

Méthodes de modélisation de la molécule d'eau

Heiarii Lou Chao

13 juillet 2023

Table des matières

1	Principes et fonctionnements	2
1.1	Extended Simple Point Charge	2
1.2	ReaxFF	2
2	Mise en place des simulations	3
2.1	Déroulement des simulations	3
2.2	SPC/E	3
2.3	ReaxFF	3
3	Résultats obtenus	4

Introduction

Afin de réaliser des simulations de systèmes complexes (graphène + eau), nous étudions plusieurs approches pour modéliser la molécules d'eau :

- le modèle Extended Simple Point Charge (SPC/E) de la molécule d'eau
- un potentiel réactif, en l'occurrence ReaxFF (pour *Reactive Force Field*)

Nous voyons d'abord les principes et fonctionnement de ces méthodes, nous mettons en place des simulations d'un même système avec ces deux approches, et finalement nous comparons leurs résultats.

1 Principes et fonctionnements

1.1 Extended Simple Point Charge

Le modèle SPC/E est une extension du Simple Point Charge (SPC).

L'objectif initial du SPC était de modéliser la molécule d'eau simplement, d'obtenir un modèle fidèle pour l'eau liquide et que celui-ci soit extensible pour des systèmes plus complexes [1].

Dans ce formalisme, la molécule d'eau est (FIG. 1) :

- rigide : les distances O-H et les angles des liaisons varient autour de valeurs d'équilibre, respectivement 0.1 nm et 109.47°. La nature de ces oscillations est au choix de l'utilisateur (ex : harmoniques, gaussiennes, etc.)
- composée de trois points chargés positionnés sur les masses atomiques : q pour les hydrogènes et $-2q$ pour l'oxygène, avec $q = 0.41e$

Les interactions intermoléculaires sont régies par un potentiel de Lennard-Jones 6-12 de paramètres $A = 0.371\,22\text{ nm}(\text{kJ/mol})^{1/6}$ et $B = 0.3428\text{ nm}(\text{kJ/mol})^{1/12}$, tels que :

$$E_{LJ} = -\left(\frac{A}{r}\right)^6 + \left(\frac{B}{r}\right)^{12}$$

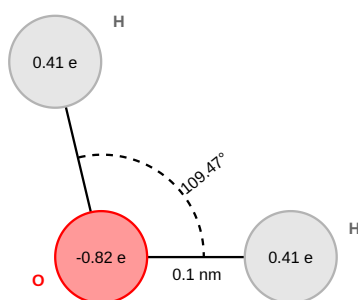


FIGURE 1 – Structure de la molécule d'eau selon le SPC (tiré de [1])

Ce modèle a été étendu avec le SPC/E pour prendre en compte la polarité de la molécule d'eau [2].

1.2 ReaxFF

ReaxFF [3][4] est un potentiel utilisant les ordres de liaison pour modéliser des interactions atomiques en prenant en compte les réactions chimiques. 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 empiriques.

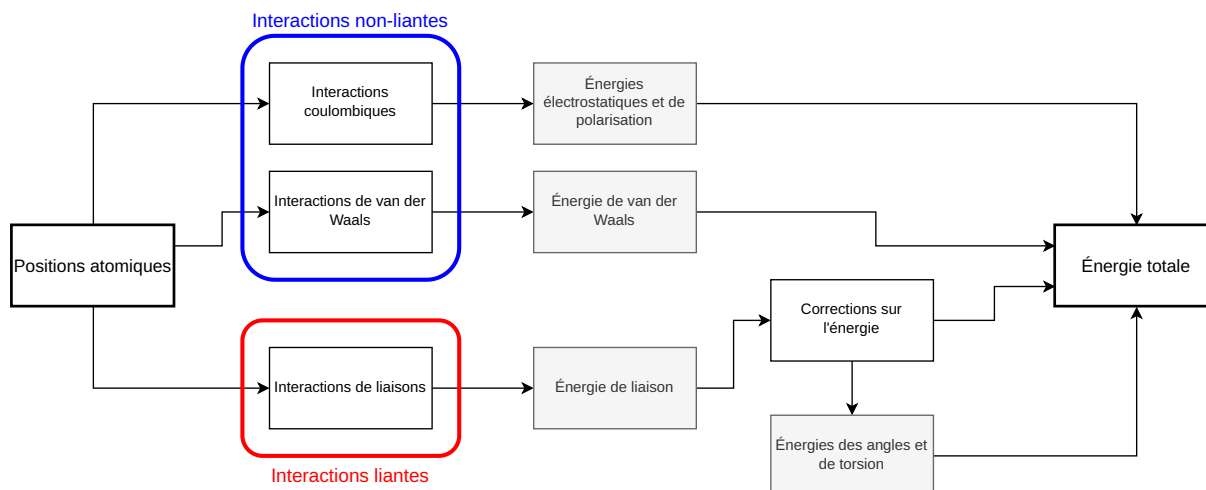


FIGURE 2 – Interactions et énergies au sein du ReaxFF (tiré de [3])

2 Mise en place des simulations

2.1 Déroulement des simulations

Pour les deux systèmes, nous adoptons le même déroulement de simulation, présenté . Celui-ci a été conçu pour éviter les éventuelles instabilités du système.

2.2 SPC/E

Pour utiliser le modèle SPC/E dans LAMMPS, il faut fournir l'intégralité des liaisons, angles et molécules initiaux, paramétrer et utiliser le potentiel de Lennard-Jones ou hybride Lennard-Jones-Coulombien, et paramétrer les potentiels pour les liaisons et angles (LIST. 1).

```

...
pair_style      hybrid lj/charmm/coul/long 9.0 10.0
bond_style      hybrid harmonic
angle_style     hybrid harmonic
5 ...
pair_coeff       1 1 lj/charmm/coul/long 0.0 0.0
pair_coeff       2 2 lj/charmm/coul/long 0.1553 3.166
bond_coeff       1 harmonic 600.0 1.0
angle_coeff      1 harmonic 75.0 109.47
10 ...
  
```

Listing 1 – Exemple de paramétrisation pour utiliser le SPC/E

2.3 ReaxFF

Pour utiliser ReaxFF dans LAMMPS, il faut fournir le fichier de paramètres ReaxFF correspondant aux éléments du système étudié.

```

...
pair_style      reax/c NULL
pair_coeff       * *ffield.reax.h2o 0 H
fix             Qeq all qeq/reax 1 0.0 10 1e-06 reax/c
5 ...
  
```

Listing 2 – Exemple d'utilisation du ReaxFF dans LAMMPS

3 Résultats obtenus

Pour comparer ces systèmes, nous utilisons les grandeurs mesurées au cours des simulations, les fonctions de distribution radiale (*Radial Distribution Function*, RDF) et les déplacements carrés moyens (*Mean Squared Displacement*, MSD) obtenus.

Références

- [1] H. J. C. BERENDSEN et al. “Interaction Models for Water in Relation to Protein Hydration”. en. 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 (visité le 20/03/2023).
- [2] 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 (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).
- [3] Michael F. RUSSO et Adri C.T. van DUIN. “Atomistic-scale simulations of chemical reactions : Bridging from quantum chemistry to engineering”. en. 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).
- [4] Thomas P. SENFTLE et al. “The ReaxFF reactive force-field : development, applications and future directions”. en. In : *npj Computational Materials* 2.1 (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).