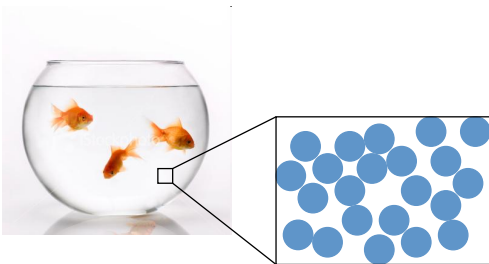


# Simulations de dynamique moléculaire: un microscope numérique pour sonder la matière à l'échelle atomique

Rodolphe Vuilleumier

PASTEUR, Département de chimie, École normale supérieure,  
PSL University, Sorbonne Université, CNRS, 75005 Paris, France

AEIS - 28 et 29 octobre 2021



« *Expliquer du visible compliqué par  
de l'invisible simple* »

Jean Perrin, *Les atomes* (1913)

# Liquides : une variété de comportements

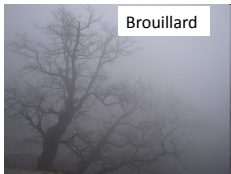


Liquide macroscopique

Etat liquide



Gels



Brouillard

Solution colloïdale



Emulsions





# Liquides : une variété de comportements



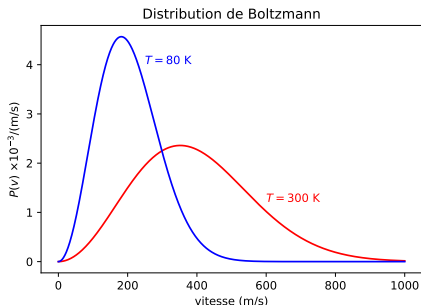
Médicaments



Etat liquide



# Description atomistique – théorie cinétique des gaz



- Etat macroscopique  $\equiv$  distribution de probabilités d'états microscopiques
- Entropie :  $S = k_B \log W / N!$   
( $k_B = R / \mathcal{N}_A = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ )

# Outline

- 1 Simulations moléculaires
- 2 Carbonates fondus
- 3 Génération de seconde harmonique

# Simulations de dynamique moléculaire

On résoud numériquement et de façon itérative les équations de Newton de la dynamique

$$m\mathbf{a} = m\ddot{\mathbf{r}} = \mathbf{f}$$

pour une assemblée de  $N$  particules dans un volume  $V$ .

Algorithme de Verlet (Loup Verlet, Orsay, 1967)

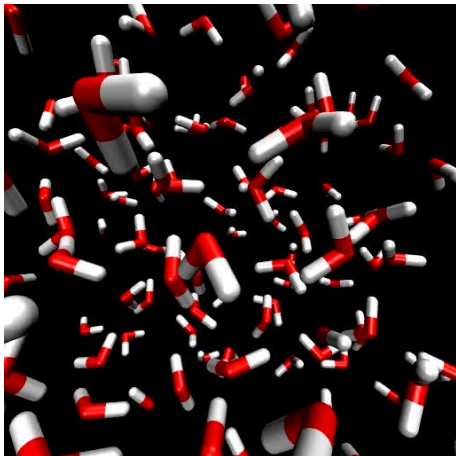
$$\ddot{\mathbf{r}}(t) \approx \frac{\mathbf{r}(t + dt) - 2\mathbf{r}(t) + \mathbf{r}(t - dt)}{dt^2} = \frac{\mathbf{f}(t)}{m}$$
$$\mathbf{v}(t) = \dot{\mathbf{r}}(t) \approx \frac{\mathbf{r}(t + dt) - \mathbf{r}(t - dt)}{dt}$$

## Les années pionnières : 1955-1970

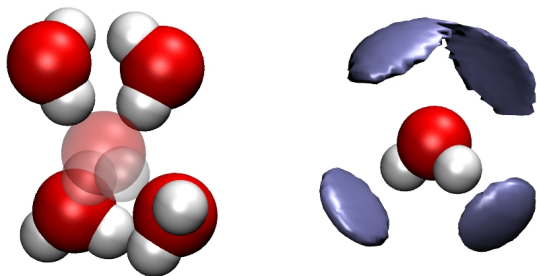


Bernie Alder (debout), Mary-Ann Mansigh (assise), Tom Wainwright (assis)

# Une simulation d'eau liquide



# Structure microscopique tétraédrique de l'eau



## Propriétés "anormales" de l'eau

- Haute température d'ébullition
- Glace flotte au-dessus de l'eau
- Maximum de densité à 4°C

# Forces s'exerçant sur les atomes

## Comment calculer les forces ?

- Par un modèle mécanique (ressort, liaisons, torsions...)



