



Rapport de stage :  
Simulations moléculaires d'électrodes capacitives

**LOU CHAO Heiarri** M2 Physique Numérique  
**Établissement d'accueil** : Laboratoire de Mécanique et de  
Génie Civil  
**Encadrants** : Katerina Ioannidou, Romain Dupuis

## Table des matières

<b>1</b>	<b>Présentation des méthodes utilisées</b>	<b>3</b>
1.1	Dynamique Moléculaire . . . . .	3
1.2	Présentation de <i>ReaxFF</i> . . . . .	4
1.3	Présentation d' <i>EChemDID</i> . . . . .	5
<b>2</b>	<b>Présentation du système modèle</b>	<b>9</b>
2.1	Description du modèle . . . . .	9
2.2	Construction du modèle . . . . .	9
2.3	Déroulement et détails des simulations . . . . .	11
<b>3</b>	<b>Résultats et discussion</b>	<b>15</b>
3.1	Comparaison de deux méthodes pour modéliser la molécule d'eau . . . . .	15
3.2	Distribution des charges sur les électrodes . . . . .	21
3.3	Adsorption et déplacements des ions . . . . .	21
<b>4</b>	<b>Conclusion</b>	<b>22</b>
<b>A</b>	<b>Construction des configurations initiales avec <i>Packmol</i></b>	<b>i</b>
<b>B</b>	<b>Conversion des fichiers de configurations initiales au format <i>LAMMPS</i></b>	<b>ii</b>
B.1	Conversion pour <i>ReaxFF</i> . . . . .	ii
B.2	Conversion pour le modèle <i>SPC/E</i> . . . . .	ii

## Introduction

En 2019, la consommation mondiale d'énergie finale a doublé par rapport à 1973 et a dépassé la barre des 400 EJ, dont 19.7 % d'électricité [1].

Les énergies renouvelables sont une des solutions pour répondre à cette demande croissante d'électricité tout en respectant l'environnement. Cependant, les périodes de production ne coïncidant pas nécessairement avec les périodes de consommation – le cycle diurne étant un exemple – il est nécessaire de pouvoir stocker efficacement l'énergie produite en attendant qu'elle soit consommée.

Les électrodes capacitatives sont les composants maîtres d'appareils comme les supercondensateurs, constituant une bonne piste pour l'avenir du stockage d'énergie. Elles sont composées de charbon actif sur aluminium, séparées par une membrane perméable et plongées dans un électrolyte. Ceci permet le déplacement des charges d'une électrode à l'autre lorsque l'appareil est en charge ou en décharge (FIG. 0.1).

Grâce à ce fonctionnement, les supercondensateurs se situent entre les batteries et les condensateurs en termes de densité d'énergie et de puissance, et leur utilisation est répandue pour les véhicules électriques, systèmes d'alimentation sans fil ou encore appareils portables.

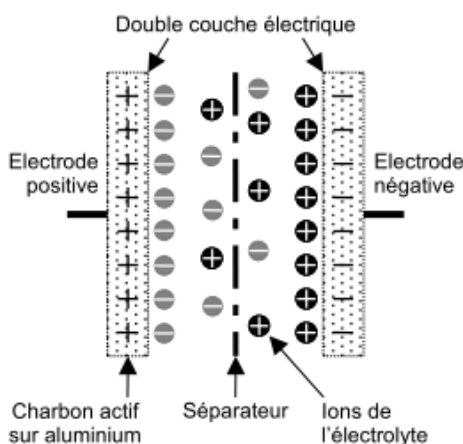


FIGURE 0.1 – Schéma d'un supercondensateur

Plusieurs études ayant des sujets connexes ont déjà été réalisées : la densité relative d'ions de l'électrolyte et le potentiel peuvent être ciblés pour étudier la structure de la Double Couche Électrique (*EDL*) [2], ou encore la densité d'ions et de charges pour étudier l'adsorption des ions à l'interface électrode/électrolyte [3]. Ces deux études ont été menées sur des électrodes de graphène, avec des électrolytes aqueux. Pour ces systèmes, les interactions ont été modélisées à l'aide de potentiel non-réactifs, et la différence de potentiel entre les électrodes a été contrôlée en définissant les charges de l'ensemble des atomes des électrodes séparément. Pour cette étude, nous voulons adopter des méthodes quelque peu différentes : en utilisant un potentiel réactif pour les interactions entre les particules [*ReaxFF*], et en contrôlant directement le voltage entre les électrodes [*EChemDID*].

La structure des électrodes peut s'avérer très complexe [4][5], en effet les matériaux les plus souvent utilisés pour fabriquer de tels composants sont très poreux : avec des surfaces spécifiques atteignant les  $3000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , complexifiant ainsi la structure à cause d'une très large distribution de pores : pouvant comprendre des micropores ( $< 2 \text{ nm}$ ), des mésopores

(2 à 50 nm) et des macropores ( $> 50$  nm) ; et une grande présence de défauts structuraux : comme des atomes de carbone manquants ou substitués par des atomes d'autres types, ou encore des atomes d'autres types ajoutés à la surface de la structure. Ainsi, nous avons préféré étudier un système modèle [simplifié] pour nous concentrer sur l'observation des mécanismes de base du système, comme l'adsorption des ions et la formation de l'*EDL*, en espérant que cela nous permette de mieux les comprendre.

Dans un premier temps, nous discutons des méthodes et outils que nous utilisons dans nos simulations, à savoir : le potentiel réactif *ReaxFF*[6][7][8], et la mise en place de la polarisation du système à l'aide d'*EChemDID*[9]. Puis, nous présentons le système modèle : ses caractéristiques, sa construction et sa mise en place. Enfin, nous présentons les résultats obtenus et observations faites lors de cette étude, notamment par rapport à l'adsorption des ions à la surface des électrodes, l'influence de leurs défauts, et la répartition des charges en leur sein.

# 1 Présentation des méthodes utilisées

Pour cette étude, nous utilisons un certain nombre d'outils et de méthodes que nous présentons dans ci-après, d'autres méthodes et outils, comme le modèle *SPC/E*, sont présentés brièvement dans les sections où ils sont mentionnés.

Nous effectuons d'abord une brève introduction à la Dynamique Moléculaire, puis nous présentons *ReaxFF* le potentiel réactif que nous utilisons dans nos simulations, et enfin nous discutons d'*EChemDID*, la méthode utilisée pour appliquer la différence de potentiel entre les électrodes.

## 1.1 Dynamique Moléculaire

La dynamique moléculaire est une méthode puissante de simulation informatique utilisée pour étudier le mouvement et les interactions des atomes et des molécules dans des systèmes chimiques. Elle repose sur les principes de la mécanique classique et permet de prédire le comportement des systèmes à l'échelle atomique sur une échelle de temps donnée.

Notre étude se place dans ce domaine afin d'observer et de comprendre les phénomènes étudiés à l'échelle des atomes et molécules, c'est-à-dire à une échelle intermédiaire entre l'échelle quantique et celle des simulations à gros grains.

### Concepts fondamentaux

Certains des concepts fondamentaux sur lesquels la Dynamique Moléculaire s'appuie sont :

- Le potentiel énergétique : pour décrire les interactions entre les atomes et molécules, ce peuvent être des interactions covalentes, électrostatiques, ou même de van der Waals
- L'intégration numérique : l'échelle de temps est discrétisée et les trajectoires atomiques sont calculées en intégrant les équations du mouvement de chaque atome
- Équations du mouvement : les équations régissant le mouvement des atomes, reliant les forces s'exerçant sur les atomes, à leurs vitesses et positions

### Méthodes numériques

Les méthodes numériques liées à la Dynamique Moléculaire incluent les algorithmes d'intégration, les stratégies d'optimisation, et de la parallélisation des calculs. Ces méthodes sont essentielles pour la modélisation de systèmes à grands nombres de particules (10 à 10 000).

Les algorithmes d'intégration sont essentiels pour calculer les trajectoires atomiques, ils permettent de déterminer comment les positions et les vitesses des atomes évoluent dans le temps en fonction des forces qui agissent sur eux. Un des algorithmes d'intégration les plus connus est l'algorithme de *Velocity Verlet* :

$$\begin{cases} \vec{r}_{n+1} = \vec{r}_n + \vec{v}_n \Delta t + \frac{1}{2} \vec{a}_n \\ \vec{a}_{n+1} = \vec{\nabla} V(\vec{r}) \\ \vec{v}_{n+1} = \vec{v}_n + \frac{\vec{a}_n + \vec{a}_{n+1}}{2} \Delta t \end{cases} \quad (1)$$

Pour les mêmes raisons, la mise en place de stratégies d'optimisation peut être très avantageuse en terme de coût (et de temps) de calcul.

Parmi ces stratégies, il y a les listes de voisins (ou listes de *Verlet*) : pour des interactions

tronquées à une distance (radiale)  $r_c$ , les atomes contenus dans la coquille  $r_c + r_s$  sont placés dans une liste de voisins qui est actualisée régulièrement pendant la simulation. Les listes de voisins permettent d'ignorer les interactions avec les atomes absents de la liste et ainsi de gagner en temps de calculs.

