

Construction de configurations initiales

Heiarii Lou Chao

11 février 2023

1 Introduction

Nous voulons construire une configuration initiale d'une structure constituée de deux plaques (ou couches) de graphite séparées l'une de l'autre par de l'eau.

Pour cela, nous utilisons les outils : VESTA et PACKMOL, respectivement pour la visualisation et la construction des molécules et pour l'optimisation de leur répartition.

2 Présentation de la structure

La structure est représentée à la FIG. 1, avec les couches de graphite en gris et l'eau en bleu.

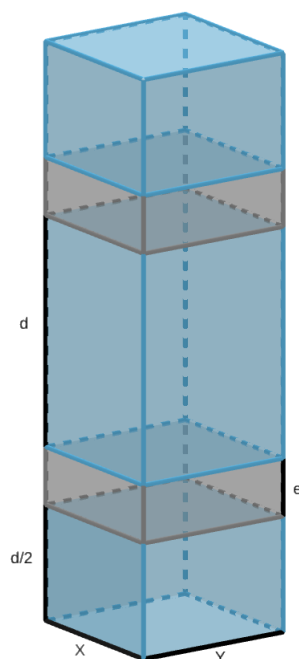


FIGURE 1 – Structure à construire

3 Déroulement de la construction

Le déroulement des étapes pour la construction des structures cristallines est présenté à la FIG. 2.

Les données sur les structures des molécules ont été obtenues grâce à la Crystallography Open Database (COD), celles-ci sont présentées à la FIG. 3.

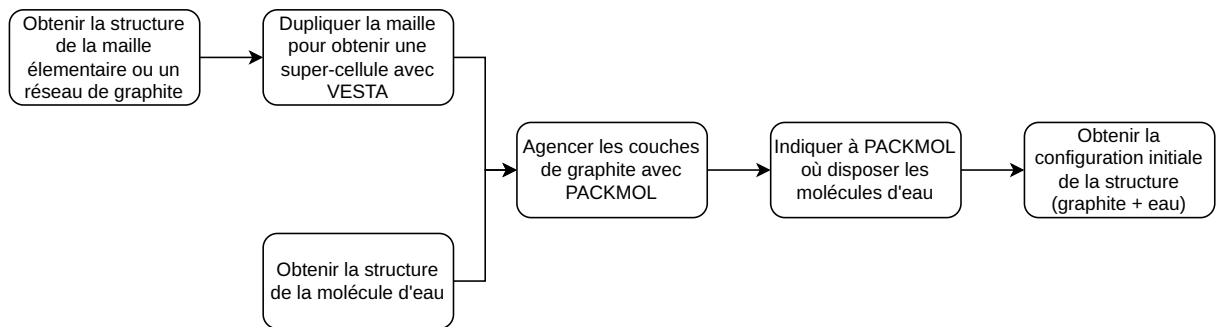
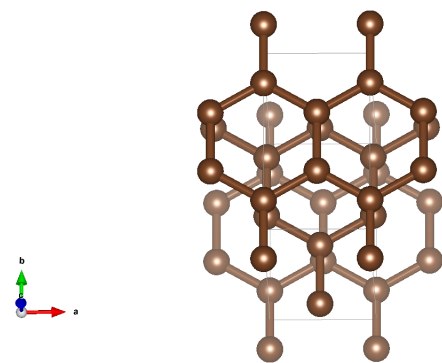


FIGURE 2 – Étapes de la construction des configurations initiales



(a) Réseau de graphite



(b) Molécule d'eau

FIGURE 3 – Structures des molécules provenant de la COD

3.1 Construction de la super-cellule

3.1.1 Taille de la super-cellule

Nous avons obtenu un réseau de graphite, et non la maille élémentaire, celui-ci est dupliqué quatre fois dans les directions $[Ox)$ et $[Oy)$ pour construire une couche/plaque de graphite, ainsi nous avons :

$$\begin{aligned}X &= 4 \times a \\Y &= 4 \times b \\e &= c\end{aligned}$$

où a , b et c sont la longueur, la largeur et la hauteur du réseau.

3.1.2 Conditions aux limites périodiques

Pour que les atomes situés aux bords ne se chevauchent pas lorsque l'on appliquera les conditions aux limites, il est nécessaire de :

- supprimer une option : `Edit > Bonds > Boundary mode > Do not search atoms beyond the boundary`
- définir l'amplitude des coordonnées fractionnaires (pour la duplication) non entières, dans notre cas on veut dupliquer le réseau initial 4 fois, alors met : `Objects > Boundary > Ranges of fractional coordinates > x(max)= 3.99, y(max)= 3.99`

3.2 Agencement des couches de graphite

Nous indiquons à PACKMOL de disposer les couches de graphite de la manière suivante :

- la couche inférieure a son centre fixé en $(\frac{X}{2}, \frac{Y}{2}, \frac{d}{2} + \frac{e}{2})$
- la couche supérieure a son centre fixé en $(\frac{X}{2}, \frac{Y}{2}, \frac{3 \times d}{2} + \frac{3 \times e}{2})$

3.3 Disposition des molécules d'eau

Pour disposer les molécules d'eau, l'outil a besoin – en plus de la structure de la molécule d'eau – de la distance minimale entre les molécules (la tolérance, notée tol), du nombre de molécules et des limites des régions où placer les molécules.