# Forces s'exerçant sur les atomes

## Comment calculer les forces ?

- Par un modèle mécanique (ressort, liaisons, torsions...)
- Par un calcul explicite de la structure électronique

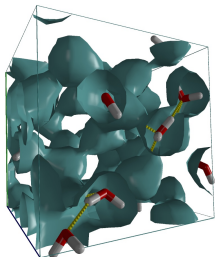
# Forces s'exerçant sur les atomes

## Comment calculer les forces ?

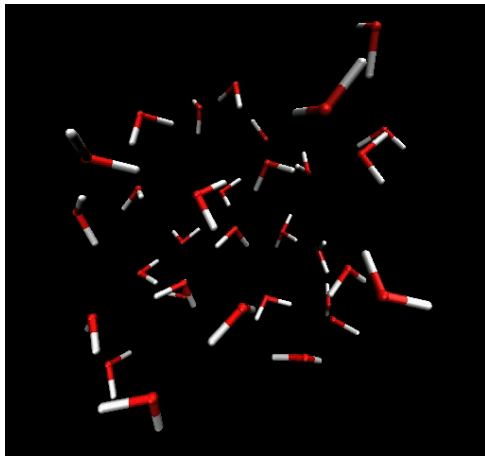
- Par un modèle mécanique (ressort, liaisons, torsions...)
- Par un calcul explicite de la structure électronique

## Simulations **ab initio**

- Permet de décrire la formation de nouvelles liaisons chimiques
- Premier grand succès : **Transport de  $H^+$  dans l'eau**

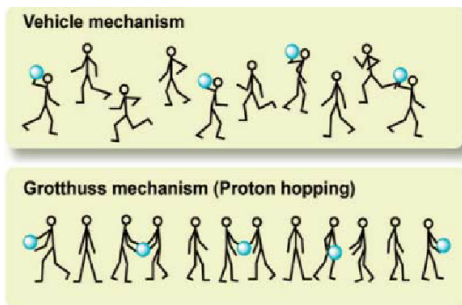


# Transport de $H^+$ dans l'eau



# Mécanisme de Grotthuss

- Transport de  $H^+$  par sauts entre molécules d'eau :



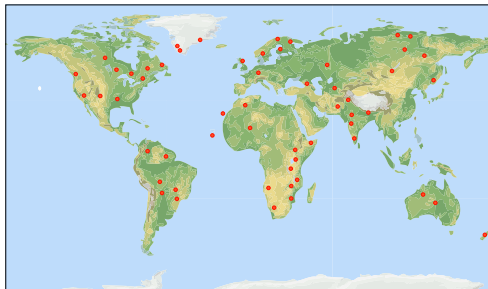
- Mais deux formes en équilibre rapide :  $H_5O_2^+$  (Zundel) et  $H_9O_4^+$  (Eigen)
- Récentes expériences de spectroscopie ultra-rapide confirment cette image [Dahms, F., et al. Science 357, 491-495 (2017).]

# Outline

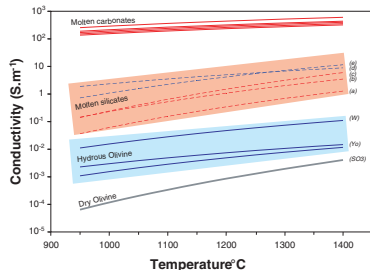
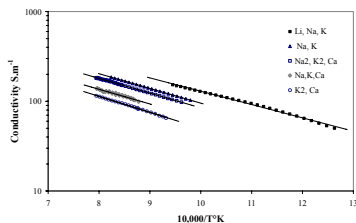
- 1 Simulations moléculaires
- 2 Carbonates fondus**
- 3 Génération de seconde harmonique

# Fluides du manteau terrestre riches en carbone

- Bien que le manteau soit très pauvre en carbone (10-500 ppmw), les magmas carbonatés jouent un rôle important de la dynamique du manteau
- Très peu d'informations en comparaison des silicates



# Carbonates fondus : des milieux très conducteurs



A l'origine de la grande conductivité mesurée ( $10^{-1}$  S.m<sup>-1</sup>) dans certaines régions du manteau, comme l'asthénosphère sous la dorsale océanique du Pacifique.

