



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

1	Présentation des méthodes utilisées	3
1.1	Dynamique Moléculaire	3
1.2	Présentation de <i>ReaxFF</i>	4
1.3	Présentation d' <i>EChemDID</i>	5
2	Présentation du système modèle	9
2.1	Description du modèle	9
2.2	Construction du modèle	9
2.3	Déroulement et détails des simulations	11
3	Résultats et discussion	15
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	25
4	Conclusion	27
A	Construction des configurations initiales avec <i>Packmol</i>	i
B	Conversion des fichiers de configurations initiales au format <i>LAMMPS</i>	ii
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 capacitives 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.

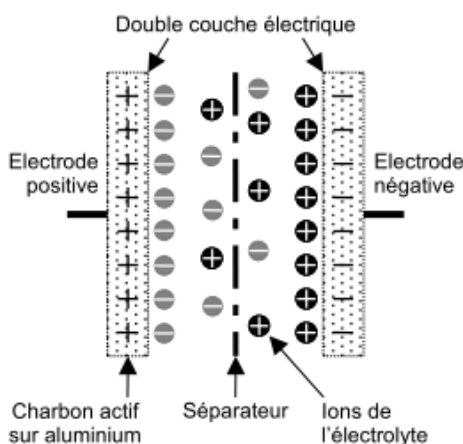


FIGURE 0.1 – Schéma d'un supercondensateur

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*

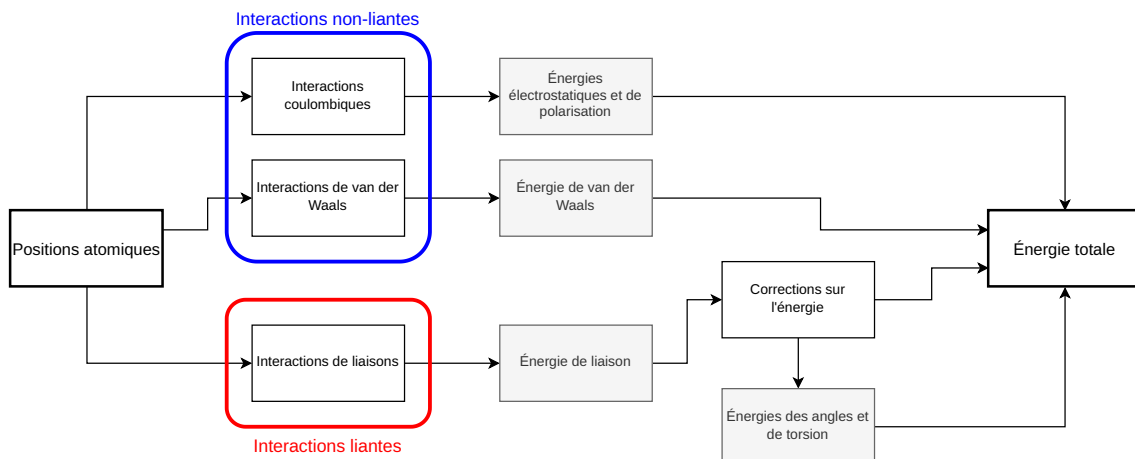


FIGURE 1.1 – Interactions et énergies au sein de *ReaxFF* (tiré de [7])

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 γ pour éviter de trop grandes attractions et répulsions (FIG. 1.2).

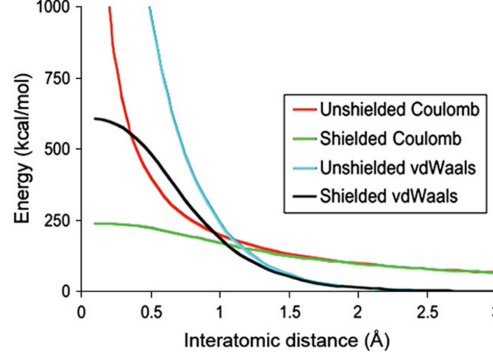


FIGURE 1.2 – Allures des énergies des interactions de *Van der Waals* et *Coulombiennes* écrantées (tiré de [7])

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 , χ_i son électronégativité, H_i sa dureté, r_{ij} est la distance entre un atome i et un atome j et γ_{ij} est le paramètre de protection pour la paire ij .

1.3 Présentation d'*EChemDID*

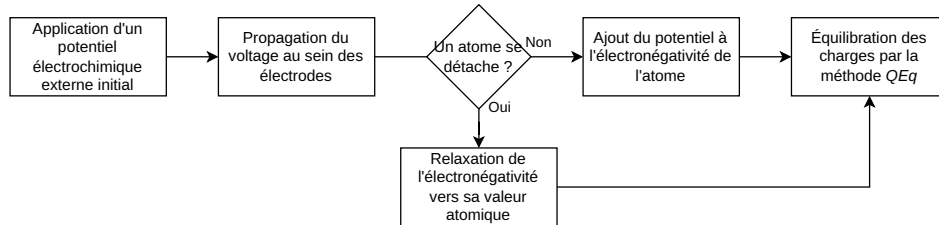


FIGURE 1.3 – Fonctionnement d'*EChemDID*

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 Δ 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 χ_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, η 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 :

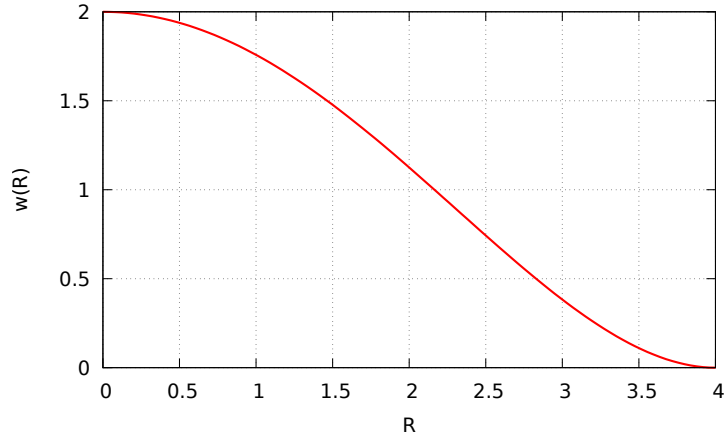
$$F(W) = \begin{cases} \left[1 - \left(\frac{W}{W_0} \right)^2 \right]^2 & \text{si } W < W_0 \\ 0 & \text{sinon} \end{cases}$$

