



**HAL**  
open science

# Calculs réalistes du fractionnement isotopique du silicium et du lithium pour des équilibres impliquant des phases liquides

Romain Dupuis

► **To cite this version:**

Romain Dupuis. Calculs réalistes du fractionnement isotopique du silicium et du lithium pour des équilibres impliquant des phases liquides. Planète et Univers [physics]. Université Toulouse 3 Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier), 2014. Français. NNT : 2014TOU30310 . tel-01824462

**HAL Id: tel-01824462**

**<https://hal.science/tel-01824462>**

Submitted on 27 Jun 2018

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



# THÈSE

En vue de l'obtention du

## DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par : *l'Université Toulouse 3 Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier)*

---

---

Présentée et soutenue le *02/12/2014* par :

**Romain DUPUIS**

**Calculs réalistes du fractionnement isotopique du silicium  
et du lithium pour des équilibres impliquant des phases  
liquides**

---

---

### JURY

FLORENT CALVO	Directeur de Recherches	Rapporteur
FRÉDÉRIC MOYNIER	Directeur de Recherches	Rapporteur
MAGALI BENOIT	Directeur de Recherches	Directrice de thèse
MARC BLANCHARD	Chargé de Recherches	Examineur
MERLIN MÉHEUT	Directeur de Recherches	Directeur de thèse
JOSEPH MORILLO	Professeur d'Université	Examineur
FRANCK POITRASSON	Directeur de Recherches	Examineur
NATHALIE VIGIER	Chargée de Recherches	Examinatrice

---

### École doctorale et spécialité :

*SDU2E : Astrophysique, Sciences de l'Espace, Planétologie*

### Unité de Recherche :

*GET (UMR 5563) et CEMES (UPR 8011)*

### Directeur(s) de Thèse :

*Merlin MÉHEUT et Magali BENOIT*

### Rapporteurs :

*Frédéric MOYNIER et Florent CALVO*







## Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé à l'école doctorale Sciences de l'Univers de l'Environnement et de l'Espace (SDU2E) de l'Université Paul Sabatier Toulouse III, dans les laboratoires Geosciences Environnement Toulouse (GET) et Centre d'Élaboration des Matériaux et d'Études Structurales (CEMES). Tous les calculs ont été réalisés sur les plateformes du CINES (Jade) ou du CALMIP (Hyperion).

Je souhaite adresser mes remerciements à toutes les personnes qui m'ont permis d'effectuer ce travail et à toutes celles que j'ai pu côtoyer durant ces trois années. En premier lieu, je tiens à remercier le directeur du GET, Michel Gregoire, et celui du CEMES, Alain Claverie, pour leur accueil généreux au sein de ces laboratoires. Ma gratitude va également à mes deux directeurs de thèse, Merlin Méheut et Magali Benoit qui m'ont dévoué beaucoup de leur temps. Leurs compétences pluridisciplinaires ont bien sûr été essentielles à la réalisation de cette thèse. Leur encadrement a toujours été agréable, efficace et j'ai particulièrement apprécié leur intérêt pour cette étude et pour les résultats que nous avons obtenus. Merci également à eux pour leur soutien et leurs encouragements.

Je souhaiterais également remercier nos collaborateurs. En particulier Mark E. Tuckerman, qui nous a grandement aidé pour adapter à notre problématique la méthode qu'il maîtrise. En nous rendant visite à Toulouse et en me permettant de travailler dans son groupe à New York, il aura rendu possible l'obtention de résultats très prometteurs pour la suite.

J'adresse également ma reconnaissance à Florent Calvo et Fred Moynier pour avoir accepté de faire un rapport de ce manuscrit, ainsi qu'aux membres examinateurs du jury Nathalie Vigier, Joseph Morillo, Marc Blanchard et Franck Poitrasson pour avoir accepté de lire ce travail et de le valoriser par leur présence.