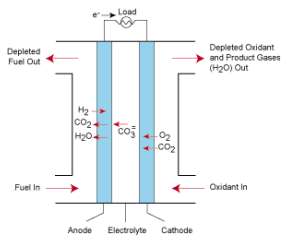
F. Gaillard et al., *Science* **322**, 1363 (2008).

# Volcan Lengai (Tanzanie) – natrocarbonatite $\text{Na}_2\text{CO}_3$



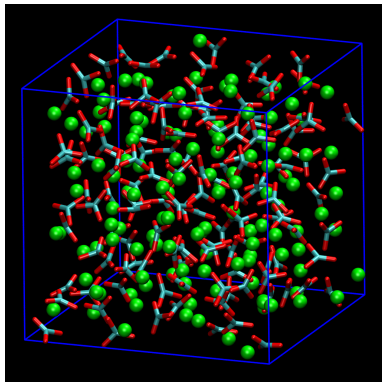


# Piles à combustible au carbonate fondu

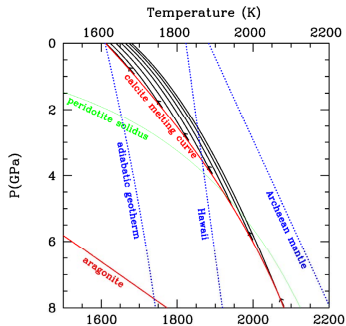
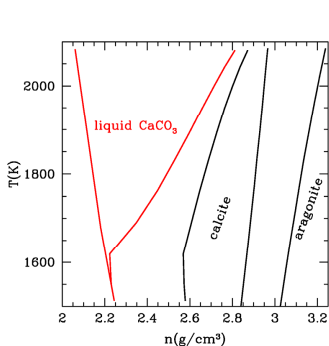


- 20 tonnes pour 250 kW, Température : 650 °C
- Solubilité de  $\text{CO}_2$  deux ordres de grandeur plus grand que dans les autres sels fondus
- Les carbonates pourraient être utilisés pour le piégeage et la valorisation du  $\text{CO}_2$

CaCO<sub>3</sub> pur

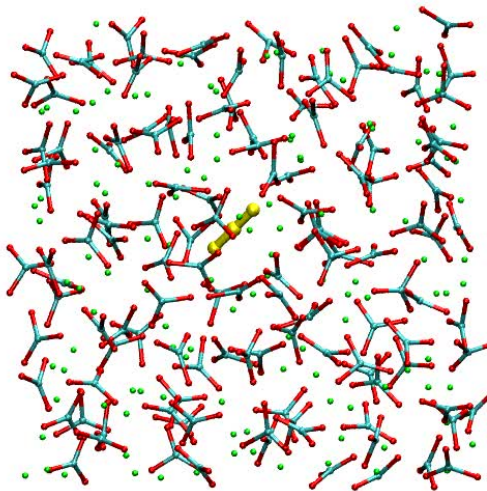


# Equation d'état

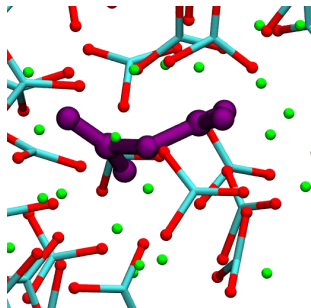


RV, A. P. Seitzon, N. Sator and B. Guillot, *Geochimica et Cosmochimica Acta* **141**, 547-566 (2014)

# Simulation d'une molécule de $\text{CO}_2$ dans $\text{CaCO}_3$ fondu

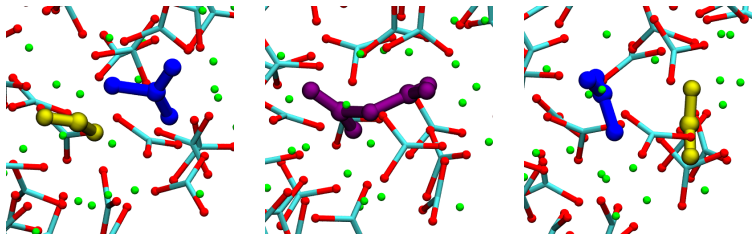


# Pyrocarbonate $C_2O_5^{2-}$



Temps de vie	$CO_2$	$C_2O_5^{2-}$
$CaCO_3$	0.88 ps	0.28 ps
$LiKCO_3$	5.33 ps	1.0 ps

