



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	Comportement du système . . . . .	21
3.2.1	Distribution des charges sur les électrodes . . . . .	22
3.2.2	Adsorption et déplacements des ions . . . . .	26
3.3	Discussion . . . . .	30
<b>4</b>	<b>Conclusion</b>	<b>31</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	Détermination des listes de molécules et de liaisons . . . . .	ii
B.1.1	Format du fichier de données LAMMPS . . . . .	ii
B.1.2	Traitement des données . . . . .	ii
<b>C</b>	<b>Traitement des données de simulation</b>	<b>vii</b>

## 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 peuvent être 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 sans réactions d'oxydoréduction comme pour les batteries (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.

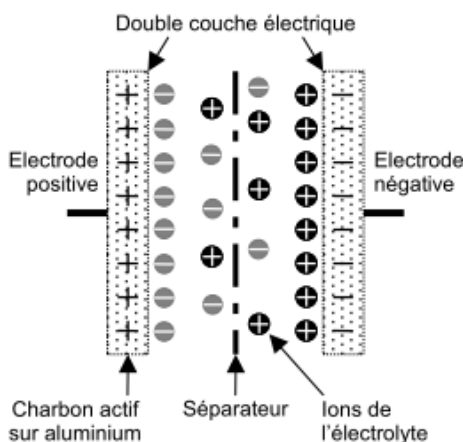


FIGURE 0.1 – Schéma d'un supercondensateur

Plusieurs études ayant des sujets connexes ont déjà été réalisées pour mieux comprendre le comportement des supercapaciteurs, notamment à l'échelle atomique : 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  $3000 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ , complexifiant ainsi la structure à cause d'une très large distribution de pores : pouvant comprendre des micropores ( $< 2 \text{ nm}$ ), des mésopores ( $2 \text{ à } 50 \text{ nm}$ ) et des macropores ( $> 50 \text{ nm}$ ) ; 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 mieux comprendre la diffusion des charges dans des électrodes en présence d'un défaut simple, puis de deux défauts, etc..

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 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.

### 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.

Par exemple, *LAMMPS* utilise par défaut l'intégration de Verlet, la troisième loi de Newton et la décomposition spatiale.

## 1.2 Présentation de *ReaxFF*

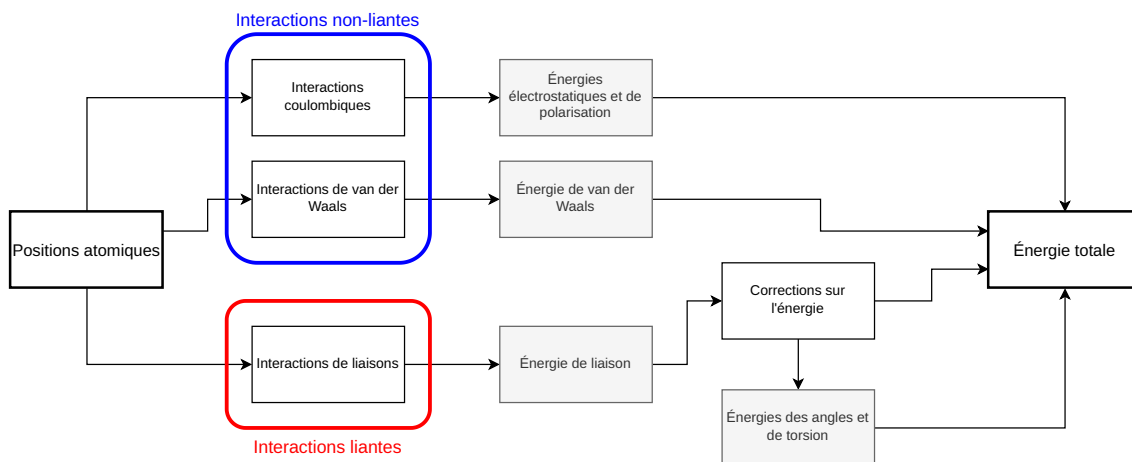


FIGURE 1.1 – Interactions et énergies au sein de *ReaxFF* (tiré de [7])

*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 par la méthode *QEq*.

Il a été conçu de façon à obtenir des résultats dont la précision se rapproche des méthodes quantiques.

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

### Ordres de liaisons

*ReaxFF* implémente les ordres de liaisons entre les atomes pour déterminer les énergies des interactions liantes entre les atomes du système.

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 calculer les énergies 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).

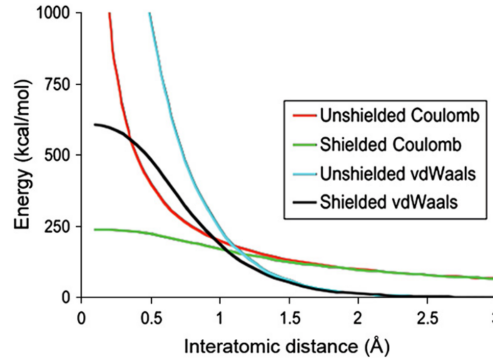


FIGURE 1.2 – Allures des énergies des interactions de *Van der Waals* et *Coulombiennes* écrantées (tiré de [7])

### 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*

La méthode *EChemDID* permet d'appliquer une différence de potentiel entre deux groupes d'atomes (que nous appelons *des électrodes*). Pour cela, un potentiel électrochimique externe est initialement appliqué, pour ensuite se propager au sein des électrodes, et finalement modifier l'électronégativité des atomes afin de calculer les charges par la méthode *QEq*.

#### 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.

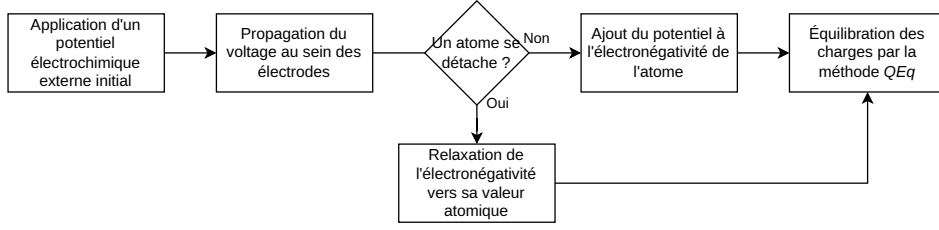


FIGURE 1.3 – Fonctionnement d'*EChemDID*

### Propagation du voltage au sein des électrodes

Le but d'*EChemDID* étant de représenter les réactions électrochimiques, la mise en place de la différence de potentiel entre les 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 dépendante 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  $W_0 = w(0.99R_c)$ .

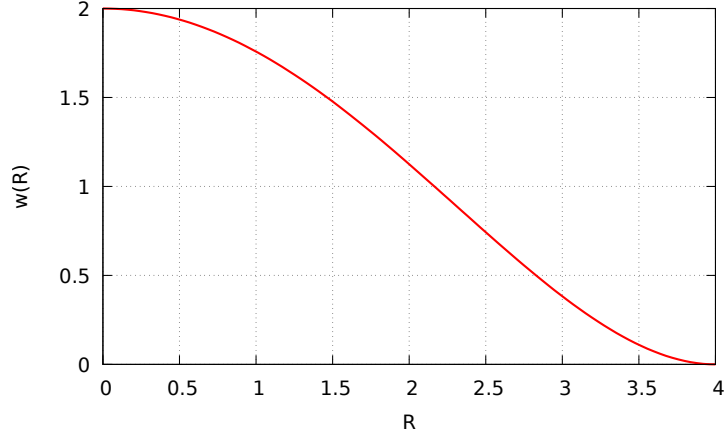
La FIG. 1.4 montre l'allure des fonctions  $w$  et  $F$  pour un réseau cristallin de graphite de 540 atomes, en supposant que pour tous les atomes on a  $W_i = 3$  et en prenant  $R_c = 4 \text{ \AA}$ .

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

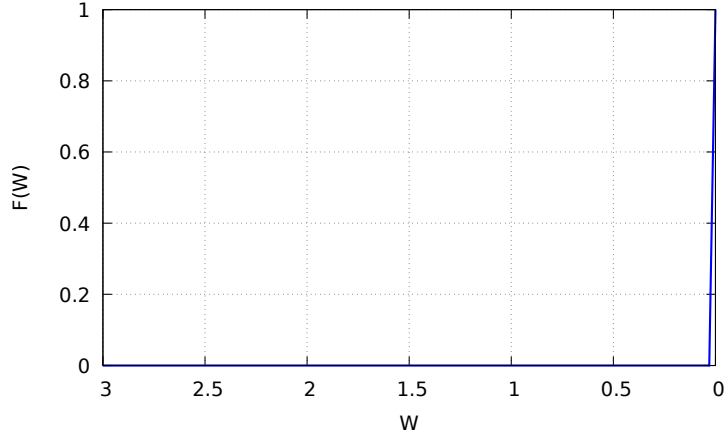
Le potentiel  $\Phi_i(t)$  obtenu après avoir calculé la solution (5) et intégré l'Éq. 4 est ensuite ajouté à l'électronégativité de l'atome  $i$  :

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

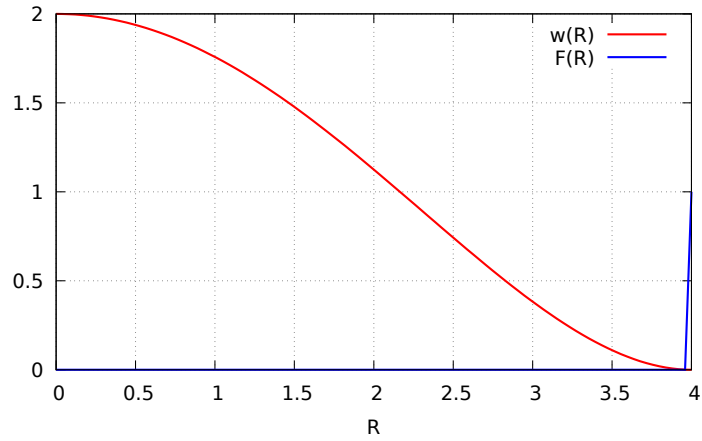
pour effectuer le calcul d'équilibration des charges par la méthode *QEq*.



(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  $R_c = 4 \text{ \AA}$ .

## 2 Présentation du système modèle

Comme mentionné précédemment, à cause de la complexité des électrodes poreuses 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 que nous effectuons.

### 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.

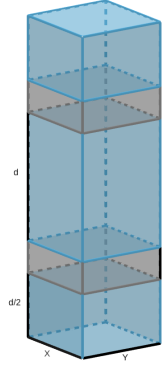


FIGURE 2.1 – Schéma de la structure du système modèle

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

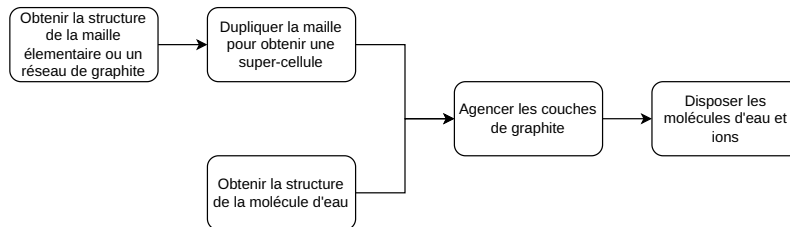


FIGURE 2.2 – Démarche de construction de la structure

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.