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

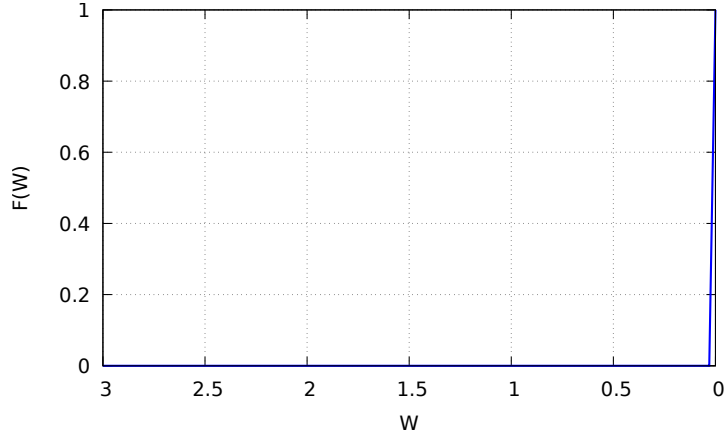
La FIG. 1.4 montre l'allure des fonctions w et F pour un réseau cristallin de graphite de 540 atomes, en supposant que pour tous les atomes on a $W_i = 3$ et en prenant $R_c = 4 \text{ \AA}$.

Ajout du potentiel à l'électronégativité et équilibration des charges

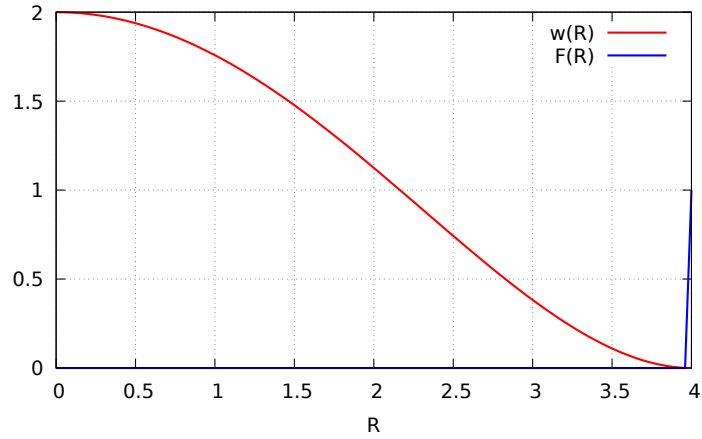
Le potentiel $\Phi_i(t)$ obtenu après avoir calculé la solution (5) et intégré l'ÉQ. 4 est ensuite



(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.

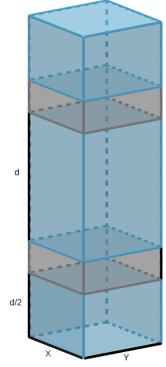


FIGURE 2.1 – Schéma de la structure du système modèle

Groupe	Caractéristique	Valeur
Système	Dimensions	(22.104, 21.270, ~ 60) Å
	Particules	~ 3000
Électrodes	Séparation	~ 20 Å
	Atomes (par électrode)	540
Électrolyte	Molécules d'eau	628
	Concentration	~ 1.0 mol.L ⁻¹
	Ions	12

TABLE 2.1 – Caractéristiques du système

2.2 Construction du modèle

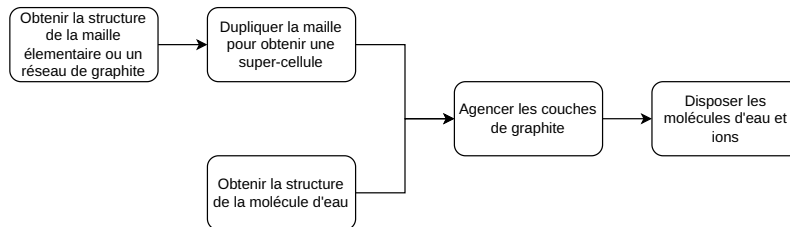


FIGURE 2.2 – Démarche de construction de la structure

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.

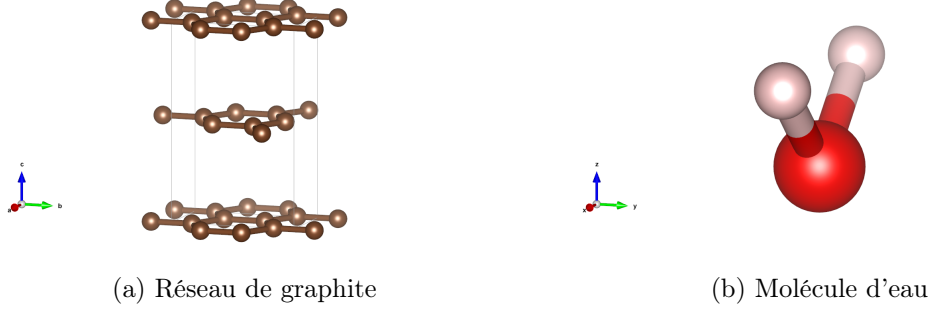


FIGURE 2.3 – Structures des molécules provenant de la COD

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 [\AA]	Y [\AA]	Z [\AA]
Réseau initial	2.456	4.254	6.696
Électrode de graphite	22.104	21.270	6.696

TABLE 2.2 – Dimensions des sctructures

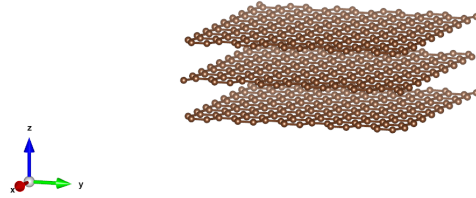


FIGURE 2.4 – Électrode obtenue après duplication du réseau de graphite : les couches de graphènes sont séparées d'environ $\sim 3.5 \text{ \AA}$.