# Transport de CO<sub>2</sub> par un mécanisme de oxo-Groththus



$$D_{\text{Groththus}} = \ell^2 / \tau \approx 8.3 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s} \quad (D_{\text{CO}_3^{2-}} = 3.0 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s})$$

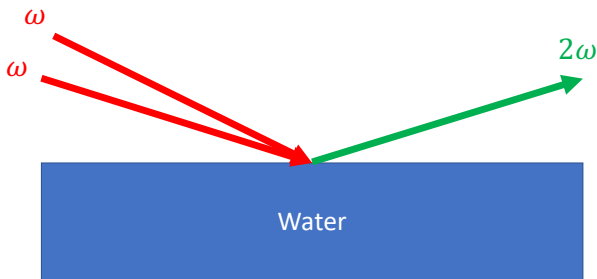
D. Corradini, F.-X. Coudert, RV, Nature Chemistry **8** (2016) : 454-460.

# Outline

- 1 Simulations moléculaires
- 2 Carbonates fondus
- 3 Génération de seconde harmonique**

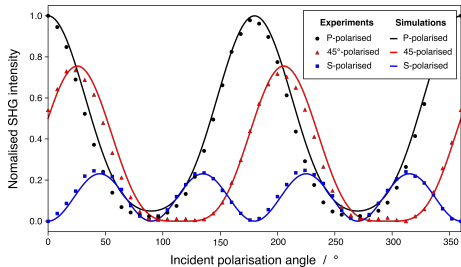
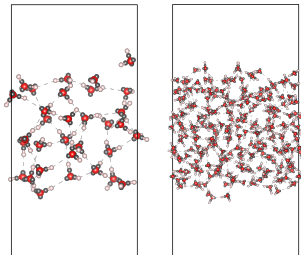
# Spectroscopie : exemple de la génération de seconde harmonique

- La génération de seconde harmonique est un phénomène non-linéaire
- Absence de signal dans les systèmes centro-symétriques
- Sonde de la structure des interfaces





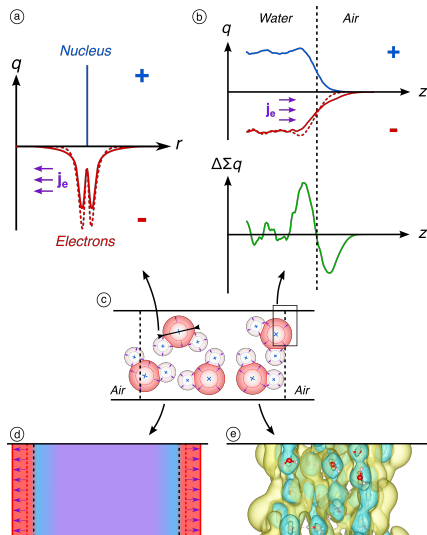
# SHG de l'interface eau-air



- Application d'un champ électrique sur l'interface et calcul de la réponse électronique
- Excellent accord avec les données expérimentales

Yann Foucaud et al. sous presse à Chemical Science

# SHG de l'interface eau-air : interprétation



# Quelques défis actuels en simulation moléculaire

- Echelles de temps et de longueur
- Systèmes complexes et hétérogènes
- Spectroscopies avancées
- Processus hors d'équilibre
- Systèmes chargés, électrochimie, conditions aux bords
- Dynamique électronique, effets quantiques nucléaires, dynamique quantique

# Remerciements

## Carbonates

A. Seitsonen  
B. Guillot  
N. Sator  
E. Desmaele  
D. Corradini  
F.-X. Coudert  
F. Gaillard  
Y. Morizet  
M. Cassir  
V. Lair

## Interface eau-air

Yann Foucaud  
Bertrand Siboulet  
Magali Duvail  
Alban Jonchere  
Olivier Diat  
Jean-François Dufrêche

Merci pour votre attention !