### 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.

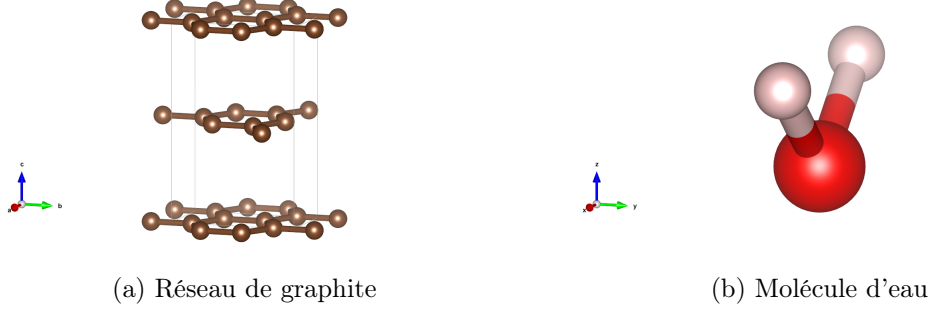


FIGURE 2.3 – Structures des molécules provenant de la COD

### 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 [Å]	Y [Å]	Z [Å]
Réseau initial	2.456	4.254	6.696
Électrode de graphite	22.104	21.270	6.696

TABLE 2.2 – Dimensions des sctructures

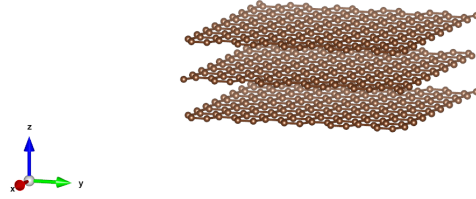


FIGURE 2.4 – Électrode obtenue après duplication du réseau de graphite : les couches de graphènes sont séparées d'environ  $\sim 3.5$  Å.

### 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  $2.5$  Å : entre les molécules et ions de l'électrolyte, et entre les particules de l'électrolyte et les électrodes, de manière à ce que les molécules d'eau ne se chevauchent pas (FIG. 3.4a et FIG. 3.4b).

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.

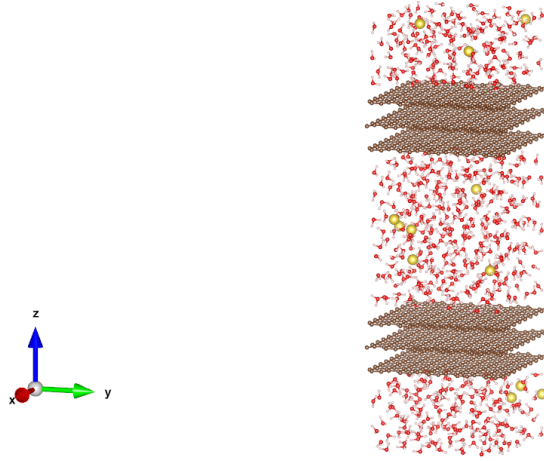


FIGURE 2.5 – Structure finale obtenue après agencement des molécules

### 2.3 Déroulement et détails des simulations

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

TABLE 2.3 – Récapitulatif des paramètres des simulations

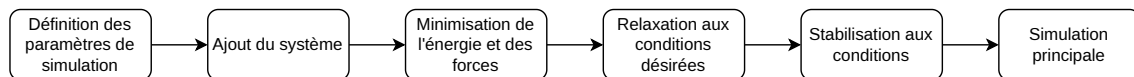


FIGURE 2.6 – Déroulement des simulations

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, à atteindre en 100 000 itérations soit 0.01 ns 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).

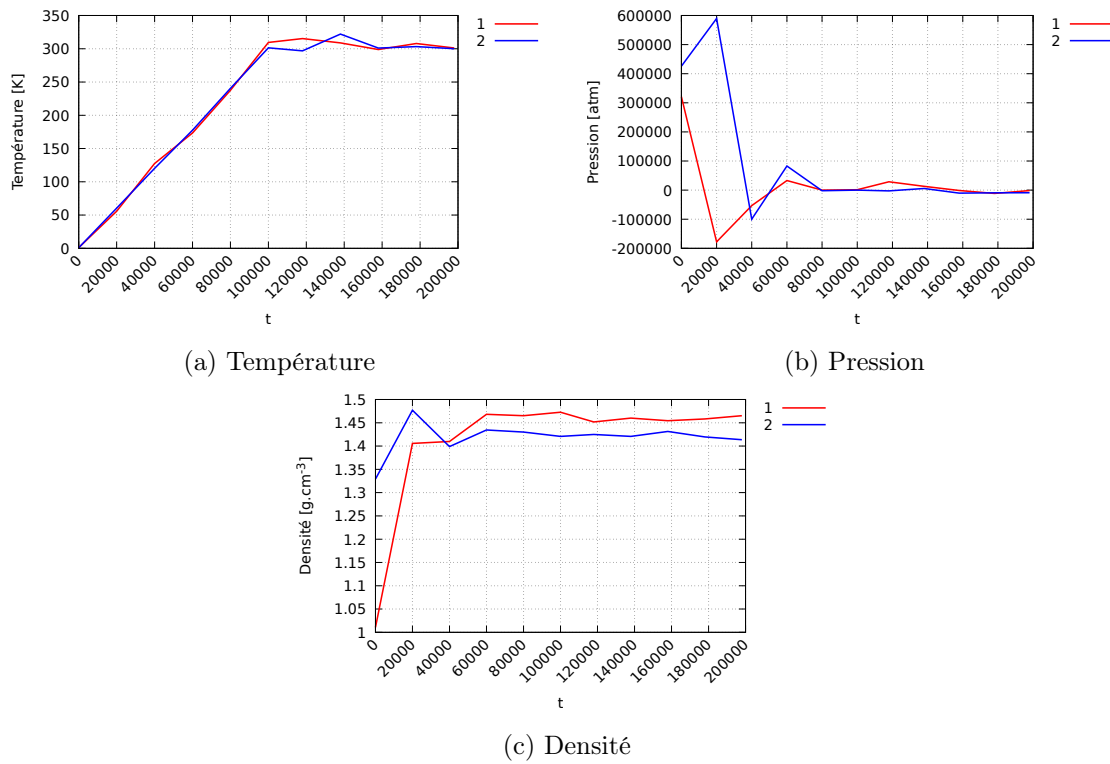


FIGURE 2.7 – Allures des grandeurs thermodynamiques pendant de la relaxation et la stabilisation (chaque étape a lieu en 100 000 timesteps soit 10 ps)

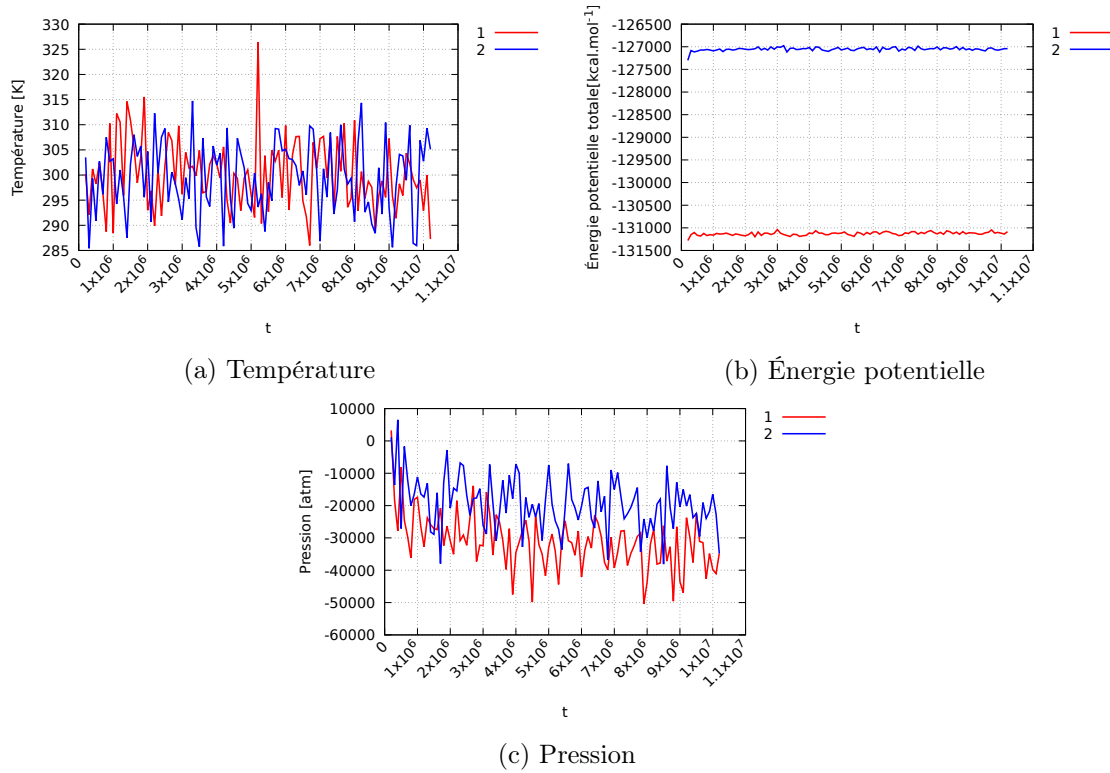


FIGURE 2.8 – Allures des grandeurs thermodynamiques pendant la simulation principale. Les systèmes présentés diffèrent par la concentration de l'électrolyte : le système 1 contient 10 paires d'ions entre chaque électrode (soit une concentration de  $5 \text{ mol.L}^{-1}$ ), alors que le système 2 n'en contient que 2 paires (soit  $1 \text{ mol.L}^{-1}$ )



### 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* ne considère que les interactions intermoléculaires concernant les atomes d'oxygène avec un potentiel de Lennard–Jones (FIG. 3.1 et TAB. 3.1).

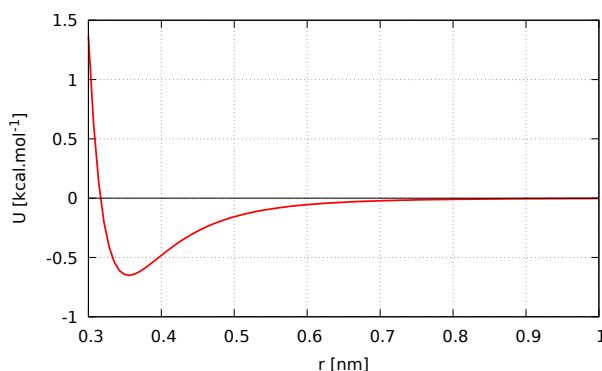


FIGURE 3.1 – Potentiel de Lennard–Jones du modèle *SPC/E* : les paramètres de Lennard–Jones sont  $A = 0.371\,22\,(\text{kcal/mol})^{1/6}\text{nm}$  et  $B = 0.3428\,(\text{kcal/mol})^{1/12}\text{nm}$

Caractéristiques	<i>ReaxFF</i>	<i>SPC/E</i>
Modèle de liaisons	Ordres de liaison	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* implique une charge de calcul beaucoup plus grande que le modèle *SPC/E*.