Lorsque possible, l'application de la troisième loi de Newton peut également grandement réduire les temps de calculs.

Enfin, les schémas de parallélisme en dynamique moléculaire sont des techniques utilisées pour répartir efficacement la charge de calcul et accélérer les simulations en utilisant plusieurs processeurs ou cœurs de calcul. Ces schémas permettent d'exploiter les ressources informatiques de manière optimale.

Parmi eux, on peut distinguer les décompositions :

- Atomique : où chaque processeur est responsable d'un groupe d'atomes
- Spatiale : où chaque processeur est responsable d'un domaine spatial défini du domaine de simulation

Où dans chacune la communication entre les processeurs est un facteur important pour l'efficacité du parallélisme.

## 1.2 Présentation de *ReaxFF*

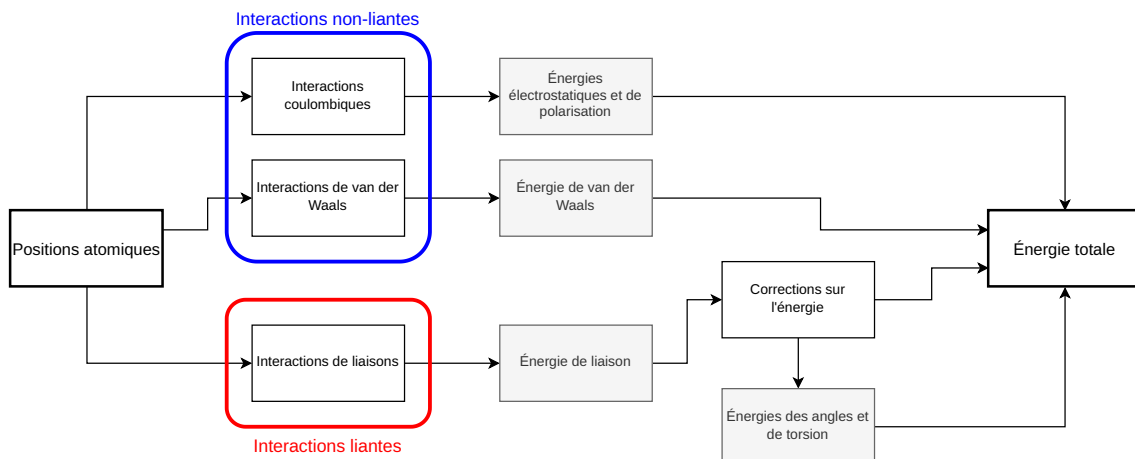


FIGURE 1.1 – Interactions et énergies au sein de *ReaxFF* (tiré de [7])

*ReaxFF*[7][8] est un potentiel qui utilise les ordres de liaison pour modéliser les réactions chimiques (FIG. 1.1), prend en compte les interaction non-liantes, et effectue une équilibration de charges.

Il a été conçu de façon à obtenir des résultats dont la précision se rapproche des méthodes quantiques, en mettant en jeu autant d'atomes que les méthodes classiques.

Enfin, ce potentiel a été comparé à un modèle existant de la molécule d'eau à la SEC. 3.1.

### Ordres de liaisons

L'ordre d'une liaison entre un atome  $i$  et un atome  $j$  est donné par :

$$BO'_{ij} = \exp \left[ p_{bo,1} \left( \frac{r_{ij}}{r_o} \right)^{p_{bo,2}} \right] + \exp \left[ p_{bo,3} \left( \frac{r_{ij}^\pi}{r_o} \right)^{p_{bo,4}} \right] + \exp \left[ p_{bo,5} \left( \frac{r_{ij}^{\pi\pi}}{r_o} \right)^{p_{bo,6}} \right] \quad (2)$$

où paramètres  $p_{bo,1}, \dots, p_{bo,6}, r_o$  sont des paramètres issus de calculs *ab initio*, et dépendent de la nature des atomes mis en jeu, et du type de liaison considéré. Les ordres de

liaisons sont ensuite corrigés pour être intégrés aux calculs des énergie de liaisons, d'angles et de torsions.

### Interactions non-liantes

*ReaxFF* inclue également les interactions de *Van der Waals* et *Coulombiennes* pour toutes les paires d'atomes. Les interactions de *Van der Waals* se basent sur un potentiel de Morse, et ces deux types d'interactions sont écrantées par un paramètre  $\gamma$  pour éviter de trop grandes attractions et répulsions (FIG. 1.2).

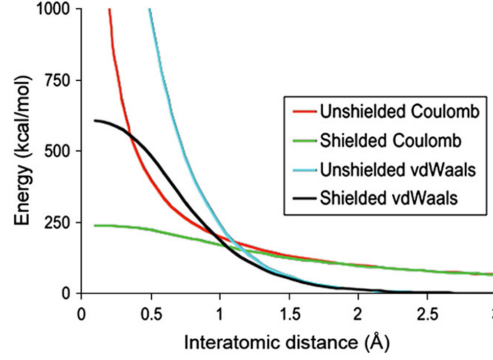


FIGURE 1.2 – Allures des énergies des interactions de *Van der Waals* et *Coulombiennes* écrantées (tiré de [7])

### Équilibration des charges

*ReaxFF* utilise une méthode d'équilibration des charges, effectuée à chaque pas de temps, basée sur l'*Electron Equilibration Method* (abrégé *EEM*) [10] et la méthode *QEq* [11] :

$$\frac{\partial E}{\partial q_i} = \chi_i + 2q_i H_i + C \sum_{j \neq i} \frac{q_j}{\left( r_{ij}^3 + (1/\gamma_{ij})^3 \right)^{1/3}} \quad \text{et} \quad \sum_{i=1}^{N_{\text{atomes}}} q_i = 0 \quad (3)$$

où  $q_i$  est la charge d'un atome  $i$ ,  $\chi_i$  son électronégativité,  $H_i$  sa dureté,  $r_{ij}$  est la distance entre un atome  $i$  et un atome  $j$  et  $\gamma_{ij}$  est le paramètre de protection pour la paire  $ij$ .

### 1.3 Présentation d'*EChemDID*

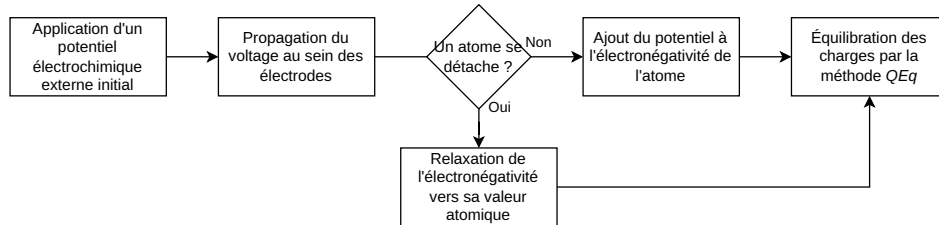


FIGURE 1.3 – Fonctionnement d'*EChemDID*

### Application d'un potentiel électrochimique externe

Pour fonctionner, *EChemDID* assigne à chaque atome un potentiel électrochimique local  $\Phi_i(t)$  et applique initialement un potentiel électrochimique externe à un groupe prédéfini d'atomes.

### Propagation du voltage au sein des électrodes

Le but d'*EChemDID* étant de représenter les réactions électrochimiques, la propagation du voltage au sein des électrodes se fait simplement selon la relation :

$$\dot{\Phi} = k\Delta\Phi \quad (4)$$

où  $k$  est un coefficient de diffusion, et  $\Delta$  est l'opérateur Laplacien. Pour résoudre cette équation, *EChemDID* suppose que chaque atome se situe dans un réseau de référence (ou grille).

Pour résoudre cette équation, plusieurs points sont à prendre en compte :

- si une différence de potentiel est appliquée entre deux électrodes, le voltage devra s'équilibrer en une durée dépendant du coefficient  $k$
- si un atome se détache d'une électrode, son électronégativité devra progressivement revenir à sa valeur atomique notée  $\chi_i^0$

La solution numérique de cette équation peut alors être exprimée :

$$\dot{\Phi}_i(t) = \sum_{j \neq i} \frac{\Phi_i(t) - \Phi_j(t)}{R_{ij}^2} w(R_{ij}) + \eta F(W_i) \Phi_i \quad (5)$$

où  $R_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$ ,  $\vec{r}_i$  est la position de l'atome dans la grille,  $w(R)$  est une fonction de poids,  $\eta$  est un coefficient de relaxation,  $F(W)$  est une fonction d'activation de la relaxation, et  $W_i$  est la coordinance métallique totale de l'atome  $i$ .