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 \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.

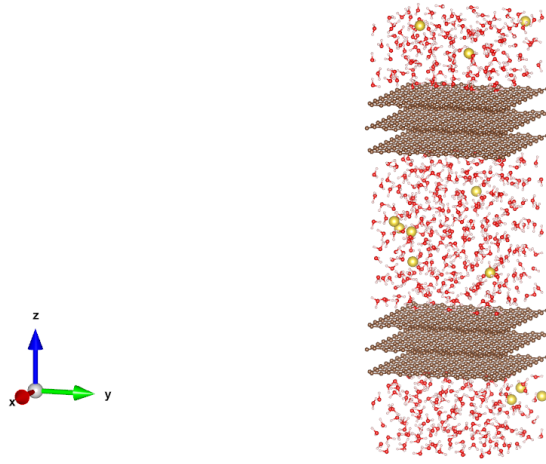


FIGURE 2.5 – Structure finale obtenue après agencement des molécules

2.3 Déroulement et détails des simulations

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

TABLE 2.3 – Récapitulatif des paramètres des simulations

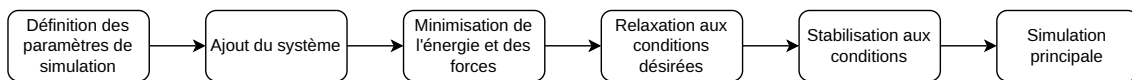


FIGURE 2.6 – Déroulement des simulations

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, 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 ≥ 1 ns (FIG. 2.8).

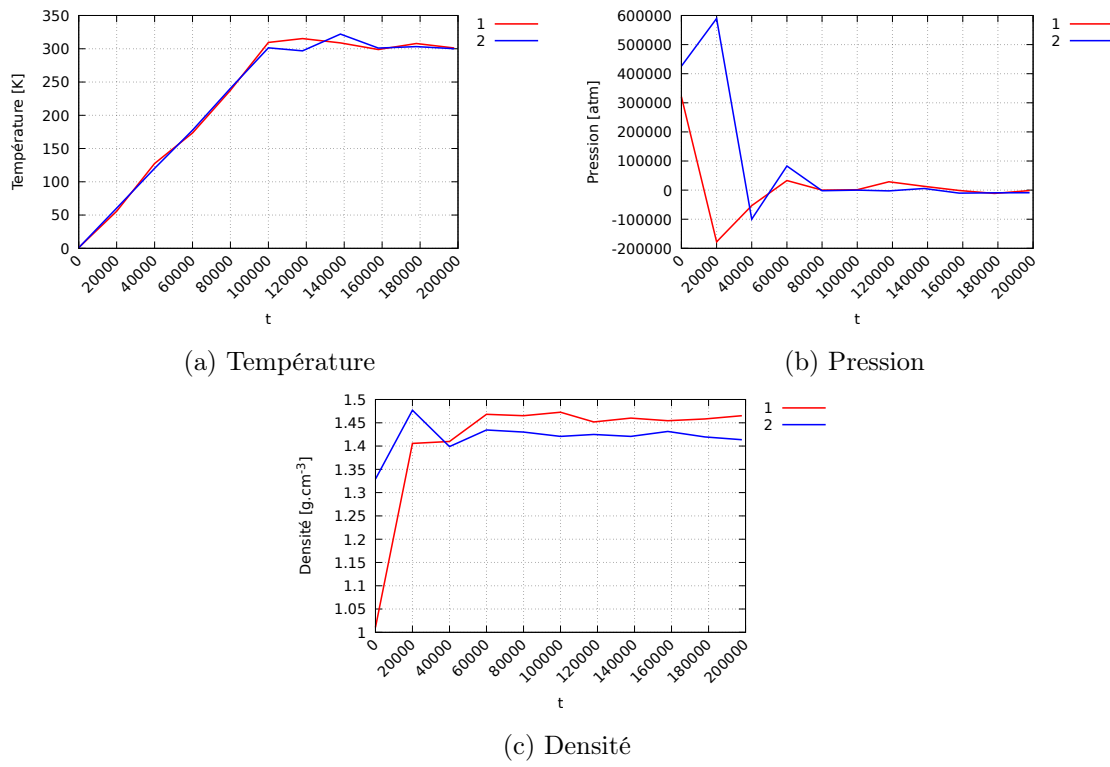


FIGURE 2.7 – Allures des grandeurs thermodynamiques pendant de la relaxation et la stabilisation (chaque étape a lieu en 100 000 timesteps soit 10 ps)