Par ailleurs, puisque le modèle *SPC/E* fait appel à des molécules/liaisons/angles harmoniques, 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'??.

##### Mise en place des simulations

Pour faciliter la comparaison des résultats obtenus par simulations aux résultats expérimentaux, 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 deux étapes 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 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.

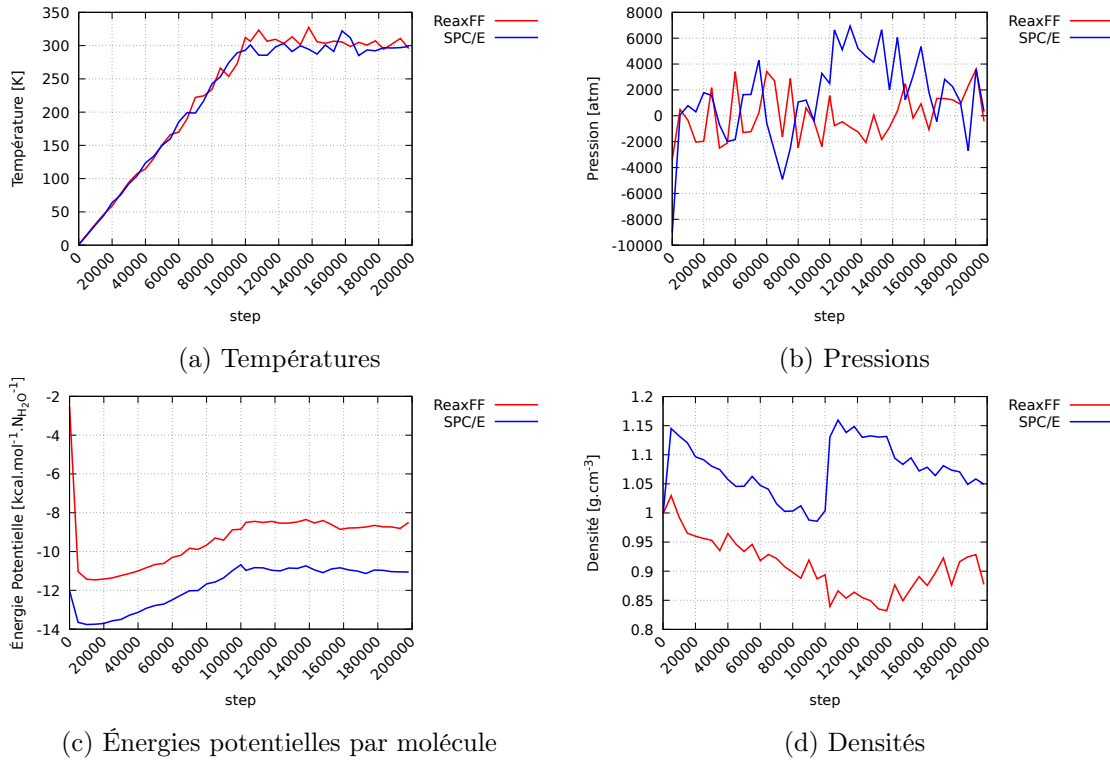


FIGURE 3.2 – Quantités thermodynamiques lors de la relaxation

### 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* qui permettent de décrire respectivement l'aspect structural et dynamique d'un système. Les code, scripts et algorithmes en pseudo-code de calculs sont disponibles en ligne (ANNEXE C)

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

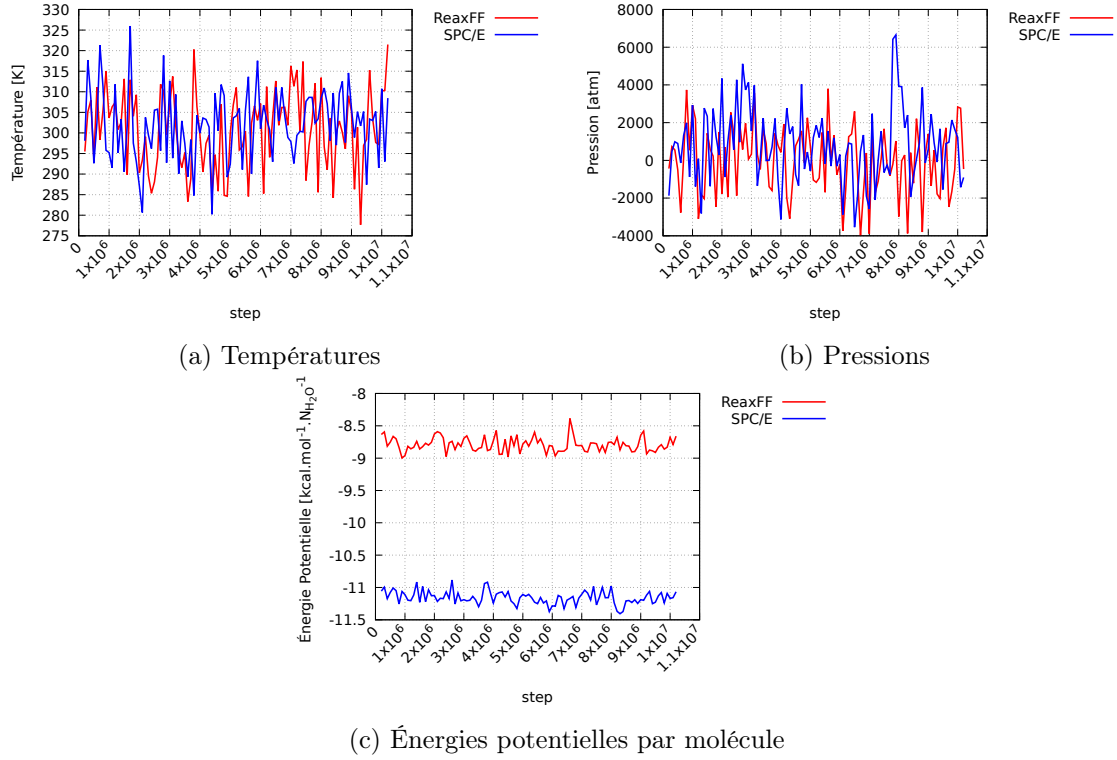


FIGURE 3.3 – Quantités thermodynamiques lors de la simulation

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 :

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

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 :

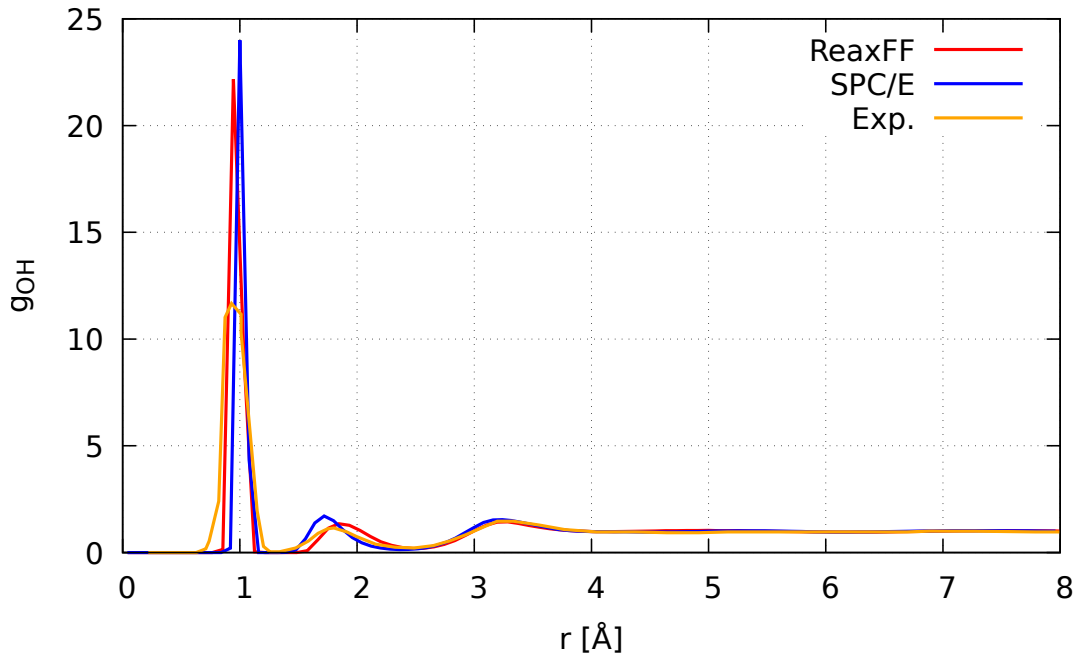
- l'abscisse du premier maximum de  $g_{OH}$  donnant des indications sur la longueur de la liaison OH ; L'intensité des pics n'est pas prise en compte car elle trop sensible à la valeur de la largeur  $dr$  et à la précision du calcul de la  $g_{OH}$
- le second maximum de la  $g_{OH}$ , caractéristique 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.

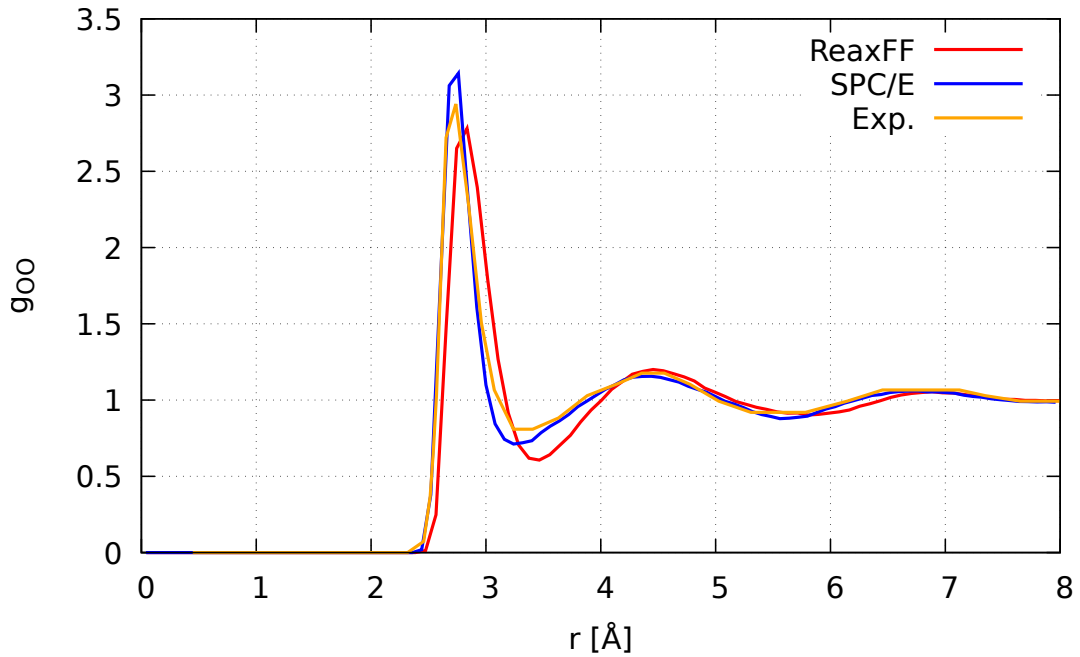
De l'autre côté, le modèle *SPC/E* a de meilleurs résultats que *ReaxFF* pour l'abscisse du premier pic de la  $g_{OO}$  [0.7 % contre 3.3 %].