Le premier terme à droite de cette équation résout l'équation de la diffusion du voltage aux seins des électrodes, et la fonction de poids a pour expression :

$$w(R) = \begin{cases} \mathcal{N} \left[ 1 - \left( \frac{R}{R_c} \right)^2 \right]^2 & \text{si } R < R_c \\ 0 & \text{sinon} \end{cases}$$

où  $R_c$  est la distance maximale à partir de laquelle deux atomes ne sont plus considérés comme faisant partie du même amas métallique,  $\mathcal{N} = \frac{2dN_{\text{atomes}}}{\sum_i W_i}$  est un coefficient de normalisation,  $d$  est le nombre de dimensions du problème, et  $W_i = \sum_{j \neq i} w(R_{ij})$  est la coordinance métallique totale de l'atome  $i$  sur la grille.

Quant au second terme à droite, il permet d'activer la relaxation de l'électronégativité, et la fonction d'activation a pour expression :

$$F(W) = \begin{cases} \left[ 1 - \left( \frac{W}{W_0} \right)^2 \right]^2 & \text{si } W < W_0 \\ 0 & \text{sinon} \end{cases}$$

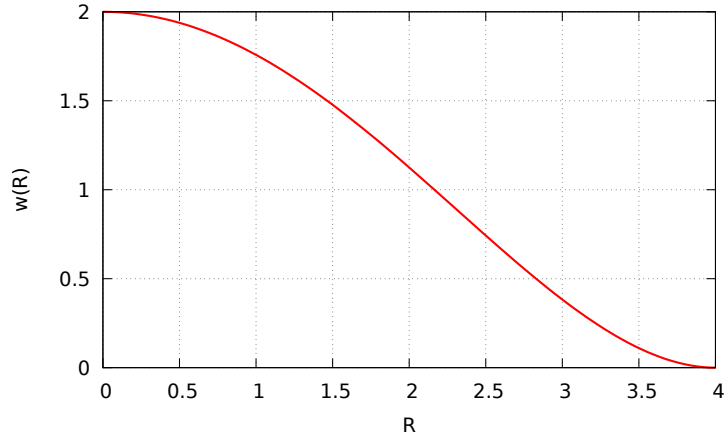
où  $W_0$  est la coordinance métallique minimale en dessous de laquelle l'électronégativité doit tendre vers sa valeur atomique, en général on prend  $W_0 = w(0.99R_c)$ .

La FIG. 1.4 montre l'allure des fonctions  $w$  et  $F$  pour un réseau cristallin de graphite de 540 atomes, en supposant que pour tous les atomes on a  $W_i = 3$  et en prenant  $R_c = 4 \text{ \AA}$ .

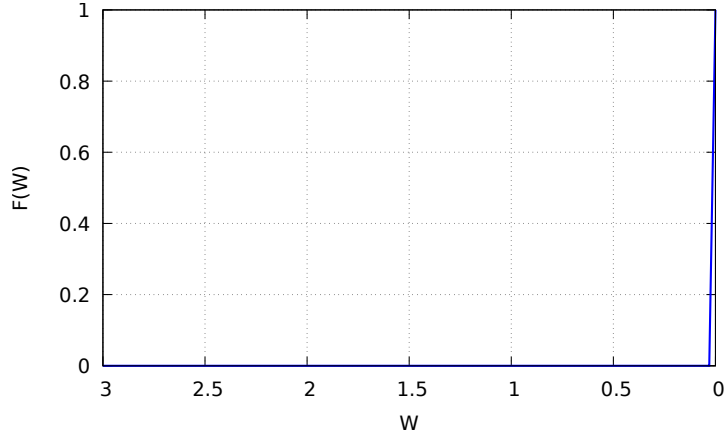
### Ajout du potentiel à l'électronégativité et équilibration des charges

Le potentiel  $\Phi_i(t)$  obtenu après avoir calculé la solution (5) et intégré l'ÉQ. 4 est ensuite

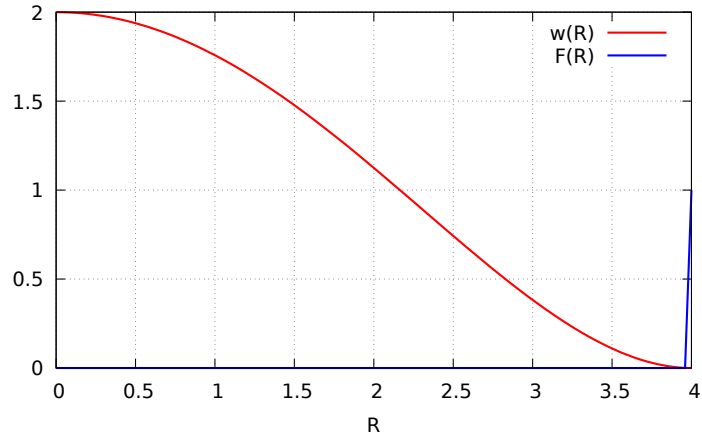




(a)  $w(R)$  : les poids augmentent avec la proximité, ainsi la propagation du voltage est d'autant plus forte que la distance entre deux atomes est petite, et elle s'estompe pour des distances plus grandes que  $R_c$ .



(b)  $F(W)$  : lorsque la coordination métallique diminue, la relaxation s'effectue avec  $F$  qui augmente.



(c)  $w(R)$  et  $F(R) \simeq F(w(R))$  : les termes ne coexistent quasiment jamais.

FIGURE 1.4 – Allures des fonctions d'*EChemDID*, pour un réseau cristallin de graphite de 540 atomes, en supposant que pour tous les atomes  $W = 3$ , et en prenant  $R_c = 4 \text{ \AA}$ .

ajouté à l'électronégativité de l'atome  $i$  :

$$\chi_i^*(t) = \chi_i^0 + \Phi_i(t)$$

pour effectuer le calcul d'équilibration des charges par la méthode  $QEq$ .

## 2 Présentation du système modèle

Comme mentionné précédemment, à cause de la complexité du système il est préférable pour cette étude de considérer un système modèle. Dans cette section, nous décrivons le modèle et ses caractéristiques, avant de détailler sa construction, et de discuter des simulations dans lesquelles il intervient.

### 2.1 Description du modèle

Le système modèle est composé d'électrodes en graphites immergées dans un électrolyte aqueux d'hydroxyde de sodium, sa structure est présentée à la FIG. 2.1 et ses caractéristiques au TAB. 2.1.

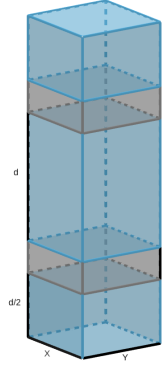


FIGURE 2.1 – Schéma de la structure du système modèle

Groupe	Caractéristique	Valeur
Système	Dimensions	(22.104, 21.270, $\sim 60$ ) Å
	Particules	$\sim 3000$
Électrodes	Séparation	$\sim 20$ Å
	Atomes (par électrode)	540
Électrolyte	Molécules d'eau	628
	Concentration	$\sim 1.0$ mol.L <sup>-1</sup>
	Ions	12

TABLE 2.1 – Caractéristiques du système

### 2.2 Construction du modèle

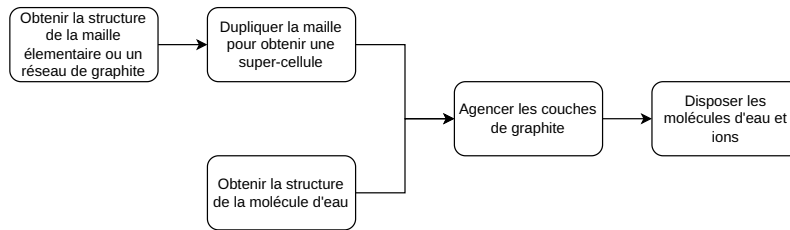


FIGURE 2.2 – Démarche de construction de la structure

Pour construire la structure du modèle, la démarche FIG. 2.2 a été adoptée afin d'obtenir le système aux dimensions et caractéristiques désirées, avec une configuration initiale des particules convenable.

### Obtention des structures

Les données sur les structures des molécules ont été obtenues grâce à la Crystallography Open Database (COD) et celles-ci sont présentées à la FIG. 2.3.

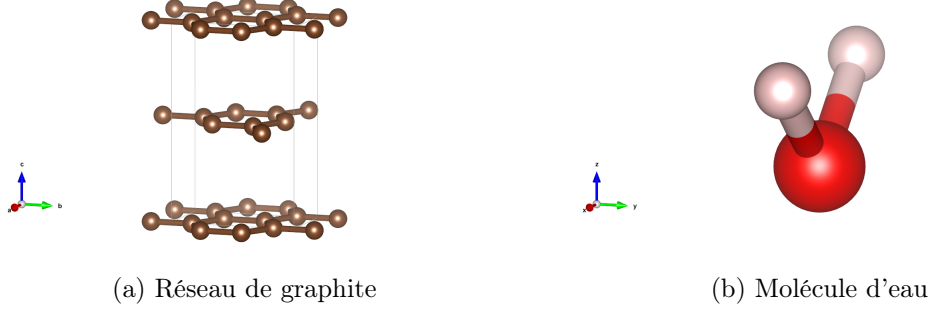


FIGURE 2.3 – Structures des molécules provenant de la COD

### Obtention de la super-cellule

La structure de graphite de base a pu être étendue grâce à un logiciel tier[12], 9 fois selon la direction  $[OX)$  et 5 fois selon la direction  $[OY)$  afin que les dimensions dans ces directions soient du même ordre, pour obtenir une électrode de graphite (TAB. 2.2 et FIG. 2.4).