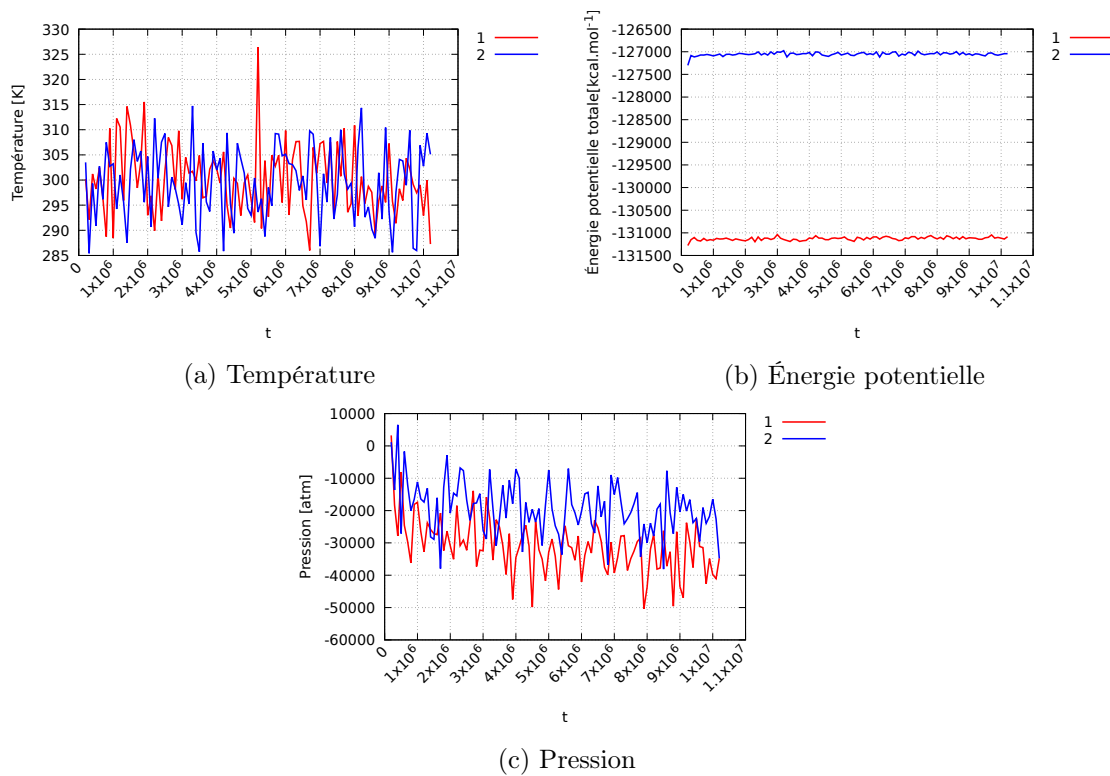


FIGURE 2.8 – Allures des grandeurs thermodynamiques pendant la simulation principale. Les systèmes présentés diffèrent par la concentration de l'électrolyte : le système 1 contient 10 paires d'ions entre chaque électrode (soit une concentration de 5 mol.L^{-1}), alors que le système 2 n'en contient que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

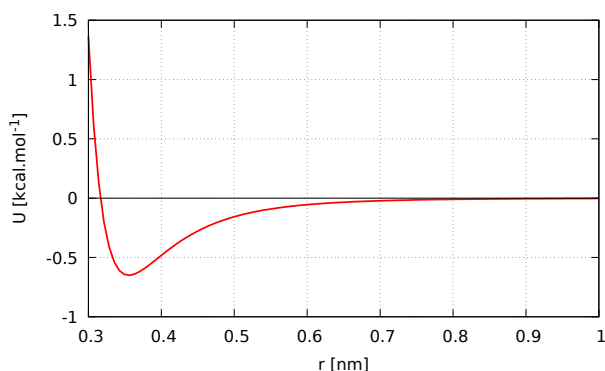


FIGURE 3.1 – Potentiel de Lennard–Jones du modèle *SPC/E* : les paramètres de Lennard–Jones sont $A = 0.371\,22\,(\text{kcal/mol})^{1/6}\text{nm}$ et $B = 0.3428\,(\text{kcal/mol})^{1/12}\text{nm}$

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 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.