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.

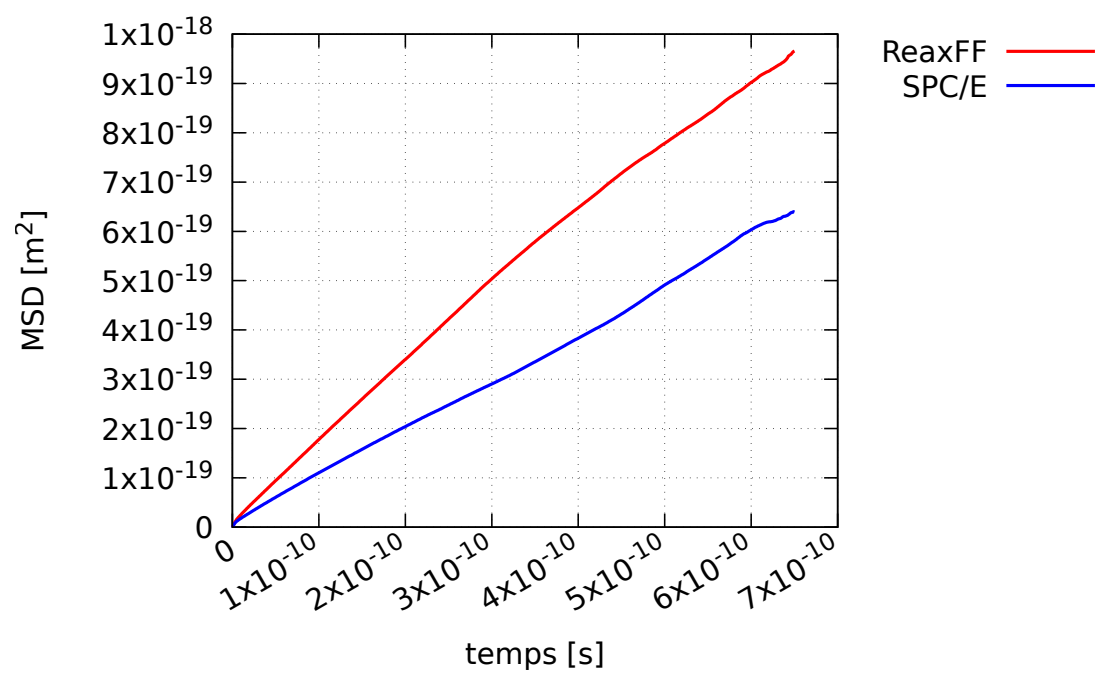


FIGURE 3.5 – Comparaison des *Mean Squared Displacements* : les coefficients de diffusion sont calculés avec les pentes de ces courbes ; Pour les deux courbes on a  $R = 0.99$

### 3.2 Comportement du système

Les comportements du système ont ensuite été étudiés. Comme nous l'avons évoqué précédemment, nous souhaitons étudier la distribution des charges au sein des électrodes et les phénomènes d'adsorption des ions.

Pour ce faire, nous avons imaginé trois systèmes : un système chargé à 4.0 V, un système non chargé, et un système chargé à 4.0 V comportant un défaut sur une des électrodes. Le défaut choisi a été un atome de carbone manquant.

Pour chacun d'eux, deux simulations ont été effectuées : pour un nombre arbitraire d'ions (10 paires d'ions entre les électrodes), et pour une concentration d'1 mol.L<sup>-1</sup> (soit 2 paires d'ions entre les électrodes).

Chacune de ces simulations a suivi le déroulement de la SEC. 2.3, c'est-à-dire :

- une minimisation à 0 K
- une relaxation de 0.01 ns à 300 K et 1 atm
- une stabilisation de 0.01 ns à 300 K et 1 atm
- la simulation principale à 300 K et 1 atm pour 1 ns

Les grandeurs thermodynamiques lors des différentes étapes de simulation sont présentées aux FIG. 3.6 et 3.7. À partir de ces graphes, nous estimons que l'équilibre est atteint pour les trois systèmes à partir de 4 000 000 d'itérations soit 0.4 ns : en effet, puisque la température est contrôlée nous ne pouvons nous reposer sur sa valeur comme indication de l'équilibre ; De plus, puisque l'énergie potentielle des systèmes dépend de s'ils sont chargés ou non cette grandeur n'est pas indicative non plus ; Ainsi nous nous reposons sur la pression pour témoigner de l'équilibre du système.

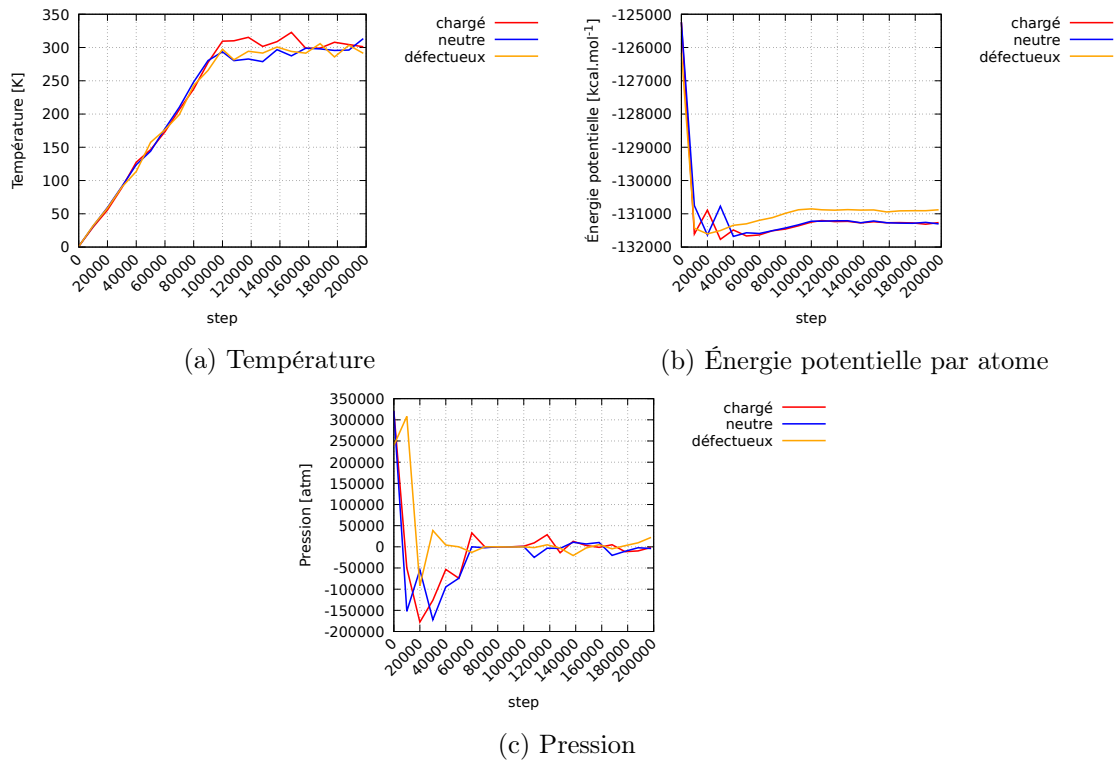


FIGURE 3.6 – Grandeurs thermodynamiques au cours de la relaxation et stabilisation

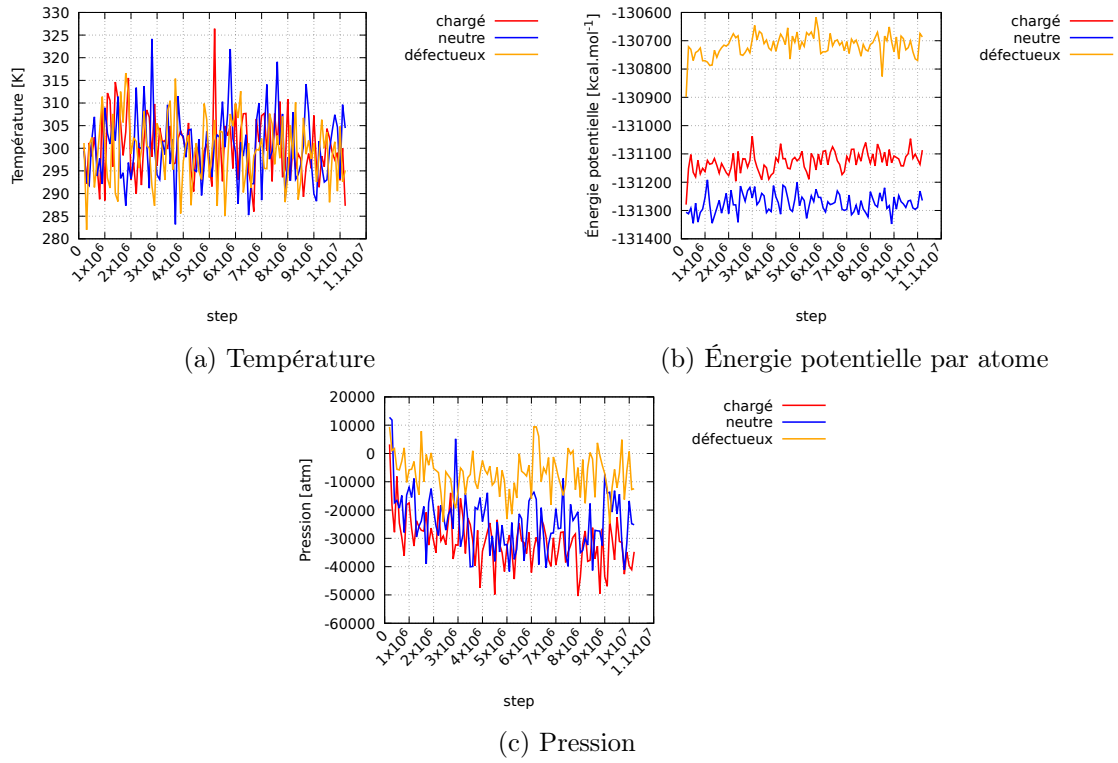


FIGURE 3.7 – Grandeurs thermodynamiques au cours de la simulation principale

### 3.2.1 Distribution des charges sur les électrodes

La distribution des charges sur les électrodes est mesurée par la moyenne des charges au sein de certains groupes d'atomes. Ceux-ci sont : les atomes de carbone composant les couches extérieures des électrodes, les atomes des couches intérieures, les atomes voisins du défaut.

La FIG. 3.8 présente les différents graphes obtenus pour cette mesure pour les différents systèmes, les FIG. 3.9 et 3.10 présentent des comparaisons entre les systèmes, et le TAB. 3.4 résume les moyennes des charges suivant le groupe d'atomes de carbone.