Je tiens à remercier les membres de la thématique "isotopie" du laboratoire GET ainsi que les membres du groupe MC2 du laboratoire CEMES. Leurs questions

toujours pertinentes m'ont notamment permis de m'ouvrir des problématiques plus larges, en rapport indirect avec cette thèse. Ils ont su faciliter mon intégration dans leurs équipes malgré l'aspect pluridisciplinaire de cette thèse.

Je n'oublie pas tous les doctorants et post-doctorants qui m'ont apporté beaucoup d'énergie et de motivation. Ils ont grandement participé au fait que cette thèse soit une expérience enrichissante culturellement, sportivement et amicalement.

Enfin, je souhaiterais remercier mes proches, notamment mes parents qui m'ont toujours encouragé avec fierté à la poursuite de mes études et à la réalisation de cette thèse. J'adresse un message particulier à Fanny, qui je pense a été mon soutien le plus proche et le plus fort durant ces quelques années.

# Sommaire

<b>Introduction générale</b>	<b>11</b>
Les isotopes stables en géologie . . . . .	13
Historique et récents développements des méthodes de calcul du fractionnement isotopique . . . . .	15
Objectifs et notions de calculs réalistes . . . . .	19
Organisation du manuscrit . . . . .	21
<b>Chapitre 1. Calcul du facteur de fractionnement isotopique</b>	<b>23</b>
1.1. Introduction . . . . .	23
1.2. Cause du fractionnement isotopique . . . . .	24
1.3. Equilibre thermodynamique . . . . .	27
1.4. Calcul du facteur de fractionnement . . . . .	29
1.4.1. Notations . . . . .	29
1.4.2. Méthodes pour calculer le fractionnement isotopique . . . . .	33
1.4.2.a. Approximation harmonique . . . . .	34
1.4.2.b. Intégration Thermodynamique (TI) . . . . .	37
1.5. Temps de calcul . . . . .	38
1.6. Conclusion . . . . .	39
<b>Chapitre 2. Méthodologie</b>	<b>41</b>
2.1. Introduction . . . . .	41
2.2. Description des interactions . . . . .	44
2.2.1. Potentiels empiriques . . . . .	44
2.2.1.a. Potentiels d'interactions pour $\text{Li}_2\text{O}$ . . . . .	48
2.2.1.b. Potentiels d'interactions pour le lithium en solution . . . . .	48
2.2.2. Calcul de la structure électronique . . . . .	53
2.2.2.a. Hamiltonien du système électronique . . . . .	53
2.2.2.b. Matrice densité . . . . .	55
2.2.2.c. Théorie de la fonctionnelle de la densité . . . . .	55
2.2.2.d. Calcul des forces . . . . .	59
2.2.2.e. Énergie d'échange et corrélation . . . . .	60
2.2.2.f. Implémentation . . . . .	61
2.2.2.g. Pseudo-potentiels utilisés dans cette étude . . . . .	66

2.2.2.h.	Pseudo-potentiel du lithium . . . . .	66
2.3.	Dynamique moléculaire . . . . .	68
2.3.1.	Thermostats . . . . .	73
2.3.2.	Dynamique moléculaire empirique . . . . .	77
2.3.3.	Dynamique moléculaire <i>ab initio</i> . . . . .	77
2.3.3.a.	CPMD . . . . .	79
2.3.3.b.	Résumé . . . . .	82
2.4.	Dynamique moléculaire des Intégrales de Chemin ( <i>Path Integrals Molecular Dynamics</i> , PIMD) . . . . .	83
2.4.1.	Intégrales de Chemin . . . . .	83
2.4.2.	PIMD . . . . .	84
2.4.3.	Difficultés d'échantillonnage en PIMD et changement de variables . . . . .	94
2.4.4.	Formation des anneaux . . . . .	96
2.4.5.	Résumé de la PIMD . . . . .	97
2.5.	Calcul du fractionnement . . . . .	98
2.5.1.	Calcul du facteur de fractionnement avec la méthode TI-PIMD . . . . .	98
2.5.1.a.	Choix des masses . . . . .	98
2.5.1.b.	Estimateurs pour la variation d'énergie libre . . . . .	99
2.5.2.	Calcul du facteur de fractionnement dans l'approximation harmonique . . . . .	104
2.6.	Codes de simulation . . . . .	107
2.7.	Conclusion . . . . .	107