Structure	X [ $\text{\AA}$ ]	Y [ $\text{\AA}$ ]	Z [ $\text{\AA}$ ]
Réseau initial	2.456	4.254	6.696
Électrode de graphite	22.104	21.270	6.696

TABLE 2.2 – Dimensions des sctructures

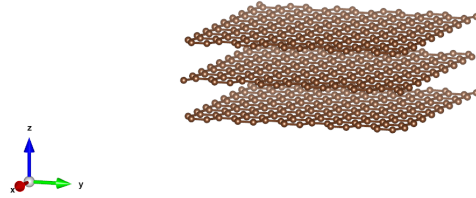


FIGURE 2.4 – Électrode obtenue après duplication du réseau de graphite : les couches de graphènes sont séparées d'environ  $\sim 3.5 \text{ \AA}$ .

### Agencement des particules

Les particules ont pu être disposées pour construire le modèle à l'aide de *Packmol*[13], détails à l'ANNEXE A.

Pour obtenir des configurations initiales suffisamment stables nous avons choisi de répartir les entités en les séparant d'au moins  $2.5 \text{ \AA}$  : entre les molécules et ions de l'électrolyte, et entre les particules de l'électrolyte et les électrodes.

Et pour respecter les conditions aux limites périodiques, cette séparation a également été appliquée aux bords du système : nous ajoutons un retrait égal à la moitié de cette séparation à chaque bord.

Finalement, nous obtenons la configuration présentée à la figure FIG. 2.5.

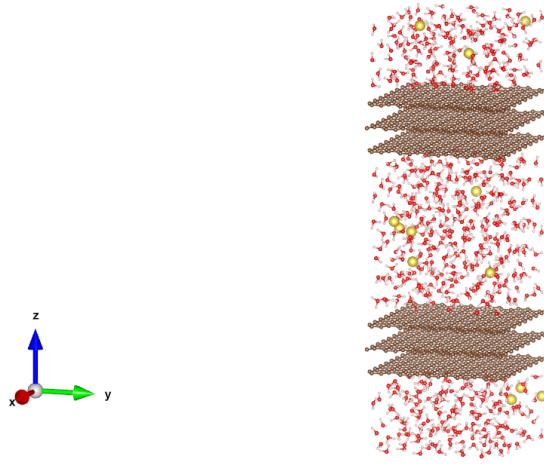


FIGURE 2.5 – Structure finale obtenue après agencement des molécules

## 2.3 Déroulement et détails des simulations

Étape	Paramètre	Valeur
Toutes	<code>timestep</code>	0.1 fs
	potentiel	<i>ReaxFF</i>
Minimisation	<code>maxiter</code>	1000
	<code>maxeval</code>	10 000
	<code>etol</code>	$10^{-5}$
	<code>ftol</code>	$10^{-6}$ kcal.mol <sup>-1</sup> .Å <sup>-1</sup>
Relaxation et Stabilisation	durée	200 000
		20.0 ps
	<code>T_target</code>	300.0 K
	<code>P_target</code>	1.0 atm
Simulation	durée	10 000 000
	polarisation	<i>EChemDID</i>
		1.0 ns
	<code>T_target</code>	300.0 K

TABLE 2.3 – Récapitulatif des paramètres des simulations

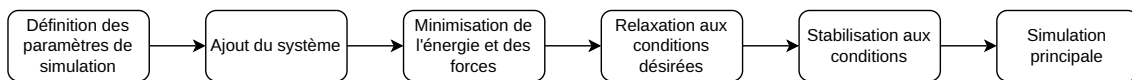


FIGURE 2.6 – Déroulement des simulations

Toutes les simulations suivent le déroulement de la FIG. 2.6 afin de définir les paramètres de simulation, de préparer le système, et de lui permettre de s'équilibrer.

### Paramétrisation

Elle consiste à définir les paramètres clés de la simulation. Par exemple :

- le pas de temps (`timestep`) sélectionné pour les simulations est de 0.1 fs

- les interactions sont basés sur le potentiel réactif *ReaxFF* (détaillé à la SEC. 1.2)
- la mise en place de la différence de potentiel entre les électrodes est réalisée grâce à *EChemDID* (détaillé à la SEC. 1.3)

### Ajout du système

Ceci est effectué avec une commande *LAMMPS* de lecture de données. Pour ce faire, il est nécessaire de convertir les données des positions des particules du système (détails à la SEC. 2) en données *LAMMPS* (détails à l'ANNEXE B).

### Minimisation

Cette étape est essentielle au démarrage d'une simulation : elle sert à s'assurer que la configuration de départ de la simulation soit "correcte" et que le système soit stable.

Elle consiste à déplacer les particules du système sans dynamique de manière à minimiser l'énergie potentielle et les forces totales du système. Cette procédure suit un algorithme de gradient conjugué avec pour fonction objectif l'énergie potentielle totale :

$$E(r_1, \dots, r_N) = \sum_{i,j} E_{pair}(r_i, r_j) + \dots + \sum_{i,j} E_{fix}(r_i)$$

où sont prises en compte les énergies :

- des interactions de paires
- des liaisons et angles si présents
- des interactions *improper* ou *dihedral* : les interactions mettant en jeu 3 ou 4 atomes
- des **fix** imposés lors de la minimisation : des commandes *LAMMPS* visant à imposer des contraintes lors de la minimisation, par exemple la relaxation de la boîte pour atteindre une pression désirée, ou encore les forces désactivées pour un groupe d'atomes pour qu'ils ne subissent pas de modifications

### Relaxation et stabilisation

Ces étapes utilisent un thermostat et barostat de Nosé–Hoover pour atteindre les conditions physiques recherchées et les stabiliser.

Les conditions de pression et de température recherchées sont  $T = 300$  K et  $P = 1$  atm, et les évolutions des quantités thermodynamiques lors de ces étapes sont typiquement celles des FIG. 2.7.

### Simulation

Cette étape sert à récolter des données et informations sur le système après qu'il a atteint l'équilibre.

Elle se déroule avec un thermostat de Nosé–Hoover à 300 K et pour une durée  $\geq 1$  ns (FIG. 2.8).