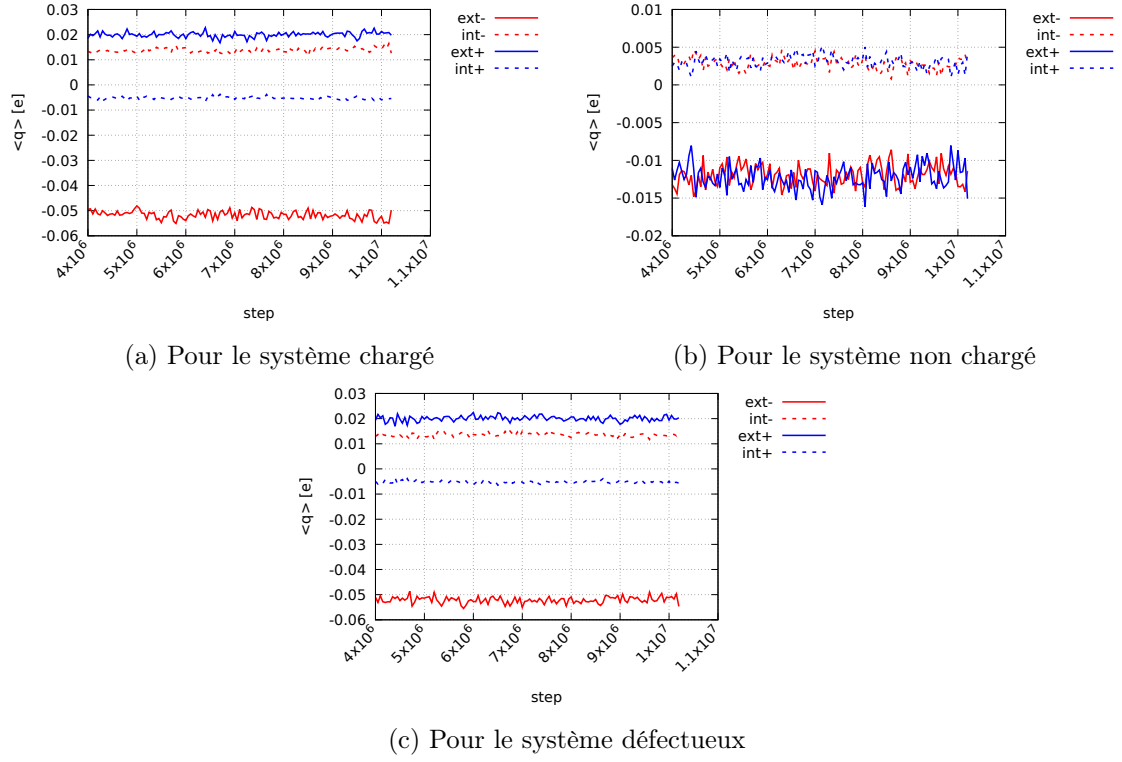


FIGURE 3.8 – Distribution des charges par groupes d'atomes. Les groupes d'atomes communs sont les carbones des couches intérieures et extérieures des deux électrodes ; Et pour le système défectueux il y a les atomes voisins du défaut

Système	Électrode	Couches	Moyenne des charges [e]
chargé	négative	toutes	-0.0299
		intérieures	0.0138
		extérieures	-0.0517
	positive	toutes	0.0116
		intérieures	-0.0052
		extérieures	0.0200
neutre	négative	toutes	-0.0070
		intérieures	0.0031
		extérieures	-0.0121
	positive	toutes	-0.0071
		intérieures	0.0028
		extérieures	-0.0119
défectueux	négative	toutes	-0.0300
		intérieures	0.0135
		extérieures	-0.0519
	positive	toutes	0.0116
		intérieures	-0.0052
		extérieures	0.0200

TABLE 3.4 – Tableau récapitulatif des moyennes des charges en fonction du groupe de carbone

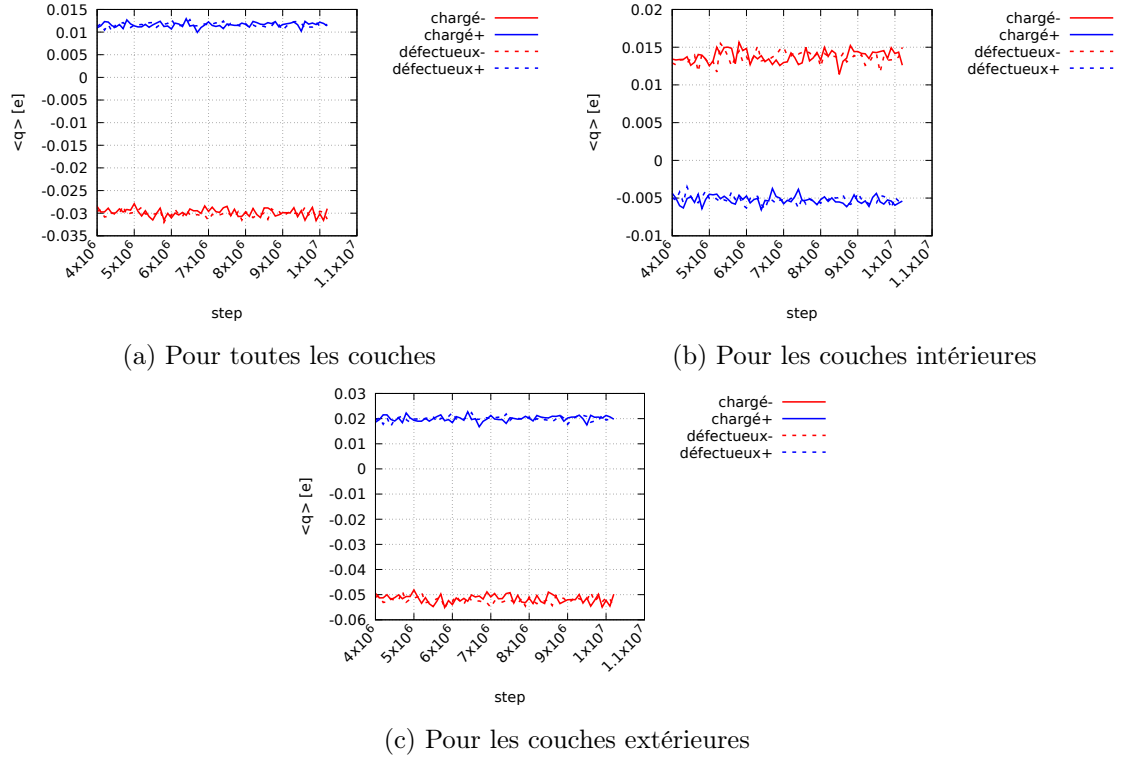


FIGURE 3.9 – Comparaison des charges entre le système chargé et le système défectueux

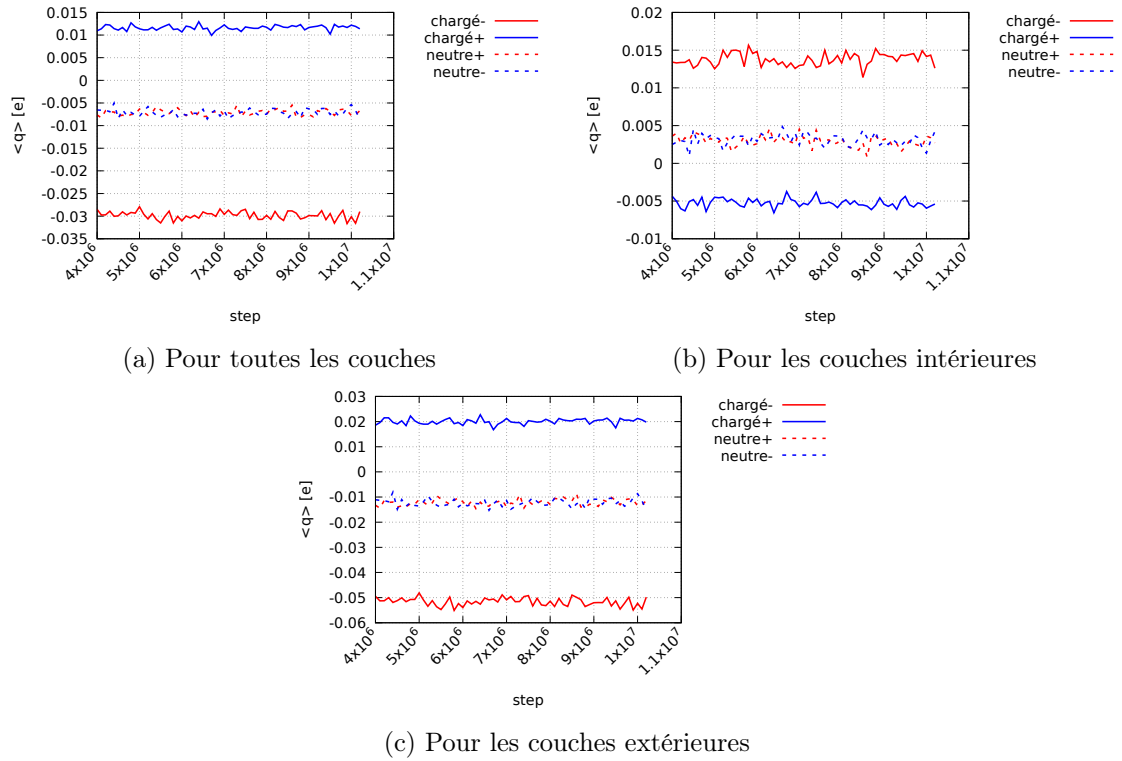


FIGURE 3.10 – Comparaison des charges entre le système chargé et le système non chargé

## Observations

Pour les systèmes chargés (FIG. 3.8a et 3.8c, et TAB. 3.4), il semble que les charges des électrodes soient situées plutôt sur leurs couches extérieures : pour l'électrode négative les couches extérieures sont chargées négativement, tandis que pour l'électrode positive elles sont chargées positivement.

Pour le système neutre (FIG. 3.8b, et TAB. 3.4), nous pouvons voir un décalage de charges entre les couches : les couches extérieures sont chargées négativement tandis que les couches intérieures sont chargées positivement, de plus les couches extérieures sont plus chargées que les couches intérieures. Mais malgré ces décalages, les moyennes des charges sont quasiment les mêmes pour les deux électrodes et leurs couches respectives.

En comparant les systèmes chargés (FIG. 3.9, et TAB. 3.4), nous voyons que les charges des deux systèmes sont quasiment les mêmes pour les deux électrodes et leurs couches séparément.

En comparant les systèmes chargés au système non chargé (FIG. 3.10, et TAB. 3.4), nous pouvons voir que pour les systèmes chargés l'écart de charges entre les couches intérieures et extérieures est plus grand pour l'électrode négative que pour l'électrode positive (125 à 135 %) par rapport aux valeurs du système non chargé.

## Interprétations

La différence de charges entre les couches extérieures et intérieures peut avoir deux raisons :

- La polarisation du système a pour conséquence d'attirer les charges d'une électrode vers l'autre ; Puisque le système est périodique selon la direction orthogonale aux surfaces des électrodes (selon la direction  $[Oz]$ ), les charges d'une électrode sont attirées vers l'électrode opposée et son image périodique, c'est-à-dire vers les couches extérieures
- Au commencement de l'analyse des données (à partir de 0.4 ns), la double couche électrochimique (*EDL*) est déjà formée et les charges de chaque électrode sont concentrées à leurs interfaces avec l'électrolyte

Quant au décalage de charges entre les couches du système non chargé, puisqu'il n'existe pas de différence de potentiel entre les électrodes il est possible que ce phénomène ne soit qu'une conséquence de l'interface entre l'électrode et l'électrolyte.