**Chapitre 3. Calcul du fractionnement du silicium entre deux espèces en solution** **109**

3.1.	Introduction . . . . .	109
3.2.	Paramètres des simulations . . . . .	113
3.2.1.	Détails des paramètres pour les liquides . . . . .	113
3.3.	Résultats . . . . .	116
3.3.1.	Propriétés structurales et dynamiques des liquides . . . . .	116
3.3.1.a.	Fonctions de distribution radiale . . . . .	117
3.3.1.b.	Déplacement carré moyen . . . . .	121
3.3.1.c.	Couches de solvatation . . . . .	123
3.3.2.	Propriétés structurales et vibrationnelles du quartz et de la kaolinite . . . . .	125
3.3.3.	Incertitudes et $\beta$ -facteurs . . . . .	126
3.3.3.a.	Tests statistiques et valeur p . . . . .	128
3.3.3.b.	$\beta$ -facteurs . . . . .	128
3.3.3.c.	Incertitudes . . . . .	134
3.3.3.d.	Modes de phonon partiels . . . . .	139

3.4.	Discussion . . . . .	141
3.4.1.	Dispersion statistique et corrélation entre la structure et les propriétés de fractionnement . . . . .	141
3.4.1.a.	La problématique du désordre configurationnel . . . . .	142
3.4.1.b.	Utilisation de la corrélation entre $\bar{d}_{\text{SiO}}$ et $\ln \alpha^{30\text{Si}}$ . . . . .	145
3.4.1.c.	Relation entre les distances Si-O et la première couche de solvatation . . . . .	148
3.4.1.d.	Vibrational analysis . . . . .	151
3.4.2.	Implications en géologie . . . . .	153
3.5.	Conclusion . . . . .	156

**Chapitre 4. Calcul du fractionnement du lithium entre une espèce en solution et un minéral 159**

4.1.	Introduction . . . . .	159
4.2.	Paramètres des simulations . . . . .	165
4.3.	Résultats . . . . .	170
4.3.1.	Structure Li <sub>2</sub> O et polyolithionite . . . . .	170
4.3.2.	Spectre vibrationnel de Li <sub>2</sub> O . . . . .	170
4.3.3.	Fonctions de distribution radiales du liquide . . . . .	171
4.3.4.	Notations . . . . .	178
4.3.5.	Calcul des estimateurs en fonction du temps . . . . .	180
4.3.6.	Convergence des estimateurs . . . . .	185
4.3.6.a.	Convergence temporelle . . . . .	185
4.3.6.b.	Convergence en fonction du nombre de répliques . . . . .	189
4.3.6.c.	Échantillonnage de la masse . . . . .	192
4.3.6.d.	Effets de taille et de dispersion . . . . .	194
4.3.7.	Calcul des propriétés de fractionnement isotopique . . . . .	196
4.3.7.a.	Liquides dans l'approximation harmonique . . . . .	196
4.3.7.b.	Solides dans l'approximation harmonique . . . . .	199
4.3.7.c.	Propriétés de partage isotopique . . . . .	201
4.4.	Discussion . . . . .	204
4.4.1.	Incertitude de la méthode TI-PIMD . . . . .	204
4.4.2.	Anharmonicité de la liaison Li-O . . . . .	205
4.4.3.	Facteur de fractionnement minéral-Li <sup>+</sup> calculé et expérimental . . . . .	209
4.4.4.	Perspectives . . . . .	213
4.5.	Conclusion . . . . .	216

**Conclusion générale 217**



# Introduction générale

Le terme isotope désigne des atomes ayant la même place dans le tableau périodique de Mendeleïev (iso/même, tope/place). Cela signifie concrètement qu'ils ont exactement le même nombre d'électrons et de protons. Les isotopes d'un même élément se différencient par leur masse (ou par leur nombre de neutrons). Cette différence de masse est grande pour les isotopes légers (par exemple, la masse est doublée entre l'hydrogène et le deutérium) et devient très faible pour les isotopes lourds (entre  $^{17}\text{O}$  et  $^{18}\text{O}$ , la masse est multipliée par 1.06). À la formation du système solaire, on considère qu'il a eu lieu un brassage initial ayant homogénéisé les proportions de chacun des isotopes.

