

## Présentation du code PIM

Le code PIM (polarizable ion model) développé par Paul Madden [1,2] est basé sur un modèle physique d'ions polarisables adapté à l'étude de liquides ioniques tels que les sels fondus [3-5].

### a) Description du potentiel d'interaction

Pour décrire ces systèmes, le potentiel d'interaction utilisé reprend pour une paire d'ions  $ij$  donnée, les termes des potentiels d'interactions classiques (charge-charge, dispersion, répulsion) et rajoute un quatrième terme qui tient compte de la polarisation des ions. La déformation de leur nuage électronique (sous l'action du champ électrique créé par les ions voisins) conduit en effet à l'existence d'un dipôle électrique qui induit des interactions à courte portée dipôle-dipôle et charge-dipôle dont il faut tenir compte :

$$V_{\text{total}} = V_{\text{charge-charge}} + V_{\text{dispersion}} + V_{\text{répulsion}} + V_{\text{polarisation}} \quad (\text{équation 1})$$

La première composante charge-charge s'exprime selon l'équation suivante :

$$V_{\text{charge-charge}} = \sum_{i,j>i} \frac{q^i q^j}{r^{ij}} \quad (\text{équation 2})$$

Où  $q^i$  et  $q^j$  représentent les charges et  $r^{ij}$  les distances entre les ions  $i$  et  $j$

La composante de dispersion inclut des termes de type dipôle-dipôle et dipôle-quadrupole :

$$V_{\text{dispersion}} = - \sum_{i,j>i} \left[ \frac{f_6^{ij}(r^{ij})C_6^{ij}}{(r^{ij})^6} + \frac{f_8^{ij}(r^{ij})C_8^{ij}}{(r^{ij})^8} \right] \quad (\text{équation 3})$$

où  $C_6^{ij}$  et  $C_8^{ij}$  sont respectivement les coefficients de dispersion dipolaire-dipolaire et dipolaire-quadrupolaire, et  $f_n^{ij}$  des fonctions de Tan-Toennies [6], permettant une correction à courte portée aux interactions de Tang-Toennies. Ces dernières fonctions s'expriment ainsi :

$$f_n^{ij}(r^{ij}) = 1 - e^{-b^{ij}r^{ij}} \sum_{k=0}^n \frac{(b^{ij}r^{ij})^k}{k!} \quad (\text{équation 4})$$

La troisième composante du potentiel est la composante due à la répulsion électrostatique entre deux ions  $i$  et  $j$  :

$$V_{\text{répulsion}} = \sum_{i,j>i} B^{ij} e^{-a^{ij}r^{ij}} \quad (\text{équation 5})$$

Enfin, le terme de polarisation contenant les termes charge-dipôle et dipôle-dipôle s'écrit :

$$V_{\text{polarisation}} = \sum_{i,j} \left( q^i \mu_\alpha^j g_D^{ij}(r^{ij}) - q^j \mu_\alpha^i g_D^{ij}(r^{ij}) \right) T_{ij}^\alpha - \mu_\alpha^i \mu_\beta^j T_{ij}^{\alpha\beta} + \sum_i \frac{1}{2\alpha^i} |\mu^i|^2 \quad (\text{équation 6})$$

$T_\alpha^{(1)}$  et  $T_\alpha^{(2)}$  sont les tenseurs d'interactions de charge-dipôle et dipôle-dipôle, et  $\alpha^i$  la polarisabilité de l'ion  $i$ . Le paramètre  $b_D$  correspond aux distances pour lesquelles le recouvrement des densités électroniques des ions commence à affecter les multipôles induits. Le paramètre  $c^{ij}$  mesure la force de la réponse d'un ion à ces effets de recouvrement, et est donc différent selon l'ion considéré. Les interactions à courte portée anion-anion ou cation-cation sont négligées.

## b) Détermination des paramètres des potentiel d'interaction de paires

Ces différents potentiels d'interaction sont semi-empiriques c'est-à-dire que les paramètres utilisés dans chaque potentiel de paires atomiques sont ajustés selon une procédure dite de « force-matching » [7].

Elle consiste à déterminer les forces et les dipôles nécessaires à l'étude de la dynamique du système par le biais du calcul de la structure électronique de certaines configurations atomiques, représentatives du système que l'on souhaite étudier. Ces calculs quantiques sont réalisés en utilisant la méthode de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Les paramètres du potentiel sont alors obtenus en minimisant la différence entre les forces et les dipôles ainsi obtenus avec ceux prédits par le modèle "classique" décrit par l'équation 1.

Les calculs de dynamique moléculaire *ab initio* nécessaires à l'obtention de ces potentiels d'interaction ont été réalisés en collaboration avec Mathieu Salanne du laboratoire PECSA (université Paris 6) à l'aide de deux codes de DFT sur bases d'onde planes, CPMD [8] et VASP [9]. Les paramètres obtenus pour différentes paires atomiques sont indiqués dans les tableaux 1 et 2.