L'absence de différences notables entre les charges des systèmes chargés nous laisse penser que la présence du défaut n'influence pas la charge du système dans sa globalité.

Pour les écarts de charges entre les couches intérieures et extérieures du système chargé par rapport aux valeurs du système neutre, il n'y a pas de raison apparente. Cependant, le fait que pour les trois groupes d'atomes (couches intérieures, extérieures, et intégralité de l'électrode) il y ait un rapport d'environ  $1.25 \sim 1.35$  nous laisse penser qu'il existe une raison sous-jacente et non évidente.

### 3.2.2 Adsorption et déplacements des ions

L'adsorption des ions est mesurée par deux grandeurs : la densité numérique d'ions dans l'électrolyte, et la fonction de distribution radiale entre les ions et les carbones des électrodes.

Les FIG. 3.11 et 3.12 présentent la densité numérique d'ions dans l'électrolyte en fonction de la direction  $[Oz]$  (correspondant à la direction orthogonale aux surfaces des électrodes) au début de l'analyse (à 0.4 ns) et à la fin (à 1.0 ns) pour les systèmes chargés et le système neutre.

Les FIG. 3.14 et 3.13, elles montrent les *RDFs* des ions sodium et hydroxyde de l'électrolyte par rapport aux carbones des couches extérieures des deux électrodes des trois systèmes. Et la FIG. 3.15 compare la *RDF* des ions sodium et des carbones voisins du défaut du système défectueux à d'autres carbones.

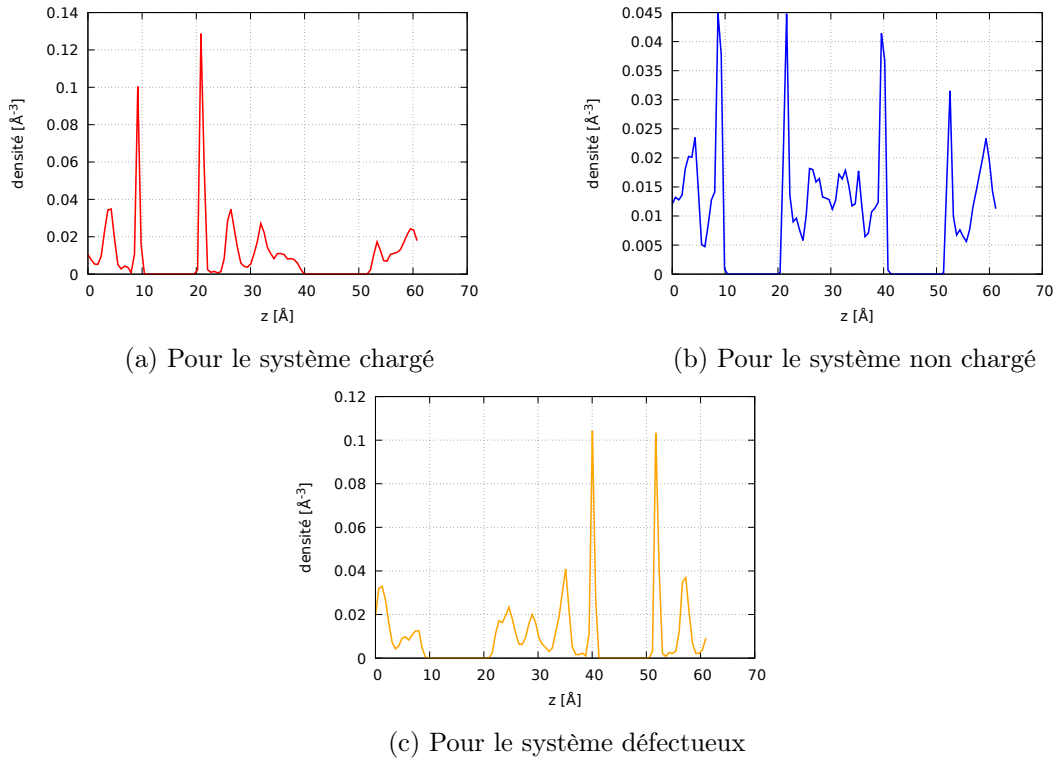


FIGURE 3.11 – Densités numériques moyennes d'ions sodium dans l'électrolyte

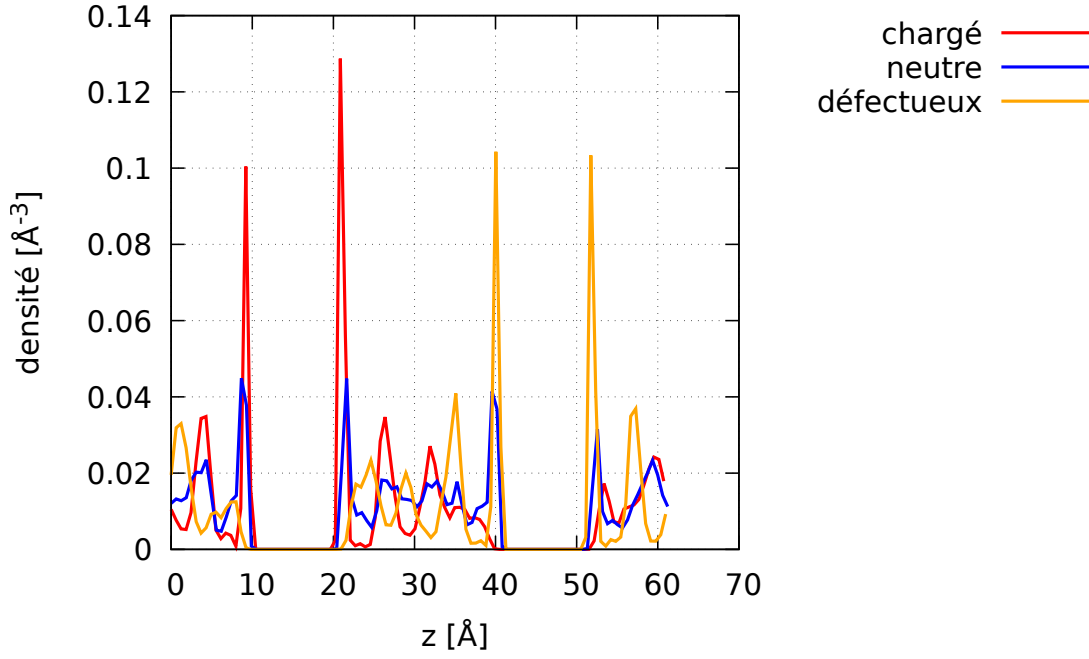
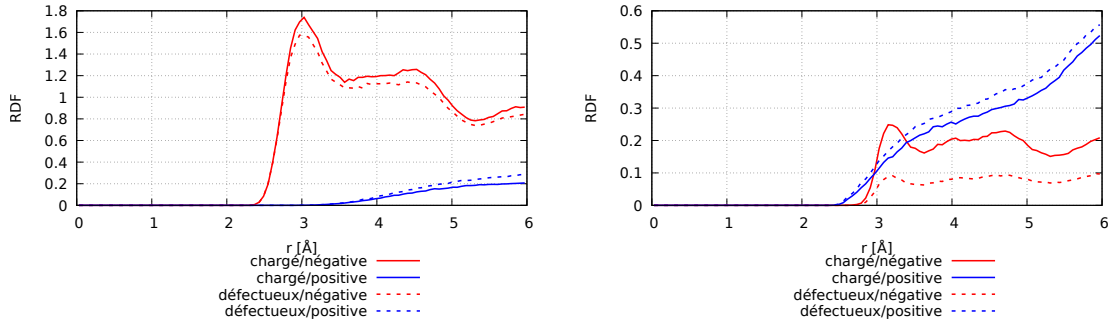
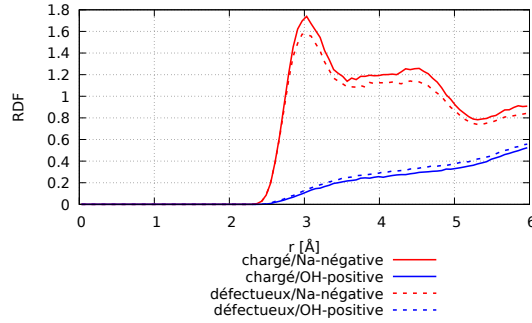


FIGURE 3.12 – Comparaisons des densités numériques moyennes. Le système défectueux a ses électrodes échangées (la positive à la place de la négative) par rapport au système chargé.



(a) Pour les ions sodium

(b) Pour les ions hydroxyde



(c) Pour tous les ions, par rapport à leurs électrodes respectives

FIGURE 3.13 – Comparaison des *RDF*s des ions par rapport aux carbones des électrodes entre le système chargé et le système défectueux

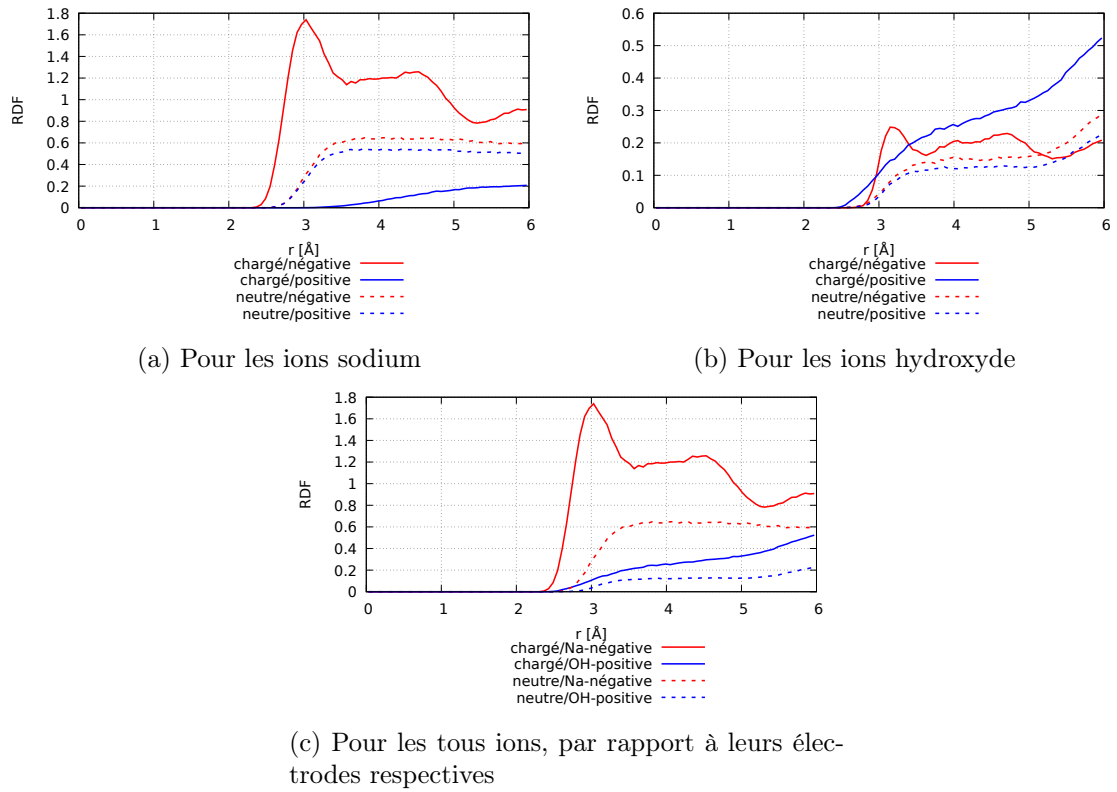


FIGURE 3.14 – Comparaison des  $RDF$ s des ions par rapport aux carbones des électrodes entre le système chargé et le système neutre