Les isotopes ayant la même structure électronique, l'échange entre deux isotopes ne modifie pas les propriétés chimiques d'un système. Néanmoins, en raison du mécanisme que l'on appelle fractionnement isotopique, le rapport de concentration entre deux isotopes dans plusieurs phases n'est plus homogène. Il existe plusieurs phénomènes pouvant modifier les rapports de concentration isotopique, le plus connu étant la radioactivité des isotopes instables. Dans ce travail, on s'intéresse au fractionnement des isotopes stables, à l'équilibre, qui est un effet purement quantique.

Pour mesurer le fractionnement isotopique, on utilise des spectromètres de masse qui permettent de séparer les atomes par des procédés physiques. Les appareils

de mesure les plus récents (en particulier MC-ICP-MS) permettent maintenant de séparer les isotopes très lourds, ayant une masse très proche (Fe, Pb, Hg par exemple).

Lors d'un équilibre thermodynamique entre deux systèmes, l'échange d'isotopes peut modifier les concentrations isotopiques dans chacun des systèmes et ainsi donner lieu au fractionnement isotopique. Cet échange se fait de façon à minimiser l'énergie totale du système. Le fractionnement isotopique dépend à la fois des phases à l'équilibre et des conditions thermodynamiques (pression et température). À partir de ce constat, on peut comprendre l'intérêt que suscitent les isotopes comme marqueurs géologiques. En effet, les systèmes géologiques mettent en jeu de nombreux équilibres thermodynamiques avec des conditions de pression et de température très différentes. En mesurant le fractionnement isotopique, il est possible d'obtenir des informations sur ces équilibres.

Les mesures du fractionnement isotopiques peuvent être réalisées de façon transversale (à un instant donné en plusieurs endroits) et/ou longitudinale (au même endroit à plusieurs instants). Il est donc possible d'observer des systèmes évoluant dans le temps et/ou dans l'espace. Cependant, la richesse de l'information isotopique est également un frein à son utilisation. En effet, puisque le fractionnement isotopique est un phénomène cumulatif, il est nécessaire d'être capable de différencier les événements (spatio-temporels) ayant mené au fractionnement isotopique mesuré.

Pour répondre à cette problématique, les simulations numériques sont prometteuses. D'un point de vue théorique, il est possible de dissocier chaque mécanisme (par exemple dissolution, précipitation ou adsorption) et d'y associer une valeur de fractionnement isotopique. D'autre part, avec des simulations numériques, il est possible de faire varier les conditions de pression et de température, soit pour re-

produire les conditions d'un équilibre expérimental, soit pour étudier des systèmes en conditions qui sont difficilement reproductibles en laboratoire.

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés en particulier aux équilibres impliquant une phase liquide. Nous avons cherché à calculer de la façon la plus réaliste possible le facteur de fractionnement entre deux espèces en solution (voir chapitre 3) et entre une solution et un minéral (voir chapitre 4).

## **Les isotopes stables en Géologie**

Urey (1947) a publié un article fondateur pour l'utilisation des isotopes en géologie. Il a calculé les propriétés de fractionnement de l'oxygène dans plusieurs phases et proposé d'utiliser les isotopes comme marqueurs d'événements géologiques, notamment en utilisant l'équilibre entre la calcite et l'eau pour suivre l'évolution de la température. Ces travaux ont encouragé la mise au point d'un spectromètre de masse dont la source est gazeuse (Nier, 1950) pour réaliser des mesures expérimentales du fractionnement isotopique.

