phys Chem Miner* 36:241–257
- Trivedi P, Axe L, Dyer J (2001) Adsorption of metal ions onto goethite: single-adsorbate and competitive systems. *Colloids Surf, A* 191:107–121
- Wang S, Mao W, Sorini A, Chen CC, Devereaux T, Ding Y, Xiao Y, Chow P, Hiraoka N, Ishii H, Cai Y, Kao CC (2010) High-pressure evolution of Fe_2O_3 electronic structure revealed by x-ray absorption. *Phys Rev B* 82:144,428
- Wells MA, Fitzpatrick R, Gilkes R (2006) Thermal and mineral properties of Al-, Cr-, Mn-, Ni- and Ti-substituted goethite. *Clays Clay Miner* 54:176–194

Zhang J, Wu Z, Ibrahim K, Abbas M, Ju X (2003) Surface structure of α -Fe₂O₃ nanocrystal observed by O *K*-edge X-ray absorption spectroscopy. Nucl Instrum Methods Phys Res B 199:291–294

Résumé

La mesure de composition isotopique est utilisée dans l'étude du cycle biogéochimique du zinc ; cycle largement impacté par les activités anthropiques. Toutefois, l'interprétation de ces mesures réalisées sur des échantillons naturels ou synthétiques requiert la connaissance des propriétés isotopiques du zinc en condition d'équilibre (qui servent de référence) et la compréhension des mécanismes à l'origine des variations de composition isotopique. Dans ce travail, nous avons déterminé en réalisant des calculs quantiques, les constantes d'équilibre de fractionnement isotopique du zinc dans des phases solides et liquides. Nous avons mis en évidence les paramètres cristallochimiques qui contrôlent les propriétés isotopiques : la constante de force interatomique du zinc, les longueurs de liaisons Zn-premiers voisins et la charge électronique de ces premiers voisins. Nous avons réalisé un développement méthodologique permettant de calculer les propriétés isotopiques dans les phases liquides à partir de trajectoires de dynamique moléculaire à un coût réduit en temps de calcul. Nous avons montré à travers la modélisation du zinc aqueux, qu'une description raisonnable des forces de van der Waals par une fonctionnelle d'échange et de corrélation non locale est nécessaire à la stabilisation à conditions ambiantes du complexe hexaaquo zinc par rapport à d'autres complexes, réconciliant ainsi calculs et expériences. Ce travail met à disposition des études expérimentales une base de données cohérente de constantes d'équilibres isotopiques. Ces résultats permettent aussi d'envisager l'étude de la spéciation du zinc aqueux nécessaire en amont des calculs de propriétés isotopiques, et la modélisation de phénomènes complexes comme l'adsorption se déroulant à l'interface minéral-solution.

Abstract

Isotopic compositions are used to study the biogeochemical cycle of Zn, which is greatly impacted by anthropic activities. However, the interpretation of the measurements performed on natural or synthetic samples requires the knowledge of Zn isotope properties in equilibrium conditions (as reference) and the understanding of the mechanisms that are at the origin of the isotopic composition variations. In this work, we determined by performing quantum calculations, equilibrium Zn isotope fractionation constants in various phases including solids and liquids. We highlighted the crystal-chemical parameters controlling the isotopic properties : Zn interatomic force constant, Zn-first neighbours bond lengths and the electronic charge on atoms involved in the bonding. We carried out a methodological development in order to calculate isotopic properties in liquid phases from molecular dynamics trajectories at a reduced computational cost. We showed through the modelling of aqueous Zn that a reasonable description of van der Waals forces using a non-local exchange correlation functional is required to stabilise the experimentally observed hexaaquo zinc complex over other complexes at room temperature. This work provides a consistent database of equilibrium Zn isotope fractionation constants for experimental works. Building on these results, it would be interesting to investigate now the Zn speciation in liquids that is required for isotopic property calculations and the modelling of complex processes such as adsorption occurring at the mineral-solution interface.