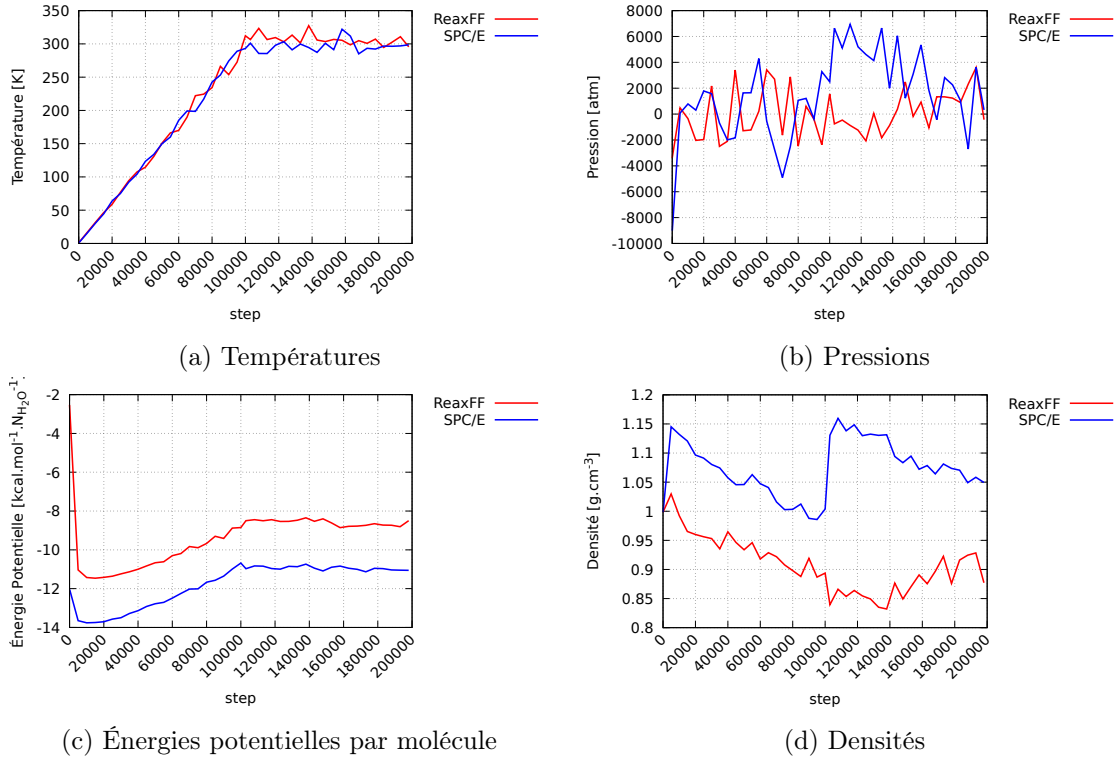


FIGURE 3.2 – Quantités thermodynamiques lors de la relaxation

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

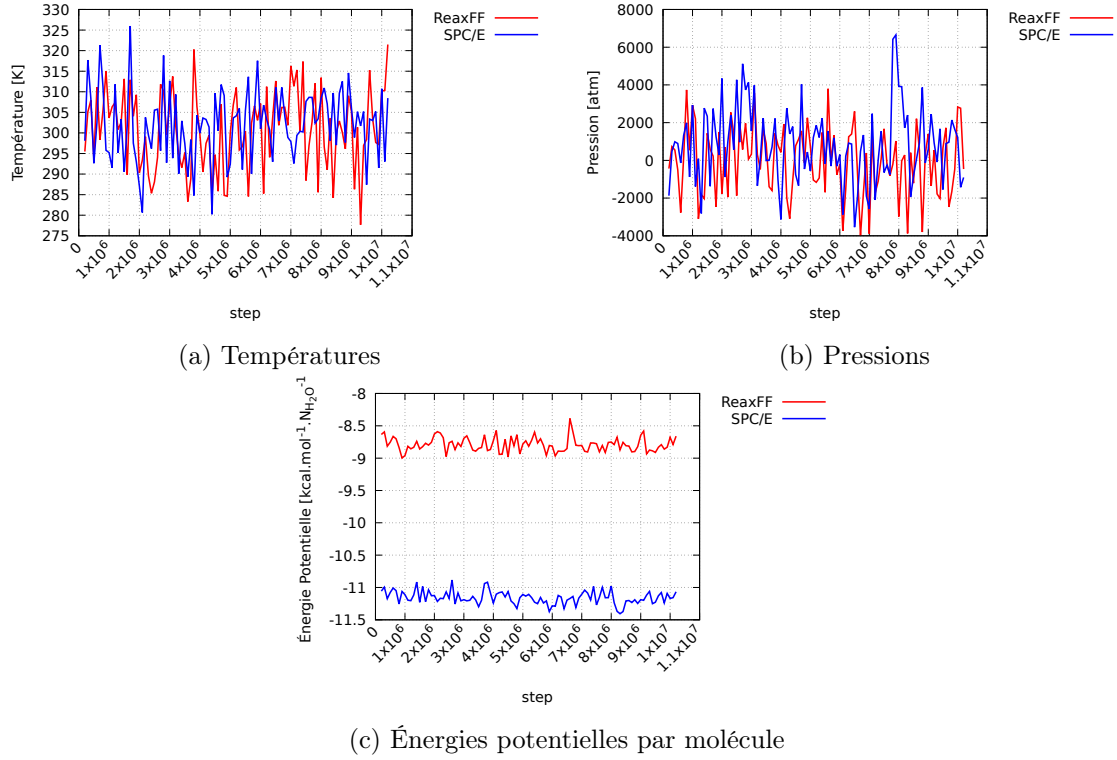


FIGURE 3.3 – Quantités thermodynamiques lors de la simulation

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 ρ 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 τ est un décalage de configurations, et N_τ le nombre de configurations pouvant être décalées de τ 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 ^{er} max. [Å]	g_{OH}	2 ^e 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 ^{er} max. [Å]	g_{OO}	2 ^e 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]	2.30×10^{-9}	—
<i>ReaxFF</i>	2.45×10^{-9}	6.5
<i>SPC/E</i>	1.61×10^{-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 :

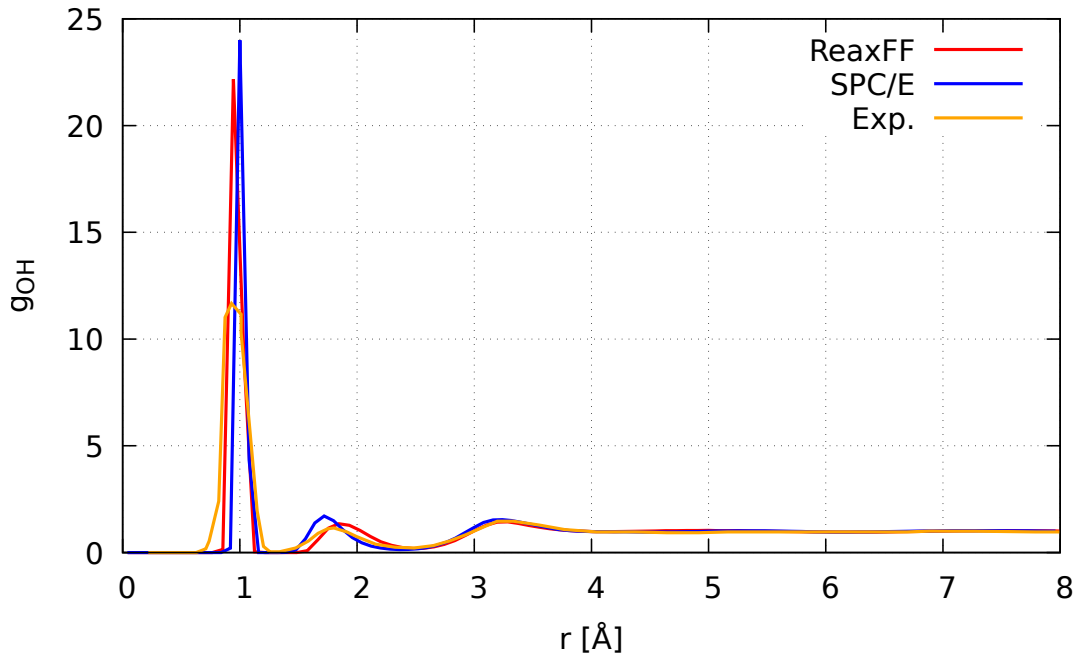
- l'abscisse du premier maximum de g_{OH} donnant des indications sur la longueur de la liaison OH ; L'intensité des pics n'est pas prise en compte car elle trop sensible à la valeur de la largeur dr et à la précision du calcul de la g_{OH}
- le second maximum de la g_{OH} , caractéristique des liaisons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