3.3.1 Distance entre les molécules

La distance minimale entre les molécules est obtenue en étudiant la fonction de corrélation de paires de l'eau à l'état liquide, présentée à la FIG. 4.

Nous pouvons en déduire l'agencement des molécules d'eau du liquide :

- Le premier pic de g_{OH} correspond à la distance des liaisons O–H d'une molécule d'eau
- Le second pic de g_{OH} correspond à la distance des liaisons hydrogène H–O
- Le troisième pic de g_{OH} correspond à la distance entre un atome d'O d'une molécule à un atome d'H d'une autre molécule d'eau
- Le premier pic de g_{HH} correspond à la distance entre deux atomes d'H d'une même molécule
- Le premier pic de g_{OO} correspond à la distance entre deux atomes d'O de deux molécules

Les pics pertinents pour notre problème sont : le second pic de g_{OH} et le premier pic de g_{OO} car ils caractérisent des distances entre les molécules d'eau.

Finalement, nous choisissons une tolérance de 1.5 Å correspondant au début du second pic de g_{OH} pour deux raisons :

- cela permet à PACKMOL de converger plus facilement
- on obtient un système réaliste puisque des liaisons hydrogène sont permises

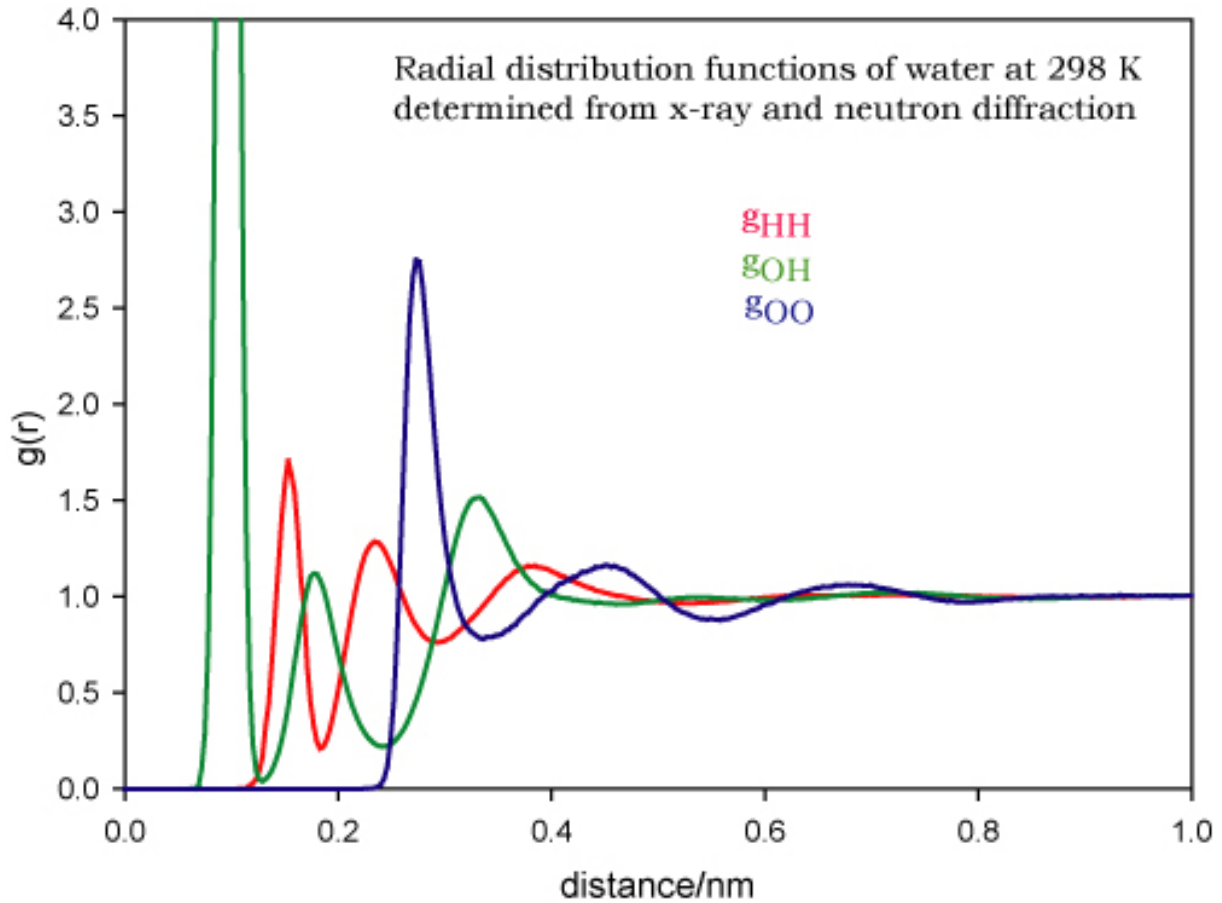


FIGURE 4 – Fonctions de corrélation de paires de l’eau (<http://rkt.chem.ox.ac.uk/lectures/liqsolns/liquids.html>)

3.3.2 Nombre de molécules

Nous pouvons calculer le nombre de molécules d’eau avec la formule suivante :

$$N = \frac{\rho V \mathcal{N}_A}{M}$$

avec ρ la masse volumique, V le volume, \mathcal{N}_A le nombre d’Avogadro et M la masse molaire.

Nous prenons $\rho_{H_2O} = 1.000 \times 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$, $\mathcal{N}_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ et $M_{H_2O} = 1.801 \times 10^{-2} \text{ kg.mol}^{-1}$.

Alors, avec les dimensions du réseau initial,