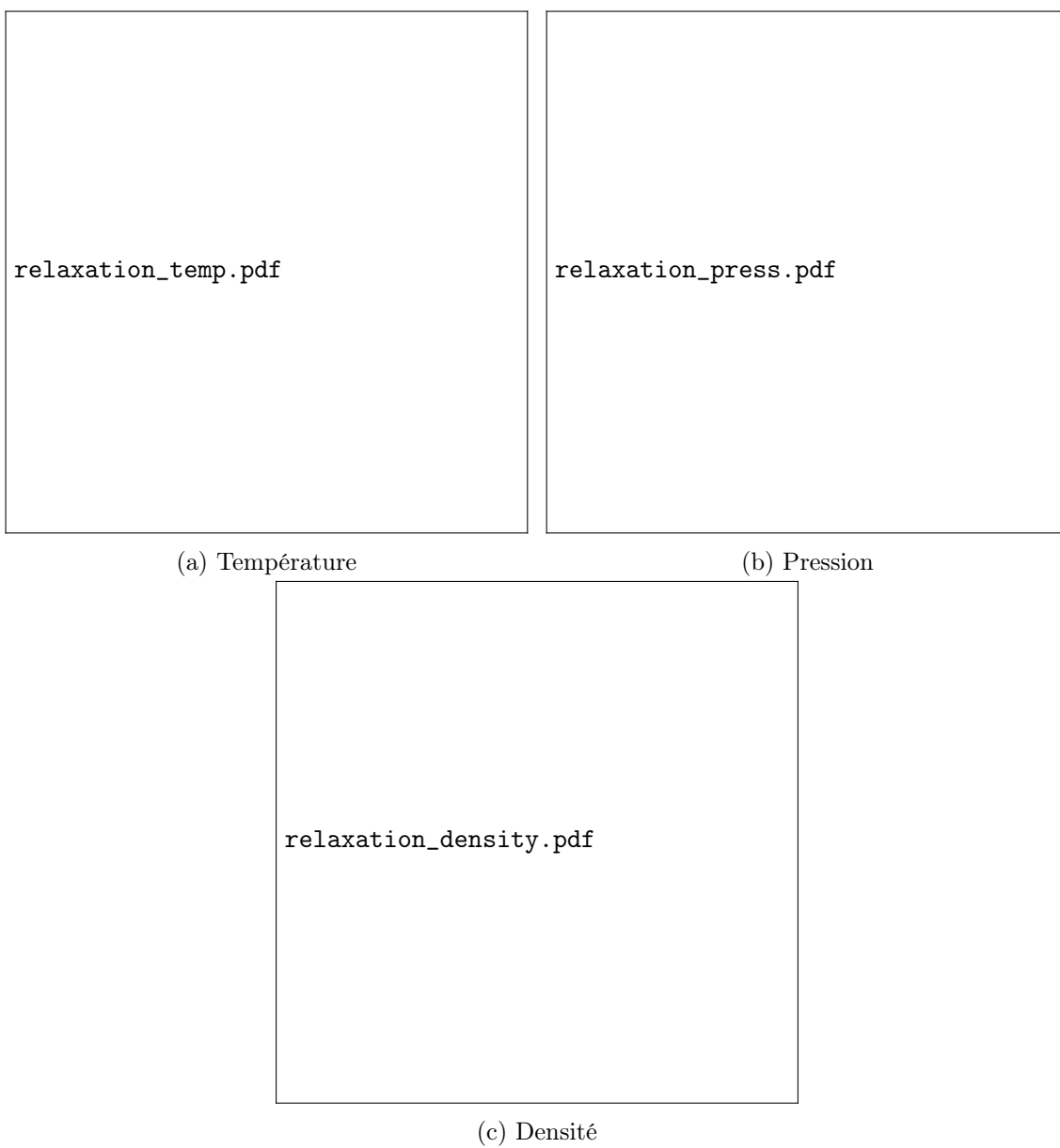


FIGURE 2.7 – Allures des grandeurs thermodynamiques pendant de la relaxation et la stabilisation (chaque étape a lieu en 100 000 timesteps soit 10 ps)

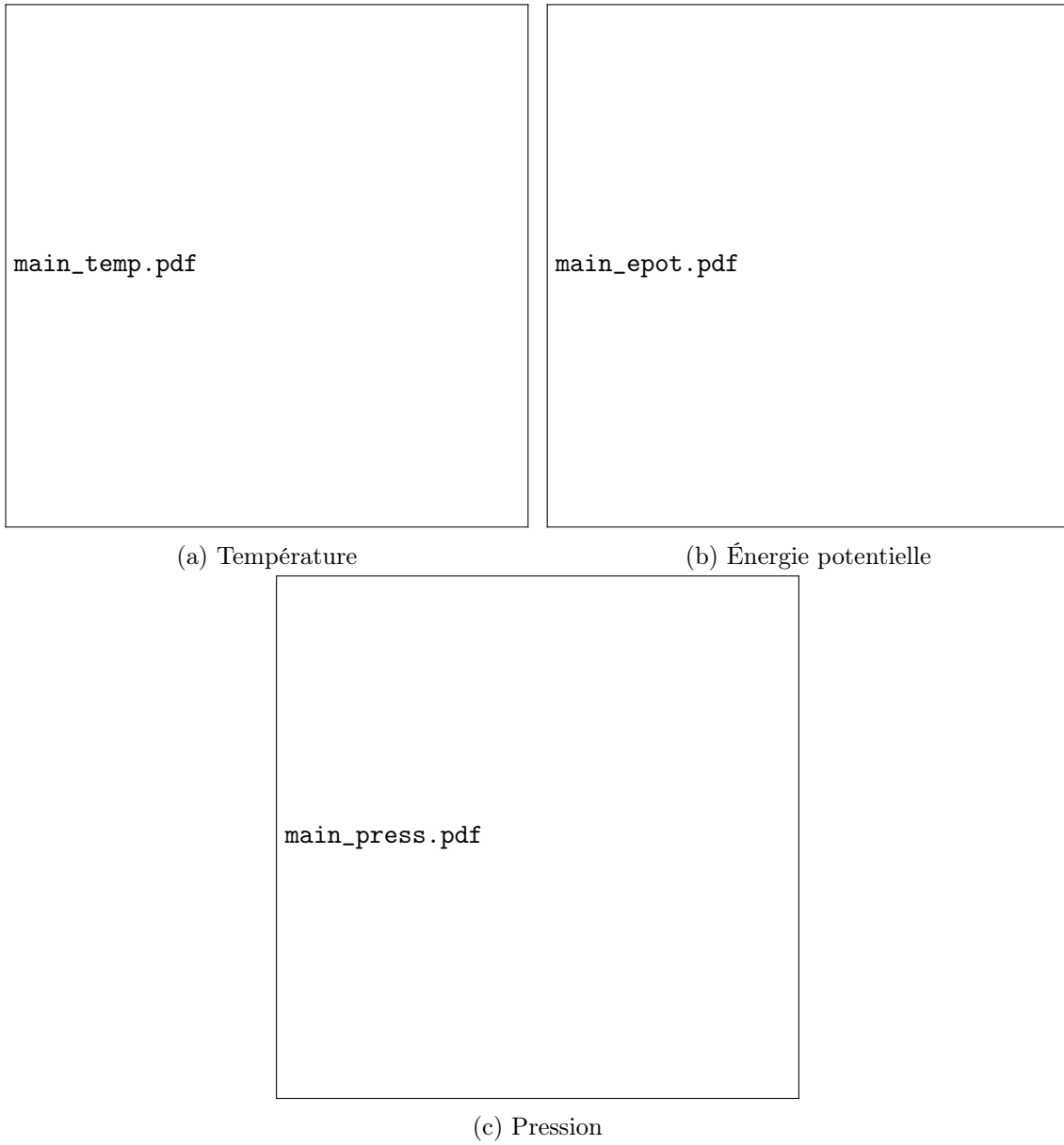


FIGURE 2.8 – Allures des grandeurs thermodynamiques pendant la simulation principale



### 3 Résultats et discussion

#### 3.1 Comparaison de deux méthodes pour modéliser la molécule d'eau

Puisque l'eau joue un rôle important dans le système que nous étudions, nous voulons explorer plusieurs approches pour la modélisation de la molécule d'eau :

- le modèle *Extended Simple Point Charge* (abrégé *SPC/E*)[14][15]
- le potentiel réactif *ReaxFF* (présenté à la SEC. 1.2)

C'est également un système suffisamment simple pour une prise en main de *LAMMPS* et de simulations de Dynamique Moléculaire.

Nous faisons d'abord une brève comparaison des fonctionnements théoriques des deux méthodes, puis mettons en place des simulations d'un même système avec ces deux approches, et finalement comparons leurs résultats.

##### Comparaison des fonctionnements

Alors que le potentiel *ReaxFF* est réactif et se base sur les ordres de liaison (voir SEC. 1.2), le modèle *SPC/E* est rigide et les interactions intermoléculaires ne considèrent que les atomes d'oxygène avec un potentiel de Lennard–Jones (FIG. 3.1 et TAB. 3.1).

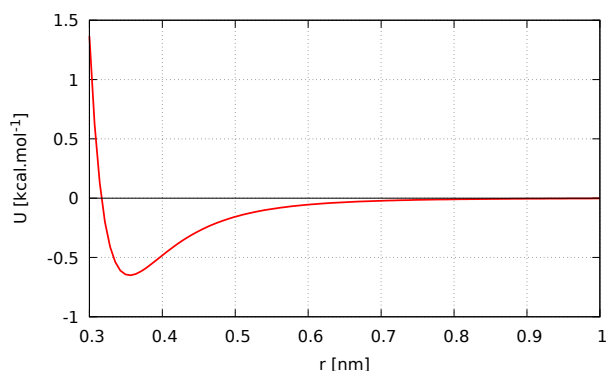


FIGURE 3.1 – Potentiel de Lennard–Jones du modèle *SPC/E* : les paramètres de Lennard–Jones sont  $A = 0.371\ 22\ (\text{kcal/mol})^{1/6}\text{nm}$  et  $B = 0.3428\ (\text{kcal/mol})^{1/12}\text{nm}$

Caractéristiques	<i>ReaxFF</i>	<i>SPC/E</i>
Modèle de liaisons	Ordres de liaison	Rigide/Harmonique
Modèle d'angles	Ordres de liaison	Rigide/Harmonique
Modèle de molécules	Aucun	Rigide
Interactions intermoléculaires	<i>ReaxFF</i>	Lennard–Jones

TABLE 3.1 – Comparaison des fonctionnements des modèles

De fait, *ReaxFF* est un potentiel objectivement plus flexible que le modèle *SPC/E* mais implique une charge de calcul beaucoup plus grande.

Par ailleurs, puisque le modèle *SPC/E* fait appel à des molécules/liaisons/angles rigides, son utilisation avec *LAMMPS* nécessite l'utilisation d'un format de données de configuration initiale plus complet que *ReaxFF*. La conversion des données dans ce format est détaillée à l'SEC. B.2.

##### Mise en place des simulations

Pour faciliter la comparaison des résultats obtenus par simulations aux résultats expéri-

mentaux, les conditions de simulations sont :  $T = 300\text{ K}$ ,  $P = 1\text{ atm}$ .

De plus, les simulations suivent un déroulement similaire à celui présenté à la SEC. 2.3, c'est-à-dire :

- Une minimisation à 0 K
- Une relaxation de 1 K à 300 K et à 1 atm en 10 ps
- Une stabilisation de 10 ps
- La simulation principale pour 1 ns

et mettent en jeu 267 molécules d'eau initialement dans une boîte cubique de côté  $20\text{ Å}$ .