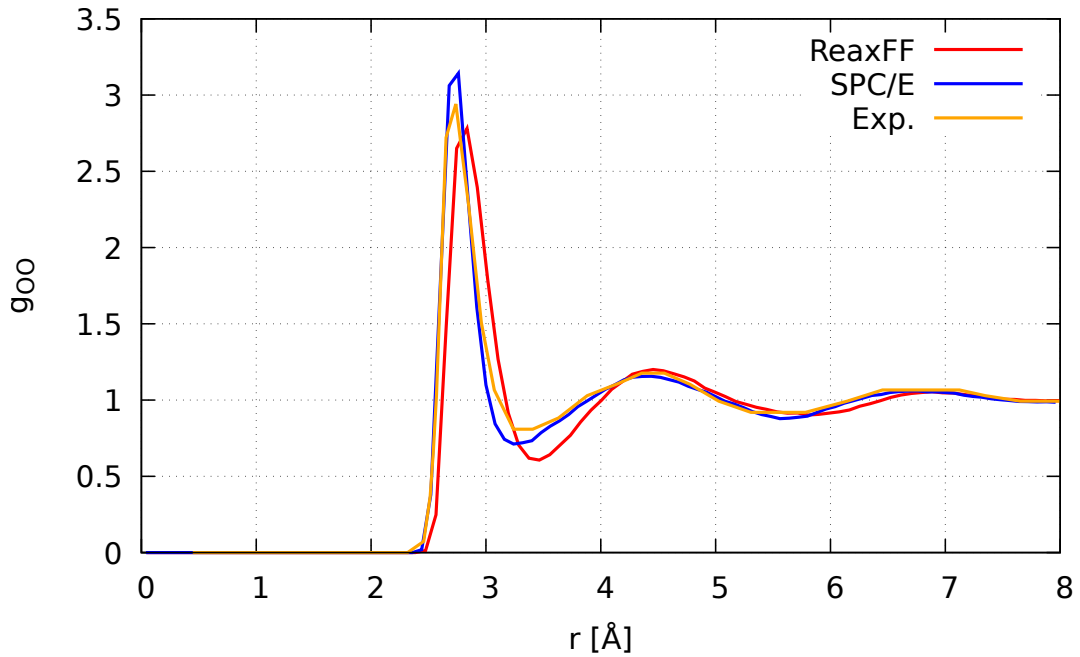
De l'autre côté, le modèle *SPC/E* a de meilleurs résultats que *ReaxFF* pour l'abscisse du premier pic de la g_{OO} [0.7 % contre 3.3 %].

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.

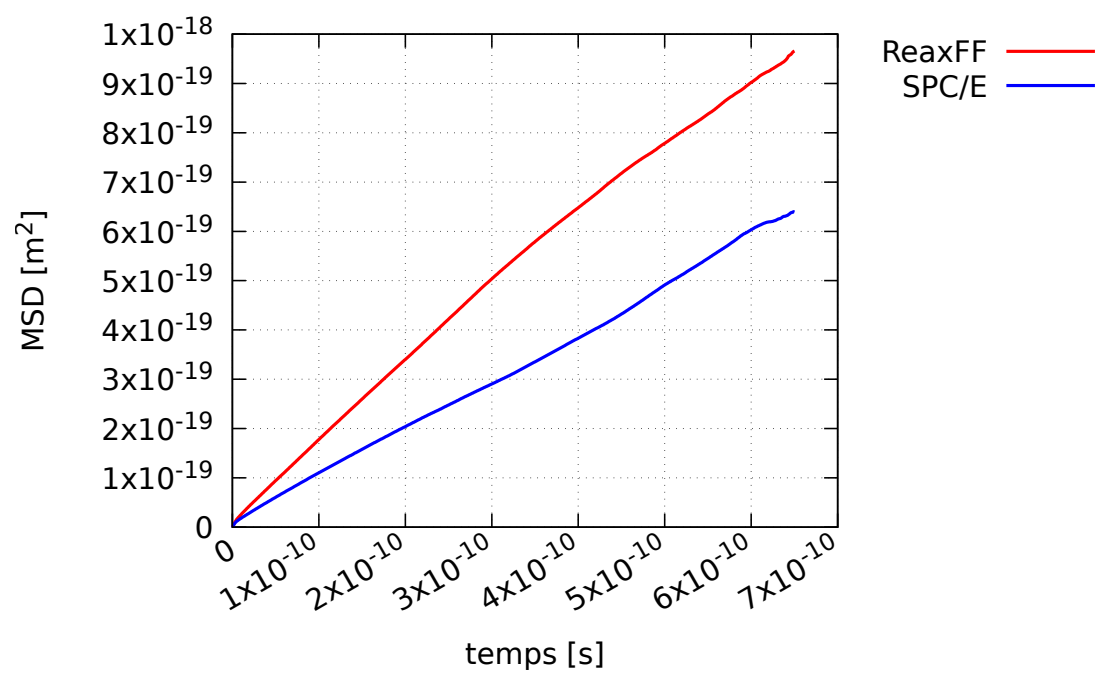


FIGURE 3.5 – Comparaison des *Mean Squared Displacements* : les coefficients de diffusion sont calculés avec les pentes de ces courbes ; Pour les deux courbes on a $R = 0.99$

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⁻¹ (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 utile non plus ; Ainsi nous nous reposons sur la pression pour nous indiquer l'équilibre du système.