$$\begin{cases} a = 2.456 \times 10^{-10} \text{ m} \\ b = 4.254 \times 10^{-10} \text{ m} \\ c = 6.696 \times 10^{-10} \text{ m} \end{cases}$$

et en prenant $d = 20.00 \times 10^{-10} \text{ m}$, les volumes sont :

$$\begin{aligned} V_1 &\approx 1672 \times 10^{-30} \text{ m}^3 \\ V_2 &\approx 3344 \times 10^{-30} \text{ m}^3 \end{aligned}$$

où V_1 est le volume des régions inférieure et supérieure et V_2 est le volume de la région centrale.

Finalement, les nombres de molécules d'eau à placer sont :

$$\begin{array}{l} N_1 \approx 56 \\ N_2 \approx 112 \end{array}$$

3.3.3 Limites des régions et conditions aux limites périodiques

Pour que des molécules d'eau ne se chevauchent pas une fois que nous appliquerons les conditions aux limites périodiques, il est conseillé (manuel de PACKMOL) de réduire la taille de la boîte : en minimisant l'énergie, les molécules d'eau se répartiront dans l'espace dont elle disposeront. Nous réduisons les dimensions de la boîte (aux extrémités, dans les trois directions de l'espace) de la moitié de la tolérance, c'est-à-dire de 0.750 \AA .

Les trois régions de l'espace où doivent être disposées les molécules d'eau sont alors données par :

- une boîte délimitée par $(\frac{tol}{2}, \frac{tol}{2}, \frac{tol}{2})$ et $(X - \frac{tol}{2}, Y - \frac{tol}{2}, \frac{d}{2})$
- une autre délimitée par $(\frac{tol}{2}, \frac{tol}{2}, \frac{d}{2} + e)$ et $(X - \frac{tol}{2}, Y - \frac{tol}{2}, \frac{3 \times d}{2} + e)$
- une dernière délimitée par $(\frac{tol}{2}, \frac{tol}{2}, \frac{3 \times d}{2} + 2 \times e)$ et $(X - \frac{tol}{2}, Y - \frac{tol}{2}, 2 \times d + 2 \times e - \frac{tol}{2})$

4 Configuration initiale obtenue

Nous obtenons la configuration initiale de la FIG. 5.

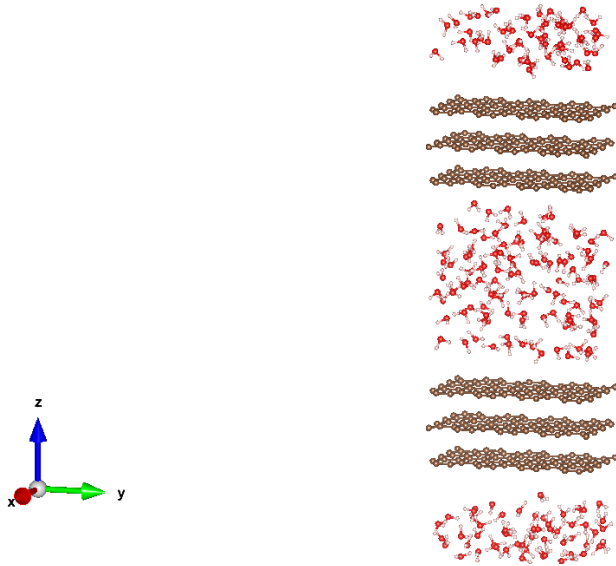


FIGURE 5 – La configuration initiale obtenue de la structure (graphite + eau)