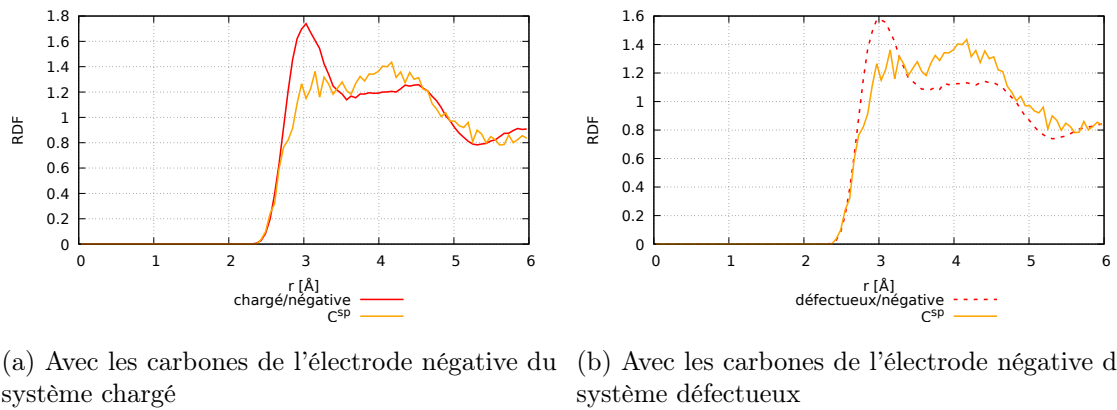


FIGURE 3.15 – Comparaison de la  $RDF$  des ions sodium et des voisins du défaut

## Observations

Pour les densités numériques moyennes des ions sodium selon l'axe  $[Oz]$  (FIG. 3.11), nous pouvons dire que pour les systèmes chargés les ions sodium se regroupent près l'électrode négative (avec des pics de densité jusqu'à 4 fois plus grands qu'ailleurs dans l'électrolyte) ; Et pour le système neutre nous voyons des pics de densité moins important près des deux électrodes (environ 2 fois la valeur de la densité ailleurs dans l'électrolyte).

En observant attentivement, nous pouvons décerner un pattern pour les trois courbes : un pic intense près d'une des électrodes, puis une baisse de densité suivie de plusieurs pics à moyenne voire basse intensité.

En comparant les densités numériques des systèmes (FIG. 3.12), il est clair que les pics près des électrodes sont 2 à 3 fois plus intenses pour les systèmes chargés que pour le système non chargé.

En examinant les *RDFs*, nous pouvons observer que :

- la *RDF* d'un ion est plus élevée et structurée lorsque prise par rapport aux carbones de l'électrode qui l'attire
- les *RDFs* des systèmes chargés sont légèrement décalées mais dessinent les mêmes formes (FIG. 3.13)
- les *RDFs* du système neutre sont plus uniformes que celles des systèmes chargés (FIG. 3.14)
- pour tous les systèmes, les *RDFs* des ions sodium sont globalement plus élevées et possèdent des pics plus prononcés que les *RDFs* des ions hydroxyde
- la *RDF* du sodium par rapport aux voisins du défaut est très similaire aux *RDFs* par rapport aux autres carbones (FIG. 3.15)

## Interprétations

Les différences de densités numériques entre les systèmes chargés et le système neutre semblent intuitives : les ions sodium sont plus dispersés pour le système neutre que pour le système chargé, à cause de l'application de la différence de potentiel, et les pics de densité près de l'électrode négative sont plus importants pour les systèmes chargés à cause de la différence de potentiel appliquée.

Puisque les densités numériques des trois systèmes montrent un même pattern, il est très probable que ce ne soit pas un hasard : nous pouvons penser qu'une couche d'ions est fortement attirée par l'électrode, et le reste des ions en excès reste dans une couche plus éloignée, dite de *diffusion*.

À cause de leur charge négative, même en l'absence de polarisation (TAB. 3.4), les deux électrodes du système neutre attirent les ions sodium de l'électrolyte.

Les *RDFs* nous permettent d'étayer ces réflexions :

- puisque les ions sont attirés par leur électrode opposée, la *RDF* correspondante sera plus intense. Avec le pattern de densité décrit précédemment, il est également normal d'observer des pics pour les *RDFs*
- à l'inverse pour le système non chargé, les *RDFs* seront plus uniformes et moins intenses

Malgré cela, la différence des *RDFs* des ions hydroxyde par rapport aux ions sodium n'est pas simple à interpréter : elle peut venir d'un problème d'implémentation ou d'un phénomène physique.

En effet, puisque le potentiel que nous utilisons est réactif, les atomes n'appartiennent pas

à des molécules prédéfinies et ils peuvent alors se lier et se séparer les uns des autres. Cela rend alors le travail de sélection des ions plus difficile. Pour cette étude, nous avons choisi de faire simplement : à chaque image de la trajectoire de simulation, nous avons sélectionné tous les atomes d'oxygène et d'hydrogène, calculé les liaisons pouvant exister entre eux, et sélectionné seulement les atomes d'oxygène possédant moins de deux liaisons. Malgré qu'une bonne partie devrait être de *vrais* ions hydroxyde, les atomes sélectionnés sont plus nombreux que le nombre initial d'ions de l'électrolyte pouvant ainsi causer des erreurs de calculs.

S'il n'y avait pas d'erreur, alors il est probable que cette différence soit causée par les réactions entre les ions hydroxyde et les molécules d'eau, perturbant la distribution des ions autour des électrodes.

Dans tous les cas, nous ne pouvons pas affirmer si les *RDFs* des ions hydroxydes sont différentes de celles des ions sodium à cause de la charge différente des électrode (TAB. 3.4) ou à cause de la nature des ions.

Enfin, la comparaison des *RDFs* du sodium par rapport aux voisins du défaut et des carbones des électrodes négatives des systèmes chargés ne montre pas de grande différence. Cela pourrait vouloir dire qu'un tel défaut ou un défaut seul ne permette pas de voir une grande différence ; Cette différence pourrait surgir avec un système de plus grande taille, ou pour des simulations plus longues avec de plus grandes statistiques.

### 3.3 Discussion

Les résultats obtenus pourraient être améliorés pour une prochaine étude en :

- équilibrant la simulation principale *avant* d'appliquer la différence de potentiel afin de pouvoir observer sur un même système la formation de l'*EDL*, les variations de charges des électrodes (lorsque le voltage se met en place), et pouvoir calculer deux densités numériques moyennes d'ions différentes [avant et après la mise en place de la différence de potentiel]
- augmentant la taille du système, de manière à obtenir plus de statistiques
- complexifiant progressivement le système, par exemple en créant un pore artificiel dans l'électrode, ou encore en créant un tunnel dans l'électrode pour simuler un réseau de pore, dans le but de voir l'influence d'une telle modification sur le système
- remplaçant les ions hydroxydes initiaux par d'autres anions, comme par exemple les ions chlore, afin de les tracer plus facilement dans l'électrolyte et de déterminer si les différences que nous avons observé provenaient de la nature des ions utilisés ou du système lui-même



## 4 Conclusion

Pour cette étude, nous avons fait le choix de prendre un système modèle simple, afin de comprendre les fondements des mécanismes animant les électrodes capacitives. Nous avons voulu étudier la distribution des charges au sein des électrodes et l'adsorption des ions à la surface des électrodes, pour un tel système.

Ce travail nous a apporté certaines réponses :

- La distribution des charges au sein des électrodes capacitives n'est jamais uniforme, même lorsqu'aucune polarisation n'est mise en place
- Les charges d'une électrode capacitive ont tendance à se placer sur ses couches extérieures, et les couches intérieures sont même de charge opposée
- Une structure est en place dans l'électrolyte, et celle-ci est amplifiée lorsque l'on applique une différence de potentiel entre les électrodes

ainsi que de nouvelles questions :

- D'où proviennent les différences entre le comportement des ions sodium et hydroxyde ?
- Est-ce que la présence d'un défaut structural impacte le système de manière significative ?
- Dans quelle mesure le système se retrouve fortement impacté par les défauts qu'il possède ?

Et il mérite d'être poursuivi, car il reste encore des pistes à explorer, comme le remplacement des anions, l'agrandissement du système, l'ajout de défaut de types différents (ajout d'atome sur la surface, ajout d'un pore tout entier voire d'une cavité dans l'électrode), ou encore l'ajout de défauts supplémentaires.

## A Construction des configurations initiales avec *Packmol*

Nous préparons les systèmes avec un outil libre nommé *Packmol*. Il permet de dupliquer, d'ajouter et d'agencer des molécules pour des systèmes relativement complexes. Pour un système composé uniquement de molécules d'eau des solutions 100 % *LAMMPS* existent mais il est beaucoup plus simple et rapide d'utiliser *Packmol*.

Pour montrer notre utilisation de cet outil, nous présentons un exemple pour la préparation d'un système composé uniquement de molécules d'eau.

Soit une boîte de simulation cubique de côté :  $X = Y = Z = 20.0 \text{ \AA}$ . En prenant  $\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 1000 \text{ kg.m}^{-3}$ ,  $V = 8.0 \times 10^{-27} \text{ m}^3$ ,  $\mathcal{N}_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ , et  $M_{\text{H}_2\text{O}} = 1.801 \times 10^{-2} \text{ kg.mol}^{-1}$ , nous trouvons le nombre de molécules d'eau à répartir dans la boîte de simulation :  $N \approx 267$ .

Pour des molécules d'eau, nous prendrons une tolérance de `tol = 2.5 \AA` pour s'assurer que les molécules d'eau ne se chevauchent pas. Et pour anticiper l'application des conditions aux limites périodiques, nous réduisons la région où répartir les molécules à :  $X^m = Y^m = Z^m = 1.25 \text{ \AA}$  et  $X^M = Y^M = Z^M = 18.75 \text{ \AA}$ , pour qu'elles ne se chevauchent pas même à travers les conditions aux limites périodiques.

Une fois toutes ces informations calculées nous pouvons écrire le script qui sera donné à *Packmol* :

```
tolerance 2.5
output output.xyz
filetype xyz
structure water.xyz
5     number 267
      inside box 1.25 1.25 1.25 18.75 18.75 18.75
end structure
```

Listing A.1 – Répartition des molécules d'eau

où `water.xyz` est un fichier comprenant les positions des atomes composant une molécule d'eau.