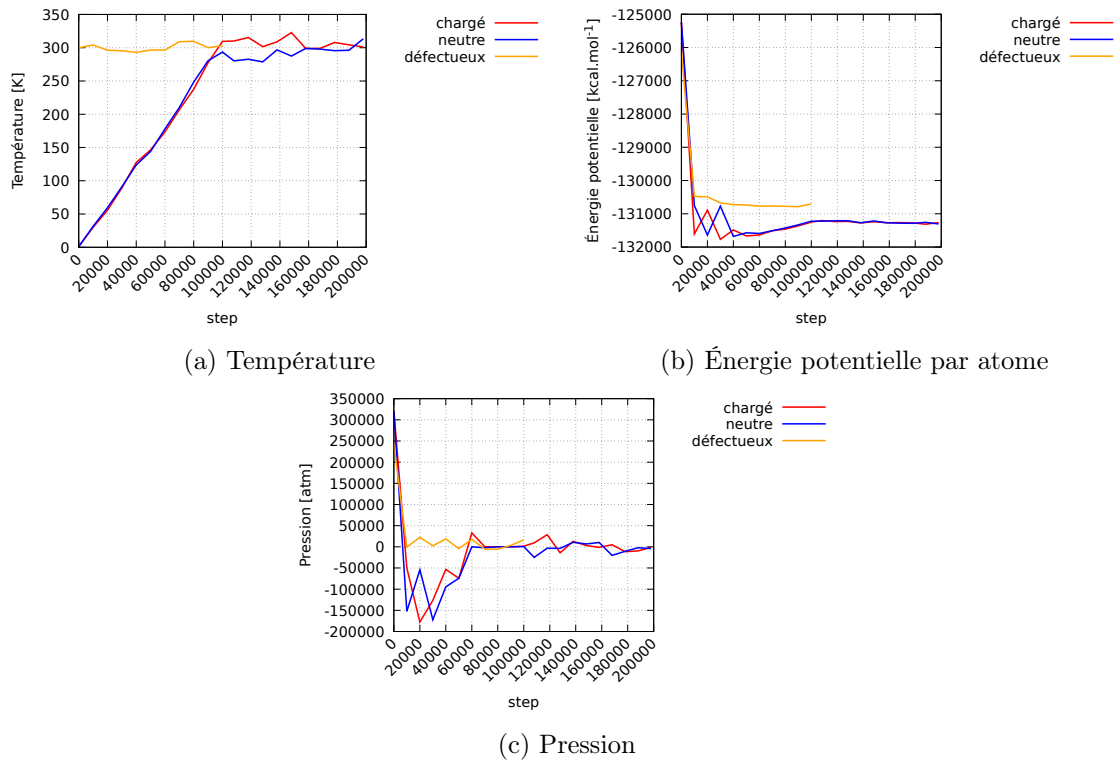


FIGURE 3.6 – Grandeurs thermodynamiques au cours de la relaxation et stabilisation

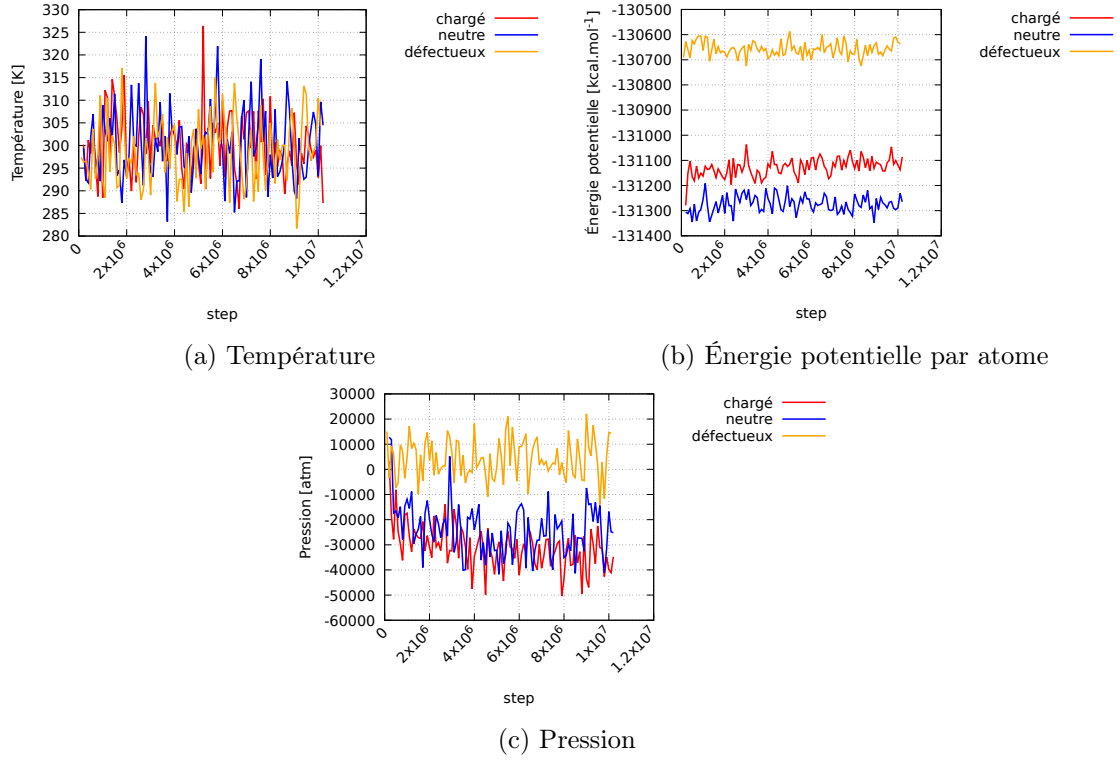


FIGURE 3.7 – Grandeurs thermodynamiques au cours de la simulation principale

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.

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 au système non chargé (FIG. 3.9, 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.