### 1) Protocole de la simulation

Les simulations de dynamique moléculaire ont été effectués au CEMHTI pour des mélanges fondus (systèmes ioniques) contenant 3 ou 4 espèces ioniques du type  $ZrF_4$ -MF (M = Li, Na, K) ou  $ZrF_4$ -LiF- $LaF_3$ . Afin d'avoir un échantillonnage suffisamment représentatif du système chaque boîte de simulation contient entre 400 et 500 ions au total. Le nombre d'ions de chaque espèce est fixé par le pourcentage molaire de  $ZrF_4$ , MF et  $LaF_3$  et le fait que la somme des charges doit être nulle. Les températures pour les simulations sont généralement fixées à 50° C au-dessus de la température de fusion du composé étudié afin d'être sûr d'avoir une seule phase liquide.

La simulation se déroule en deux étapes :

- la première étape consiste à équilibrer le système dans l'ensemble microcanonique (NPT) avec une pression fixée à 0 GPa en laissant varier le volume de la boîte pendant 100 ps afin d'atteindre la température souhaitée.

Une fois l'équilibre en température atteint, on lance dans une seconde phase la simulation dans l'ensemble microcanonique (NVT) :

- le volume de la boîte est fixé tout en permettant à la pression du système de fluctuer autour d'une valeur proche de 0 GPa. Cette procédure est décrite en détail dans les références 10 et 11.

Pour obtenir une bonne statistique de la dynamique du système, les temps de simulation pour étudier la structure des liquides sont de l'ordre de 200 ps soit 400000 pas de temps (1 pas de temps = 0.5 fs). Les positions sont enregistrées tous les 10 ou 100 pas de temps. L'échelle de temps des phénomènes traduits par les grandeurs telles que les coefficients de diffusion ou la viscosité est de l'ordre de 1 à 2 nanosecondes. Leur calcul nécessite un nombre de pas de simulation plus importants.

Le temps de calcul pour un nombre de pas temps donné dépend du nombre d'ions, du nombre de cœurs et de leur fréquence d'horloge (tableau 3).

## 2) **Propriétés simulées et grandeurs physiques calculées**

L'analyse statistique des trajectoires atomiques au cours de la simulation permet d'accéder à différentes propriétés dans des composés inorganiques tels que les fluorures et les chlorures fondus ou les oxydes ioniques [3, 12].

Parmi ces propriétés, on distinguera deux grandes catégories :

- les propriétés statiques :

Structure 1<sup>ière</sup> sphère solvation des cations (coordinence, distance, espèces pontantes)

Fonctions de distribution radiale totales et partielles pour chaque paire atomique

Facteurs de structure totaux et partiels pour chaque paire atomique

- les propriétés dynamiques :

Coefficients de transport (conductivité électrique, coefficients d'autodiffusion, viscosité)

Dynamique de la première sphère de solvation (durée existence, temps de relaxation...)

Enfin, les positions atomiques relevées à différents moments de la simulation avec le code PIM peuvent être utilisées en tant que fichier d'entrée de Feff [13], CASTEP [14] ou VASP. Il est alors possible avec ces codes de calculer pour un atome donné :

- des oscillations EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) moyennes situées sur le coefficient d'absorption de rayons X au-delà d'un seuil d'absorption donné.

- des déplacements chimiques moyens obtenus par RMN (résonance magnétique nucléaire) qui correspondent au déplacement de la fréquence de résonance du noyau observé par rapport à un échantillon pris comme référence lorsque celui-ci est plongé dans un champ magnétique externe et soumis à la même impulsion radiofréquence.

## **Références :**

- [1] M. Wilson, P. A. Madden, J. Phys. : Condens. Matter, **5**, 6833 (1993).
- [2] P. Madden, M. Wilson, Chemical Society Review, **25**, 5339, (1996).
- [3] M. Salanne, C. Simon, P. Turq, R. J. Heaton, P. A. Madden, Journal of physical chemistry B, **110**, 11461 (2006).
- [4] O. Pauvert, D. Zanghi, M. Salanne, C. Simon, A. Rakhmatullin, H. Matsuura, Y. Okamoto, F. Vivet, C. Bessada, Journal of physical chemistry B, **114**, 6472, (2010).
- [5] O. Pauvert, M. Salanne, D. Zanghi, C. Simon, S. Reguer, D. Thiaudière, , Y. Okamoto, H. Matsuura, C. Bessada, Journal of physical chemistry B, **115**, 9160, (2011).
- [1] K. Tang, J. Toennies, Journal of Chemical Physics, **80**, 3726, (1984).
- [7] M. Salanne, B. Rotenberg, S.Jahn, R. Vuilleumier, C. Simon, P.A. Madden, Theor. Chem. Soc., 131 : 1143, (2012).
- [8] J. Hutter et al., CPMD (copyright IBM Zurich Research Laboratory and MPI für Festkörperforschung, 1995-2006).
- [9] G. Kresse and J. Hafner, Physical review B, **47**, 558, (1993).
- [10] S. Nosé, Molecular Physics, **52**, 255, (1984).
- [11] G. Martyna, M. Klein, M. Tuckerman, Journal of Physical Chemistry, **97**, 42635, (1992).
- [12] M. Salanne, P. A. Madden, Molecular Physics, **109**, 2299, (2011).
- [13] A. L. Ankudinov, B. Ravel, J. J. Rehr, S. D. Conradson, Phys. Rev. B, **58**, 7565 (1998).
- [14] M. D. Segall, P. J. D. Lindan, M. J. Probert, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, S. J. Clarck, M. C. Payne, J. Phys. Condens. Matter **14**, 2717 (2002).
- [15] M. Salanne, Thèse de l'université Paris VI (2006).
- [16] L. Maksoud, Thèse de l'université d'Orléans (2013)