L'évolution des spectromètres de masse et des méthodes analytiques a permis de faire grandement évoluer la discipline et de l'étendre à d'autres champs d'application tels que la biologie (humaine, Laffont et al. (2011), Hayes (2001) ou marine, Das et al. (2009)), la médecine (Albarede et al., 2011; Jaouen et al., 2012), l'anthropologie (Lamb et al., 2014) ou encore à l'étude des environnements extraterrestres (Engel et Macko, 1997). En plus de ces nouvelles applications, la précision des mesures a permis de distinguer des variations de concentrations isotopiques très faibles associées aux isotopes les plus lourds du tableau périodique. Puisque chaque élément peut être associé à un système différent (minéral, solution), cela a permis d'étendre la quantité d'information fournie par les isotopes.

D'autre part, les informations issues de plusieurs équilibres isotopiques peuvent se recouper. Ces dernières années, de nouveaux comportements ont été observés (par exemple le fractionnement indépendant de la masse du mercure, Sherman et al. (2010)). Ces isotopes sont souvent qualifiés de non-traditionnels car ils sont mesurés depuis peu, au contraire des isotopes de C, O ou H. Ces isotopes fractionnement beaucoup moins et c'est seulement avec l'apparition des spectromètres de masses à ionisation plasma et à multi-collection (*Multi Collector Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*, MC-IPC-MS) qu'ils ont pu être mesurés avec une précision suffisante pour percevoir les variations naturelles.

Element	Applications
Li	Altération en surface, subduction, cycle du carbone
B	Paléo-Ph métrie
C	Photosynthèse, paléo-climatologie, flux océaniques
O	Flux d'eau, paléo-climatologie,
Si	Altération, cycle du carbone, plantes
Ca	Transport au sein des plantes, paléo-climatologie, paléo-océanologie
Fe	Impact anthropique sur l'altération des sols, sources et flux océaniques
Mo	Paléo-redox, catalyseur biologique
Sr	Equilibre eau/minéral, mouvement des eaux souterraines, salinité
Hg	Environnement, flux liquides
Pb	Evolution du manteau et de la croûte

**Table 0.1.:** Quelques exemples d'application des isotopes Li, C, O, Si, Ca, Fe, Mo, Sr, Hg et Pb.

En géologie, les isotopes ont permis d'étudier de nombreux systèmes. Nous détaillons par la suite les applications spécifiques au silicium (voir chapitre 3) et au lithium (voir chapitre 4) qui constituent la base des études que nous avons menées dans cette thèse. Pour mettre en évidence le large spectre d'applications potentielles en géologie nous avons répertorié dans le tableau 0.1, de façon non-

exhaustive, les applications en géologie de quelques éléments. Pour plus de détails, le cours de White (2013) regroupe de nombreuses informations par rapport aux applications des isotopes en géologie. Les prémices de l'utilisation des isotopes en géologie sont référencées dans le livre d'articles de revue (Wentzovitch et Stixrude, 2001) et, récemment, deux autres livres traitant du sujet des isotopes stables en géochimie ont été publiés (Valley et Cole, 2001; Johnson et al., 2001).

Notons que, bien que ces ouvrages soient orientés vers les applications des isotopes en géologie, chacun d'entre eux comporte un article concernant les méthodes de calcul du fractionnement isotopique. Cela montre l'intérêt des méthodes théoriques qui permettent d'obtenir des informations indépendantes des expériences. Dans la section suivante, nous avons contextualisé les méthodes de calculs dans lesquelles s'inscrit notre étude.

## **Historique et récents développements des méthodes de calcul du fractionnement isotopique**

Dès 1933, Urey et Rittenberg (1933) ont prédit la constante d'équilibre de l'échange isotopique :



à partir des fréquences de vibration mesurées de ces différentes espèces. Leurs résultats ont été confirmés expérimentalement par Rittenberg et Urey (1934). En 1935, Urey et Greiff (1935) ont calculé, à partir de mesures expérimentales, les propriétés de fractionnement d'une vingtaine de gaz à partir de méthodes théoriques. Cependant, l'application du fractionnement isotopique entre les gaz est limitée en géologie. Les bases des méthodes utilisées aujourd'hui pour le calcul du fractionnement isotopique à partir des spectres vibrationnels ont été proposées par Urey

(1947) et Bigeleisen et Mayer (1947) puis complétées par Richet et al. (1977). Dans ces études, les auteurs se sont intéressés au fractionnement isotopique pour des molécules. Ces méthodes ont ensuite été étayées par Kieffer (1982) afin d'étudier la matière condensée (cristaux et solides amorphes).