Les différentes quantités thermodynamiques relevées au cours de ces simulations sont présentées aux FIG. 3.2 et 3.3.

Pendant la relaxation et la stabilisation, nous pouvons voir que la température du système augmente progressivement durant les 10 premières ps avant de se stabiliser à la valeur cible. Quant à l'énergie potentielle, elle diminue abruptement avant de lentement atteindre un plateau.

Pour la simulations principale, il semble que les grandeurs soient équilibrées car elle ne fluctuent plus autant que lors de la relaxation et stabilisation.

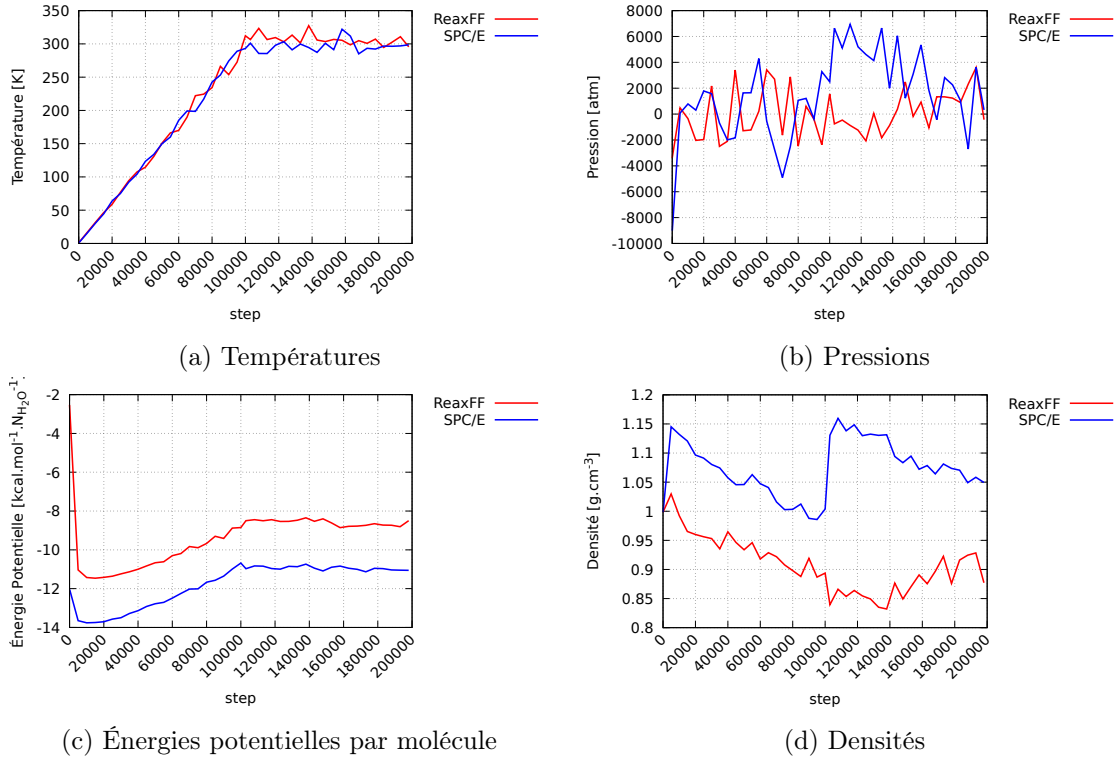


FIGURE 3.2 – Quantités thermodynamiques lors de la relaxation

### Propriétés comparées

Pour cette étude, nous comparons les propriétés structurales et de diffusion des deux modèles avec la *Radial Distribution Function* et le *Mean Squared Displacement*.

En effet, pour rappel, la première des deux grandeurs nous informe sur la probabilité de

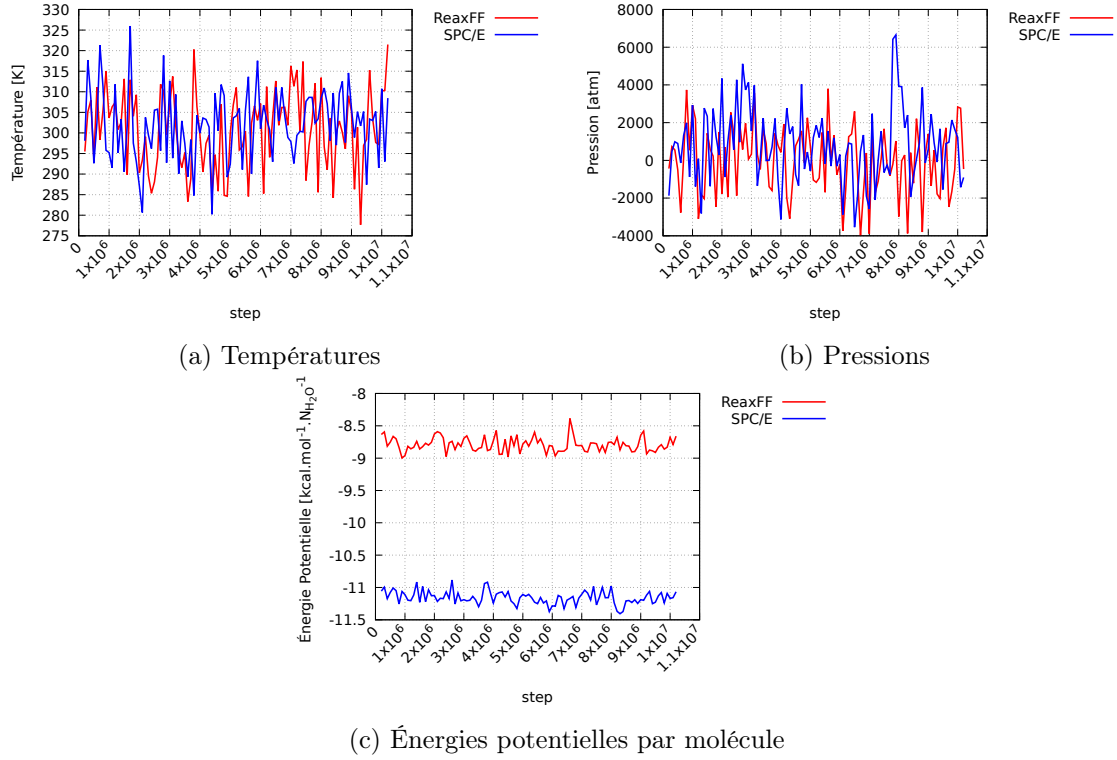


FIGURE 3.3 – Quantités thermodynamiques lors de la simulation

trouver deux atomes à une distance donnée l'un de l'autre en comparaison à un gaz parfait :

$$g(r) = \frac{\langle \rho(r) \rangle}{\rho} = \frac{dn(r)}{4\pi r^2 dr \rho} \quad (6)$$

où  $\rho(r)$  est la densité locale de particules,  $\langle \cdot \rangle$  est la moyenne sur l'ensemble,  $dn(r)$  est le nombre de particules à l'intérieur de la coquille sphérique située à  $r$  et d'épaisseur  $dr$ , et  $\rho$  est la densité numérique moyenne de la paire considérée.

Quant à la deuxième quantité, pour des temps suffisamment longs elle nous donne indirectement le coefficient de diffusion du système :

$$MSD(t) \equiv \langle |\vec{r}(t) - \vec{r}(t_0)|^2 \rangle = 2dDt$$

où  $\vec{r}$  est la position d'une particule,  $\langle \cdot \rangle$  est la moyenne sur l'ensemble,  $t_0$  est un temps de référence,  $d$  est le nombre de dimensions du problème,  $D$  est le coefficient de diffusion du système et  $t$  est le temps.

Cependant, pour obtenir une meilleure précision quant au coefficient de diffusion, nous utilisons le *Mean Squared Displacement* moyenné sur les décalages en temps :

$$\overline{MSD}(\tau) = \frac{1}{N_\tau} \sum_{i=0}^{N_\tau} \langle |\vec{r}(\tau) - \vec{r}(t_0)|^2 \rangle = 2dDt \quad (7)$$

où  $\tau$  est un décalage de configurations, et  $N_\tau$  le nombre de configurations pouvant être décalées de  $\tau$  dans la trajectoire.  $\overline{MSD}$  est donc, pour chaque décalage de configurations, une moyenne sur l'ensemble de la trajectoire.

## Résultats obtenus

Nous présentons et discutons des résultats obtenus ci-dessous. Il est important de préciser qu'*a priori* nous attendons des deux modèles une bonne correspondance avec les résultats expérimentaux, c'est-à-dire moins de 15 % d'erreurs relatives ; Et cela car d'un côté *SPC/E* est un modèle exclusivement conçu pour la molécule d'eau et de l'autre *ReaxFF* se base sur des résultats très précis issus de simulations *ab initio*.

Les résultats obtenus à l'issue des simulations sont comparées aux valeurs expérimentales correspondantes[16][17] (TAB. 3.2 et 3.3).