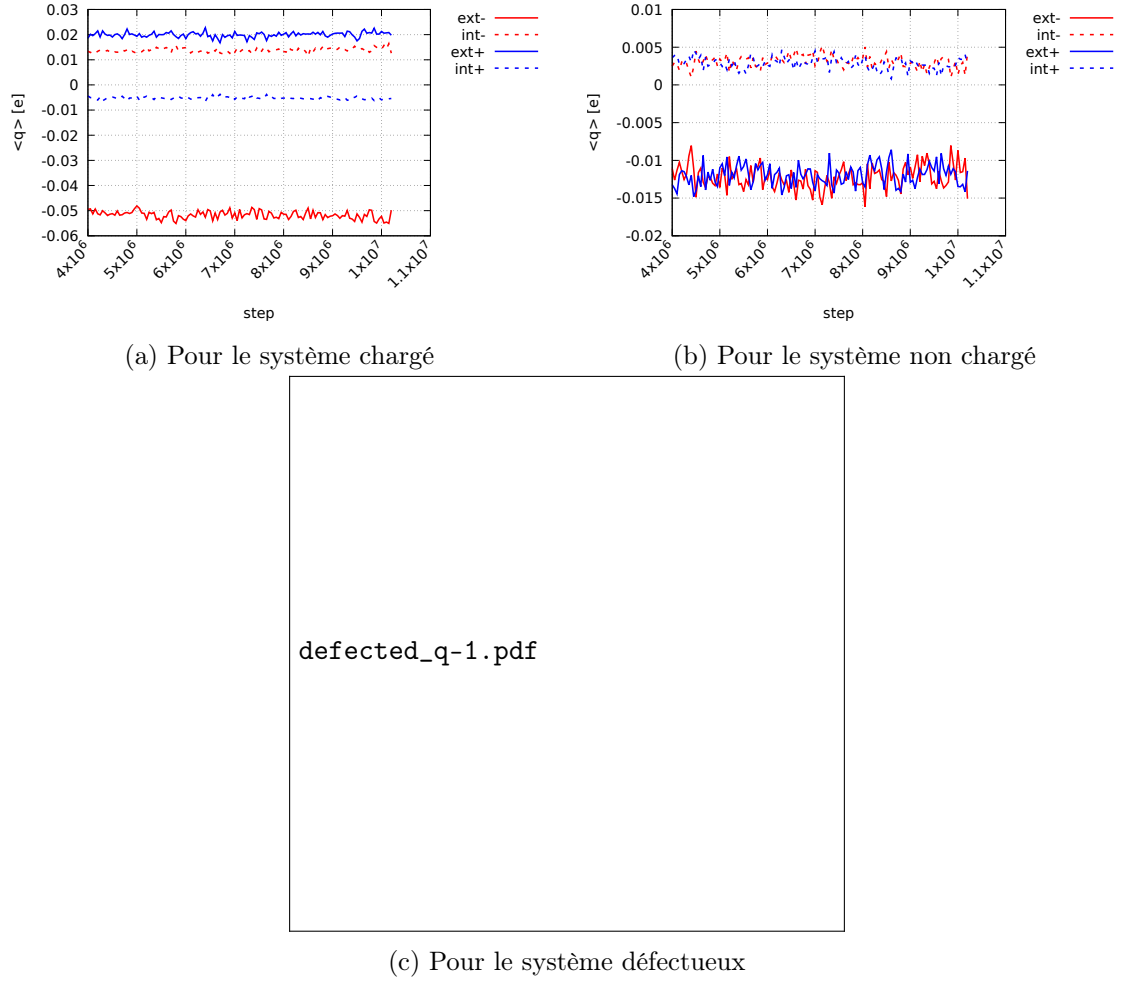


FIGURE 3.8 – Distribution des charges par groupes d'atomes. Les groupes d'atomes communs sont les carbones des couches intérieures et extérieures des deux électrodes ; Et pour le système défectueux il y a les atomes voisins du défaut

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.

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

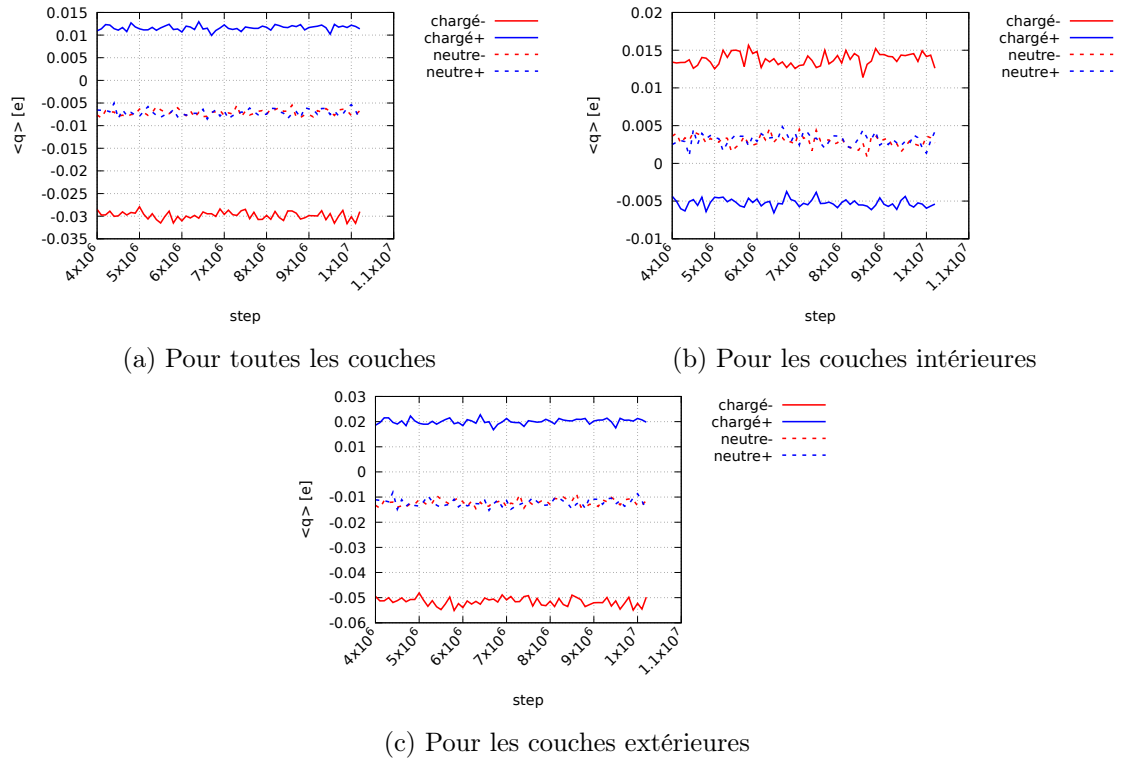


FIGURE 3.9 – Comparaison des charges entre le système chargé et le système non chargé

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	-0.0071
		intérieures	0.0028
		extérieures	-0.0119
	positive	toutes	-0.0070
		intérieures	0.0031
		extérieures	-0.0121
défectueux	négative	toutes	0
		intérieures	0
		extérieures	0
	positive	toutes	0
		intérieures	0
		extérieures	0

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

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

q_ch-sc-defected-inn.pdf

(a) Pour les couches intérieures

q_ch-sc-defected-out.pdf

26

(b) Pour les couches extérieures

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

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^{er} 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^{er} 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^{er} 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^{er} 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 (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^{er} 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).