Le nombre important d'articles de revues sur les méthodes de calcul du fractionnement isotopique (par exemple, Urey, 1947; Richet et al., 1977; Kieffer, 1982; O'Neil, 1986; Criss, 1991, 1999; Chacko et al., 2001; Schauble, 2004) indique l'intérêt qu'elles représentent ainsi que l'évolution de ces méthodes. Un point essentiel est que les méthodes de calcul du fractionnement isotopique offrent l'opportunité d'obtenir des informations complémentaires aux expériences. Par exemple, il est difficile de réaliser expérimentalement un équilibre à basse température à cause du temps nécessaire pour atteindre l'équilibre, tandis que la température peut facilement être modifiée dans les calculs. Au cours de notre travail, nous nous sommes intéressés à des systèmes liquides à relativement basse température (de 300 K à 400 K).

Comme écrit précédemment, les premières études étaient basées sur l'étude de molécules. Ensuite, de très nombreux travaux ont porté sur l'étude des propriétés de fractionnement entre minéraux et ont montré qu'il était possible de reproduire, avec un très bon accord, les données expérimentales (Schauble et al., 2006; Méheut et al., 2007; Blanchard et al., 2009; Méheut et Schauble, 2014). Afin que les résultats soient les plus fiables et réalistes possible, des études ont été réalisées pour utiliser des méthodes *ab initio* (Baroni et al., 2001, 2004; Zhao et G., 2004) en prenant en compte les développements les plus récents de ces méthodes (par exemple la DFT+U pour traiter les minéraux contenant des métaux de transition tels que le fer, Hsu et al. (2004)). D'autre part, certains travaux se sont portés sur les phénomènes de fractionnement cinétique (Cole et Chakraborty, 2001) ou indépendants de la masse (Fujii et al., 2009), qui donnent lieu à d'autres applica-

tions.

Le calcul des propriétés de fractionnement isotopique impliquant une phase liquide, de façon réaliste, est beaucoup plus complexe. Pour simplifier le problème, le liquide est souvent traité en utilisant l'approximation harmonique (comme cela est fait dans les solides pour calculer le spectre vibrationnel, Richet et al. (1977)). De plus, les premières études sont parties de l'idée simple selon laquelle le fractionnement isotopique est principalement influencé par la structure locale autour de l'élément auquel on s'intéresse. En faisant cette approximation, on peut alors assimiler une espèce en solution à un cluster (super-molécule) constitué de l'espèce entourée de quelques molécules d'eau (Schauble, 2011; Rustad et al., 2010b; Sherman, 2013; Anbar et al., 2005). Par ailleurs, Rustad et al. (2010b) proposent d'utiliser le même type de procédé aussi bien pour des espèces aqueuses que pour des espèces solides. Pour ces dernières, il considère des clusters atomiques extraits du solide cristallin et compensés en charge par des atomes d'hydrogène.

Une méthode plus réaliste consiste à considérer une boîte de simulation contenant un grand nombre de molécules d'eau (de 30 à 60 typiquement) ainsi que l'espèce en solution, qui contient l'élément auquel on s'intéresse. Rustad et Bylaska (2007) ont calculé le fractionnement du bore entre deux espèces en solution dans l'approximation harmonique. Plus récemment, pour réduire les temps de calcul, Kowalski et Jahn (2011) et Kowalski et al. (2013) ont utilisé une autre approximation (valable à haute température,  $\approx 1000$  K) consistant à utiliser uniquement les forces agissant sur l'atome fractionnant plutôt que de calculer tout le spectre de vibration. Cependant, pour les équilibres entre un minéral et une espèce en solution, ces méthodes souffrent de l'utilisation de l'approximation harmonique car les liquides sont naturellement des systèmes anharmoniques. Néanmoins, Beard et al. (2010) (pour les isotopes du fer) et Rustad et Bylaska (2007) (pour les isotopes du bore) ont montré que les calculs, pour l'équilibre entre deux espèces en solution,