Données	1 <sup>er</sup> max. [Å]	$g_{OH}$	2 <sup>e</sup> max. [Å]	$g_{OH}$
Expérimentale[16]	0.93	11.66	1.80	1.15
<i>ReaxFF</i>	0.94	22.18	1.84	1.35
<i>SPC/E</i>	1.00	23.99	1.72	1.71
	1 <sup>er</sup> max. [Å]	$g_{OO}$	2 <sup>e</sup> max. [Å]	$g_{OO}$
	2.74	2.94	4.45	1.18
	2.83	2.78	4.45	1.20
	2.76	3.14	4.44	1.16

TABLE 3.2 – Résultats pour les *Radial Distribution Functions*

Données	Coefficient de diffusion ( $m^2.s^{-1}$ )	Erreur relative (%)
Expérimentale[17]	$2.30 \times 10^{-9}$	—
<i>ReaxFF</i>	$2.45 \times 10^{-9}$	6.5
<i>SPC/E</i>	$1.61 \times 10^{-9}$	30

TABLE 3.3 – Résultats pour les coefficients de diffusion

Pour les *Radial Distribution Functions*, nous comparons les pics que nous jugeons les plus importants, c'est-à-dire :

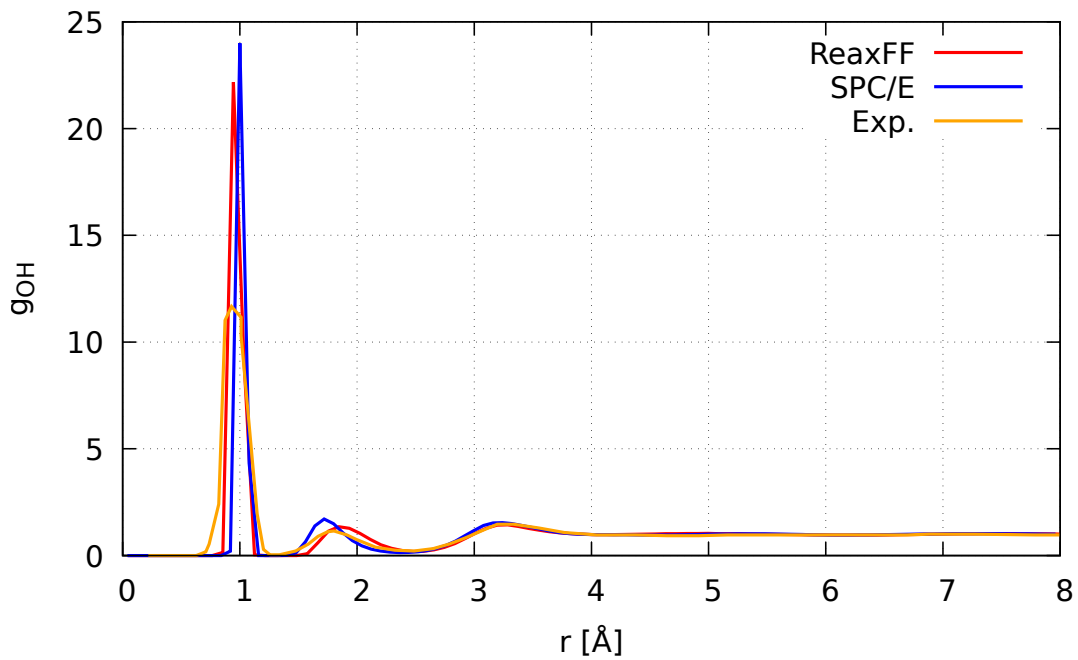
- l'abscisse du premier maximum de  $g_{OH}$  donnant des indications sur la longueur de la liaison OH ; L'intensité des pics n'est pas prise en compte car elle trop sensible à la valeur de la largeur  $dr$  et à la précision du calcul de la  $g_{OH}$
- le second maximum de la  $g_{OH}$ , caractéristique des liaisons hydrogène de la molécule d'eau
- le premier maximum de la  $g_{OO}$ , indicateur des distances intermoléculaires (notamment pour *SPC/E*)
- le second maximum de la  $g_{OO}$

*ReaxFF* a de meilleurs résultats que le modèle *SPC/E* pour l'abscisse du premier pic de la  $g_{OH}$  [1.1 % contre 7.5 %], pour le second pic de la  $g_{OH}$  [2.2 % contre 4.4 % en abscisse ; 17.4 % contre 48.7 % en intensité], pour l'intensité du premier pic de la  $g_{OO}$  [5.4 % contre 6.8 %], et pour l'abscisse du second pic de la  $g_{OO}$  où il correspond exactement à la valeur expérimentale.

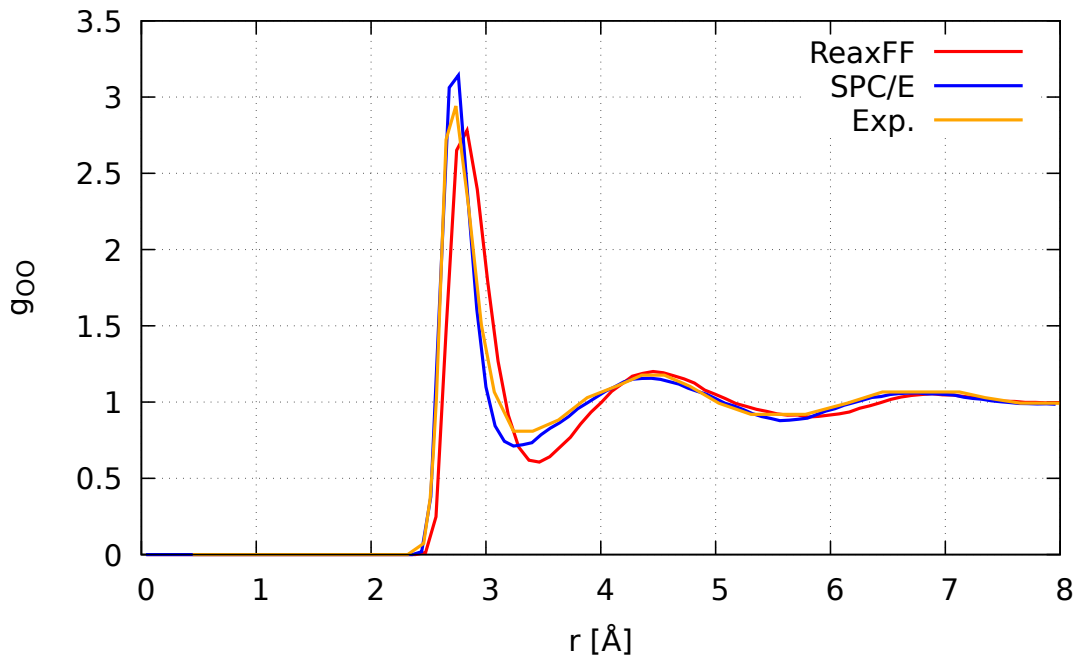
De l'autre côté, le modèle *SPC/E* a de meilleurs résultats que *ReaxFF* pour l'abscisse du premier pic de la  $g_{OO}$  [0.7 % contre 3.3 %].

Enfin, les modèles ont la même erreur pour l'intensité du second pic de la  $g_{OO}$  [1.7 %].

Pour les *Mean Squared Displacements*, *ReaxFF* modélise mieux la diffusion que le modèle *SPC/E* [6.5 % contre 30 %]. Nous pouvons supposer que cette grande différence est due au



(a) Pour la paire OH : *ReaxFF* a de meilleurs résultats que *SPC/E* sur tous les points, cependant les deux modèles présentent de grandes erreurs pour l'intensité du second pic



(b) Pour la paire OO : *SPC/E* représente mieux l'abscisse du premier pic mais *ReaxFF* a une erreur moindre quant à son intensité ; Les deux modèles ont de bons résultats pour le second pic

FIGURE 3.4 – Comparaison des *Radial Distribution Functions* : même si les erreurs relatives restent globalement correctes, *ReaxFF* a plus souvent de meilleurs résultats par rapport aux points comparés

fait que le modèle *SPC/E* n'a pas été pensé pour représenter la diffusion de la molécule mais sa polarité.