<b>Ion pair <math>ij</math></b>	$B^{ij}$	$\square^{ij}$	$C_6^{ij}$	$C_8^{ij}$	$b^{ij}$	$b_D^{ij}$	$c^{ij}$	$c^i$
<b>F<sup>-</sup>-F<sup>-</sup></b>	282.3	2.444	15.0	150.0	1.9	1.0	0.0	0.0
<b>F<sup>-</sup>-Li<sup>+</sup></b>	18.8	1.974	1.2	12.2	1.9	1.834	1.335	0.0
<b>F<sup>-</sup>-Na<sup>+</sup></b>	52.8	1.974	13.3	88.2	1.9	1.84	2.54	-0.19
<b>F<sup>-</sup>-K<sup>+</sup></b>	138.8	2.043	3.9	38.7	1.9	1.75	2.50	-0.31
<b>F<sup>-</sup>-Zr<sup>4+</sup></b>	72.2	1.791	33.5	335.0	1.9	1.882	1.886	-1.0
<b>F<sup>-</sup>-La<sup>3+</sup></b>	161.6	1.867	0.0212	0.212	1.9	1.614	1.348	-0.47
<b>Li<sup>+</sup>-Li<sup>+</sup></b>	1.0	5.0	0.1	1.0	1.9	1.0	0.0	0.0
<b>Li<sup>+</sup>-Na<sup>+</sup></b>	1.0	5.0	1.1	7.0	1.9	1.0	0.0	0.0
<b>Li<sup>+</sup>-K<sup>+</sup></b>	1.0	5.0	0.3	3.2	1.9	1.0	0.0	0.0
<b>Li<sup>+</sup>-Zr<sup>4+</sup></b>	1.0	5.0	2.7	27.4	1.9	1.0	0.0	0.0
<b>Li<sup>+</sup>-La<sup>3+</sup></b>	1.0	5.0	0.0017	0.017	1.9	1.0	0.0	0.0
<b>Na<sup>+</sup>-Na<sup>+</sup></b>	1.0	5.0	11.7	51.8	1.9	1.0	0.0	0.0
<b>Na<sup>+</sup>-K<sup>+</sup></b>	1.0	5.0	3.4	22.8	1.9	1.0	0.0	0.0
<b>Na<sup>+</sup>-Zr<sup>4+</sup></b>	1.0	5.0	29.6	197.1	1.9	1.0	0.0	0.0
<b>K<sup>+</sup>-K<sup>+</sup></b>	1.0	5.0	1.0	10.0	1.9	1.0	0.0	0.0
<b>K<sup>+</sup>-Zr<sup>4+</sup></b>	1.0	5.0	8.7	86.6	1.9	1.0	0.0	0.0
<b>Zr<sup>4+</sup>-Zr<sup>4+</sup></b>	1.0	5.0	75.0	750.0	1.9	1.0	0.0	0.0
<b>Zr<sup>4+</sup>-La<sup>3+</sup></b>	1.0	5.0	0.0474	0.4743	1.9	10.0	0.0	0.0
<b>La<sup>3+</sup>-La<sup>3+</sup></b>	1.0	5.0	0.00003	0.0003	1.9	1.0	0.0	0.0

**Tableau 1** : Paramètres du potentiel d'interaction (unités atomiques) [15, 16].

<b>Ion</b>	<b>Polarisabilité <math>\alpha^i</math></b>
<b>F<sup>-</sup></b>	7.9
<b>Li<sup>+</sup></b>	0
<b>Na<sup>+</sup></b>	1.0
<b>K<sup>+</sup></b>	5.0
<b>La<sup>3+</sup></b>	7.5
<b>Zr<sup>4+</sup></b>	2.9

**Tableau 2** : Polarisabilité des ions (unités atomiques) [15, 16].

Nombre d'ions	Nombre de cœurs	25 000 pas temps	200 000 pas temps
480	1	172 (2h52)	1298 (21h12)
480	8	143 (2h23)	1143 (19h03)
480	16	74 (1h14)	587 (9h47)
480	32	38	301 (5h01)
480	64	20	155 (2h35)
480	128	10	80 (1h20)
480	256	5	41
1820	8	613 (10h13)	1762 (29h22)
1820	16	313 (5h13)	-
1820	32	161 (2h41)	-
1820	64	83 (1h23)	-
1820	128	43	-
1820	256	22	-

**Tableau 3** : Comparaison des temps de calculs en minute.