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

### B.1 Détermination des listes de molécules et de liaisons

Pour effectuer des simulations de systèmes tels que le précédent, il est nécessaire de fournir un fichier de données à LAMMPS. Celui-ci doit se présenter sous un format spécifique et contenir les informations du système (manuel utilisateur de LAMMPS).

Il est donc nécessaire de pré-traiter les données fournies par le fichier XYZ produit par PACKMOL pour les formater et les soumettre à LAMMPS.

#### B.1.1 Format du fichier de données LAMMPS

##### En-tête du fichier

L'en-tête du fichier de notre simulation doit comprendre les champs suivants :

- **atoms**, le nombre d'atomes
- **bonds**, le nombre de liaisons
- **angles**, le nombre d'angles
- **atom types**, le nombre de types d'atomes
- **bond types**, le nombre de types de liaisons
- **angle types**, le nombre de types d'angles
- **xlo xhi**, les limites de la boîte selon l'axe  $[Ox)$
- **ylo yhi**, les limites de la boîte selon l'axe  $[Oy)$
- **zlo zhi**, les limites de la boîte selon l'axe  $[Oz)$

où chaque ligne doit se présenter sous la forme

<code>value(s)</code>	<code>keyword(s)</code>
-----------------------	-------------------------

##### Corps du fichier

Le corps du fichier de notre simulation doit comprendre les sections suivantes :

- **Masses**, avec le format

<code>atom-type</code>	<code>mass</code>
------------------------	-------------------

- **Atoms**, avec le format full

<code>atom-ID</code>	<code>molecule-ID</code>	<code>atom-type</code>	<code>q</code>	<code>x</code>	<code>y</code>	<code>z</code>
----------------------	--------------------------	------------------------	----------------	----------------	----------------	----------------

- **Angles**, avec le format

<code>angle-ID</code>	<code>angle-type</code>	<code>atom1</code>	<code>atom2</code>	<code>atom3</code>
-----------------------	-------------------------	--------------------	--------------------	--------------------

- **Bonds**, avec le format

<code>bond-ID</code>	<code>bond-type</code>	<code>atom1</code>	<code>atom2</code>
----------------------	------------------------	--------------------	--------------------

#### B.1.2 Traitement des données

Pour le traitement des données, il est important de se rendre compte que les données suivantes doivent être renseignées par l'utilisateur :

- le nombre de types d'atomes
- le nombre de types de liaisons

- le nombre de types d'angles
- les limites de l'espace
- les correspondances types d'atomes-masses
- les correspondances types d'atomes-charges

Et les données restantes doivent être déterminées par un script :

- le nombre d'atomes
- le nombre de liaisons
- le nombre d'angles
- les positions des atomes
- les atomes mis en jeu pour les liaisons
- les atomes mis en jeu pour les angles

Enfin, le diagramme de la FIG. B.1 nous permet de dire qu'il faudra déterminer les données du corps du fichier avant de déterminer les données de l'en-tête.

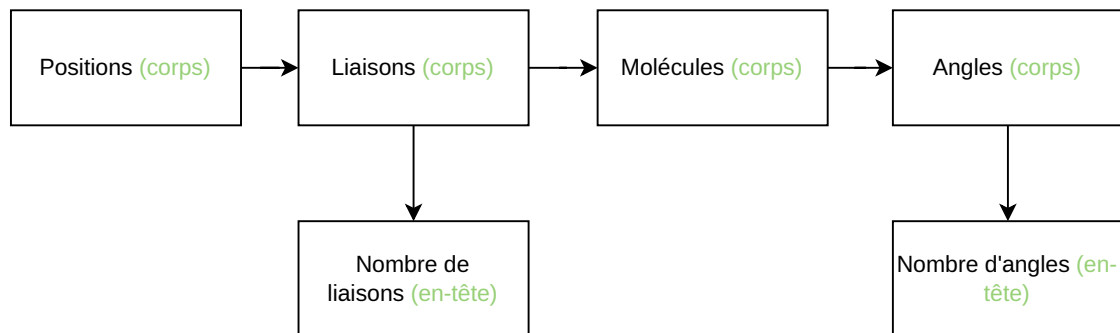


FIGURE B.1 – Détermination des éléments du fichier de données

### Détermination des liaisons

Pour déterminer les liaisons entre les atomes du système nous nous basons sur les distances inter-atomiques. Ceci nous permet de concevoir le diagramme de la FIG. B.2 et l'ALG. 1.

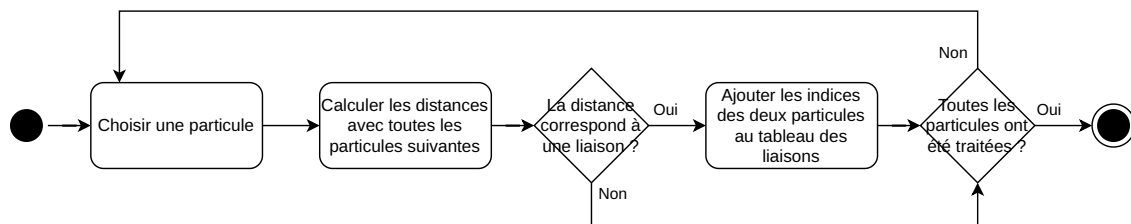


FIGURE B.2 – Détermination des liaisons

### Détermination des molécules

Pour déterminer les molécules, nous nous basons sur les liaisons en partant du principe qu'une molécule est un ensemble d'atomes liés entre eux au moins deux à deux.

Par exemple avec un tableau de liaisons  $L = [[[1, 2], [2, 3]]]$ , on veut avoir le résultat  $M = [[1, 2, 3]]$  de sorte à ce que l'entrée  $M_0$  corresponde à la première molécule, mettant en jeu les atomes numérotés 1, 2 et 3.

Nous pouvons alors concevoir le diagramme de la FIG. B.3 et l'ALG. 2.

### Détermination des angles

Pour déterminer les angles nous nous basons sur les molécules. Nous pouvons concevoir le

---

**Algorithme 1 : Détermination des liaisons**

---

**Données :**  $N_{\text{part}}$  le nombre de particules,  $\mathbf{r}$  les positions des particules,  $N_{\text{tliaisons}}$  le nombre de types de liaisons,  $\mathbf{t}$  les seuils des liaisons

**Sorties :**  $L$  le tableau des indices des paires de particules liées

```
1 début
2   pour i de 0 à  $N_{\text{part}}$  faire
3     pour j de i + 1 à  $N_{\text{part}}$  faire
4        $r_{ij} \leftarrow |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ 
5       pour k de 0 à  $N_{\text{tliaisons}}$  faire
6         si  $t_k \leq r_{ij} \leq t_{k+1}$  alors
7           ajouter( $L_k, [i, j]$ )
8         fin si
9       fin pour
10    fin pour
11  fin pour
12  retourner  $L$ 
13 fin
```

---

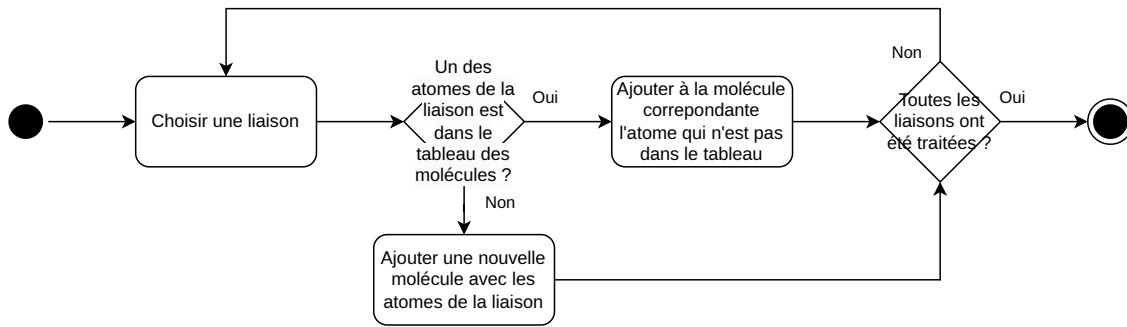


FIGURE B.3 – Détermination des molécules

diagramme de la FIG. B.4, cependant une méthode alternative adaptée pour un système à un type d'angle fonctionne et a été implémentée directement.

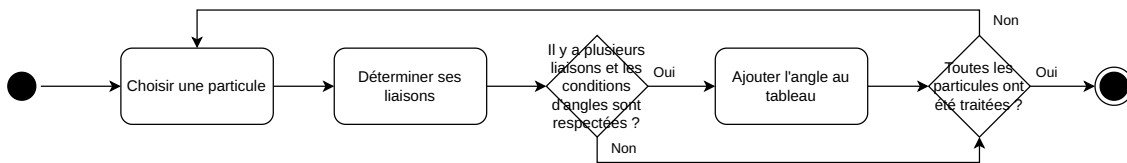


FIGURE B.4 – Détermination des angles

### Implémentation

Ces algorithmes ont pu être implémentés pour construire un script permettant, à partir d'un fichier d'entrée et du fichier de configuration au format XYZ, d'écrire un fichier de données LAMMPS automatiquement.

Le fichier d'entrée doit contenir les informations sur le système à simuler. Un exemple est présenté par le LIST. B.1.

```
# input.txt
```

---

**Algorithme 2 : Détermination des molécules**

---

**Données :** L le tableau des indices des paires de particules liées

**Sorties :** M le tableau des indices des atomes appartenant aux mêmes molécules

---

```
1 début
2   L' ← concatener(L, axe = 0)
3   pour i de 0 à nombre(L') faire
4     ajoute ← faux
5     pour chaque atome de L' faire
6       pour chaque molecule de M faire
7         si atome ∈ molecule alors
8           retirer(L', atome)
9           ajouter(molecule, L')
10          ajoute ← vrai
11          stopper
12        fin si
13      fin pour chaque
14      si ajoute alors
15        stopper
16      fin si
17    fin pour chaque
18    si non ajoute alors
19      ajouter(M, L')
20    fin si
21  fin pour
22  retourner M
23 fin
```

---

```
configuration_file: init.xyz
output_file: data.lammps
atom_types: 0 H
5   masses: 15.9994 1.008
   charges: -0.8476 0.4238
bond_types: 1
   thresholds: 0.90 1.00
angle_types: 1
10 space_boundaries: 0.0 0.0 0.0 6.0 6.0 6.0
```

Listing B.1 – Fichier d'entrée pour la conversion

Et le résultat est présenté par un fichier tel que présenté par le LIST. B.2.

```
# data.lammps
LAMMPS Description

801 atoms
5 534 bonds
267 angles

Masses
```

```

10  1 15.9994 # O
    2 1.008 # H
    ...

    Atoms
15
    1 1 2 0.4238 4.978146 3.160309 2.519717
    2 1 1 -0.8476 5.220404 2.390845 1.990387
    ...

    Bonds
20
    1 1 1 2
    2 1 2 3
    ...

    Angles
25
    1 1 1 2 3
    2 1 4 5 6
30  ...

```

Listing B.2 – Fichier de sortie de la conversion

## C Traitement des données de simulation

Le traitement des données a été fait avec des programme en C. Les modules de traitement de données sont disponibles sur Github.



## 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> déc. 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 (août 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).