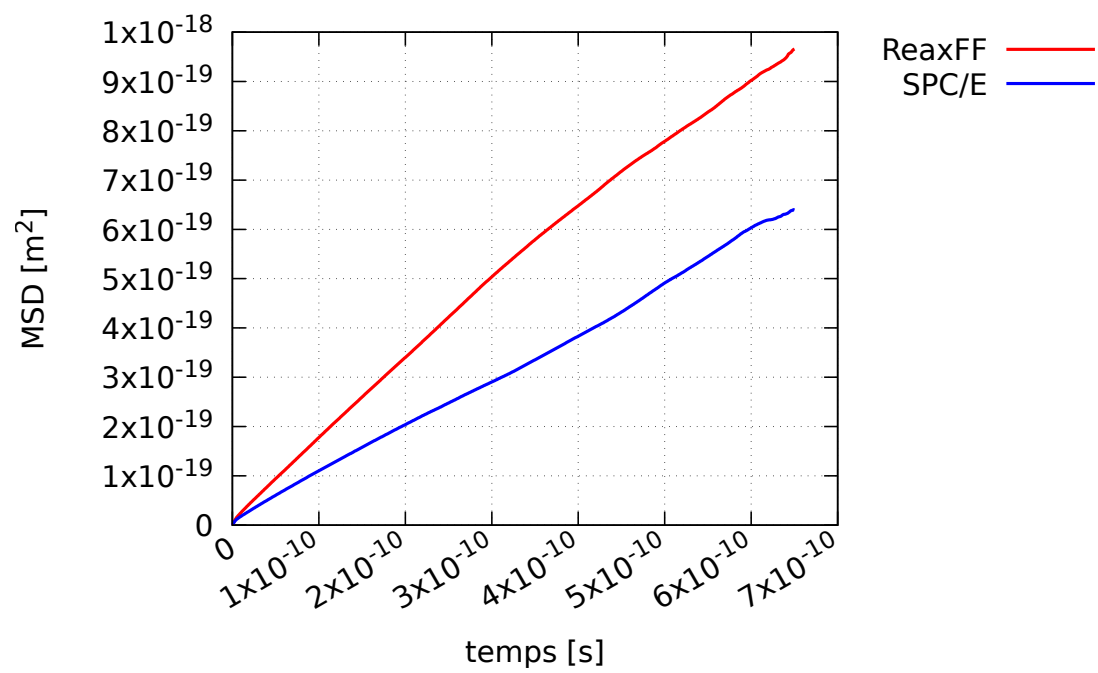


FIGURE 3.5 – Comparaison des *Mean Squared Displacements* : les coefficients de diffusion sont calculés avec les pentes de ces courbes ; Pour les deux courbes on a  $R = 0.99$

**3.2 Distribution des charges sur les électrodes**

**3.3 Adsorption et déplacements des ions**

## 4 Conclusion



## A Construction des configurations initiales avec *Packmol*

## B Conversion des fichiers de configurations initiales au format *LAMMPS*

### B.1 Conversion pour *ReaxFF*

### B.2 Conversion pour le modèle *SPC/E*

## Références

- [1] Dr Fatih BIROL. “Key World Energy Statistics 2021”. In : ().
- [2] Gengping JIANG et al. “Molecular dynamics simulations of the electric double layer capacitance of graphene electrodes in mono-valent aqueous electrolytes”. In : *Nano Research* 9.1 (jan. 2016), p. 174-186. ISSN : 1998-0124, 1998-0000. DOI : 10.1007/s12274-015-0978-5. URL : <http://link.springer.com/10.1007/s12274-015-0978-5> (visité le 15/07/2023).
- [3] Daniel J. COLE, Priscilla K. ANG et Kian Ping LOH. “Ion Adsorption at the Graphene/Electrolyte Interface”. In : *The Journal of Physical Chemistry Letters* 2.14 (21 juill. 2011), p. 1799-1803. ISSN : 1948-7185, 1948-7185. DOI : 10.1021/jz200765z. URL : <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jz200765z> (visité le 06/07/2023).
- [4] Zheng BO et al. “Design of Supercapacitor Electrodes Using Molecular Dynamics Simulations”. In : *Nano-Micro Letters* 10.2 (avr. 2018), p. 33. ISSN : 2311-6706, 2150-5551. DOI : 10.1007/s40820-018-0188-2. URL : <http://link.springer.com/10.1007/s40820-018-0188-2> (visité le 05/07/2023).
- [5] Zaharaddeen S. IRO, C. SUBRAMANI et S.S. DASH. “A Brief Review on Electrode Materials for Supercapacitor”. In : *International Journal of Electrochemical Science* 11.12 (déc. 2016), p. 10628-10643. ISSN : 14523981. DOI : 10.20964/2016.12.50. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1452398123179211> (visité le 17/07/2023).
- [6] Adri C. T. VAN DUIN et al. “ReaxFF : A Reactive Force Field for Hydrocarbons”. In : *The Journal of Physical Chemistry A* 105.41 (1<sup>er</sup> oct. 2001), p. 9396-9409. ISSN : 1089-5639, 1520-5215. DOI : 10.1021/jp004368u. URL : <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp004368u> (visité le 05/07/2023).
- [7] Michael F. RUSSO et Adri C.T. van DUIN. “Atomistic-scale simulations of chemical reactions : Bridging from quantum chemistry to engineering”. In : *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms* 269.14 (juill. 2011), p. 1549-1554. ISSN : 0168583X. DOI : 10.1016/j.nimb.2010.12.053. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0168583X10009869> (visité le 16/03/2023).
- [8] Thomas P. SENFTLE et al. “The ReaxFF reactive force-field : development, applications and future directions”. In : *npj Computational Materials* 2.1 (4 mars 2016). Number : 1 Publisher : Nature Publishing Group, p. 1-14. ISSN : 2057-3960. DOI : 10.1038/npjcompumats.2015.11. URL : <https://www.nature.com/articles/npjcompumats201511> (visité le 16/03/2023).
- [9] Nicolas ONOFRIO et Alejandro STRACHAN. “Voltage equilibration for reactive atomistic simulations of electrochemical processes”. In : *The Journal of Chemical Physics* 143.5 (7 août 2015), p. 054109. ISSN : 0021-9606, 1089-7690. DOI : 10.1063/1.4927562. arXiv : 1504.03621[cond-mat]. URL : <http://arxiv.org/abs/1504.03621> (visité le 03/07/2023).
- [10] Wilfried J. MORTIER, Swapan K. GHOSH et S. SHANKAR. *Electronegativity-equalization method for the calculation of atomic charges in molecules*. ACS Publications. Archive Location : world Publisher : American Chemical Society. 1<sup>er</sup> mai 2002. DOI : 10.1021/ja00275a013. URL : <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ja00275a013> (visité le 22/07/2023).
- [11] Anthony K. RAPPE et William A. III GODDARD. “Charge equilibration for molecular dynamics simulations”. In : *The Journal of Physical Chemistry* 95.8 (1<sup>er</sup> avr. 1991). Publisher : American Chemical Society, p. 3358-3363. ISSN : 0022-3654. DOI : 10.

1021/j100161a070. URL : <https://doi.org/10.1021/j100161a070> (visité le 16/03/2023).

- [12] Koichi MOMMA et Fujio IZUMI. “VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data”. In : *Journal of Applied Crystallography* 44.6 (1<sup>er</sup> d c. 2011), p. 1272-1276. ISSN : 0021-8898. DOI : 10.1107/S0021889811038970. URL : <https://scripts.iucr.org/cgi-bin/paper?S0021889811038970> (visité le 17/07/2023).
- [13] L. MARTÍNEZ et al. “PACKMOL : A package for building initial configurations for molecular dynamics simulations”. In : *Journal of Computational Chemistry* 30.13 (oct. 2009), p. 2157-2164. ISSN : 01928651, 1096987X. DOI : 10.1002/jcc.21224. URL : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/jcc.21224> (visité le 23/06/2023).
- [14] H. J. C. BERENDSEN et al. “Interaction Models for Water in Relation to Protein Hydration”. In : *Intermolecular Forces*. Sous la dir. de Bernard PULLMAN. T. 14. Series Title : The Jerusalem Symposia on Quantum Chemistry and Biochemistry. Dordrecht : Springer Netherlands, 1981, p. 331-342. ISBN : 978-90-481-8368-5 978-94-015-7658-1. DOI : 10.1007/978-94-015-7658-1\_21. URL : [http://link.springer.com/10.1007/978-94-015-7658-1\\_21](http://link.springer.com/10.1007/978-94-015-7658-1_21) (visité le 20/03/2023).
- [15] H. J. C. BERENDSEN, J. R. GRIGERA et T. P. STRAATSMA. “The missing term in effective pair potentials”. In : *The Journal of Physical Chemistry* 91.24 (1<sup>er</sup> nov. 1987). Publisher : American Chemical Society, p. 6269-6271. ISSN : 0022-3654. DOI : 10.1021/j100308a038. URL : <https://doi.org/10.1021/j100308a038> (visité le 20/03/2023).
- [16] A.K. SOPER. “The radial distribution functions of water and ice from 220 to 673 K and at pressures up to 400 MPa”. In : *Chemical Physics* 258.2 (ao t 2000), p. 121-137. ISSN : 03010104. DOI : 10.1016/S0301-0104(00)00179-8. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0301010400001798> (visité le 10/07/2023).
- [17] Ioannis N. TSIMPANOIANNIS et al. “Self-diffusion coefficient of bulk and confined water : a critical review of classical molecular simulation studies”. In : *Molecular Simulation* 45.4 (24 mars 2019), p. 425-453. ISSN : 0892-7022, 1029-0435. DOI : 10.1080/08927022.2018.1511903. URL : <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/08927022.2018.1511903> (visité le 06/07/2023).