étaient en bon accord avec les valeurs expérimentales dans l'approximation harmonique. Dans cette thèse, nous avons utilisé une méthode dérivée de la méthode de Rustad et Bylaska (2007) pour étudier l'importance du désordre configurationnel dans les liquides ainsi que les effets de spéciation dans l'eau sur le fractionnement isotopique du silicium (voir chapitre 3).

Pour aller au delà de l'approximation harmonique, on peut utiliser la Dynamique Moléculaire des Intégrales de Chemins (PIMD) couplée à une Intégration Thermodynamique (TI) (Perez et Tuckerman, 2011). En s'appropriant cette méthode, il est possible de prendre en compte les effets quantiques des noyaux, essentiels pour le calcul du fractionnement isotopique, tout en conservant l'aspect anharmonique des systèmes. Plusieurs études récentes se sont intéressées à l'application de cette méthode au calcul du fractionnement isotopique pour l'eau (Marsalek et al., 2014; Ceriotti et Markland, 2013; Pinilla et al., 2014).

Dans ce travail de thèse, nous avons souhaité réaliser un calcul réaliste des propriétés de fractionnement isotopique du lithium entre une phase liquide et un minéral (voir chapitre 4). Pour cela, nous avons utilisé la méthode TI-PIMD et nous avons testé les nouveaux développements, que nous avons publié en collaboration avec Mark. E. Tuckerman (Marsalek et al., 2014), pour réduire les temps de calcul. La présente étude est à la fois d'intérêt méthodologique et d'intérêt géologique puisque ce type de calcul n'a jamais été réalisé pour un autre système que l'équilibre eau-vapeur. On va s'intéresser à un cas très courant et de grand intérêt en géologie qui est le fractionnement entre une espèce dissoute et un minéral (précipité).

Cette méthode étant très coûteuse en terme de temps de calcul, en particulier pour le traitement de grands systèmes tels que les liquides, aucune étude portant sur le fractionnement isotopique dans les liquides n'a encore été menée entièrement

avec des méthodes *ab initio*. Afin d'aller plus loin, nous proposons en fin de thèse (voir sec. 4.4.4) des pistes de développement pour réduire les temps de calcul et permettre l'utilisation de méthodes *ab initio*.

## Objectifs et notion de calculs réalistes

Ce travail de thèse s'inscrit dans la continuité des méthodes qui ont été présentées dans la section précédente. Nous nous sommes attachés à comprendre comment pouvaient être calculés les facteurs de fractionnement à l'équilibre impliquant des phases liquides : entre deux espèces en solution et entre un minéral et une espèce en solution. Ces deux équilibres sont associés à des phénomènes de spéciation et de précipitation.

Le titre de cette thèse s'articule autour de la notion de réalisme. Le premier sens que nous y accordons est que les systèmes étudiés sont les plus proches possible des expériences qui ont été réalisées en laboratoire. Cela permet de comparer nos calculs avec des données fiables obtenues sur des échantillons bien maîtrisés. C'est en particulier le cas pour notre étude du fractionnement du lithium entre argiles et solution. D'une part, le lithium est un élément de choix pour obtenir un fractionnement à l'équilibre expérimentalement. Ceci est dû à sa grande diffusivité et à l'importance de son fractionnement. D'autre part, des expériences bien contraintes et couvrant une grande plage de température ont été réalisées par Vigier et al. (2008). Ceci permet donc de valider une méthode de calcul du fractionnement. De plus, l'intérêt de notre travail est mis en valeur au travers des équilibres modélisés. En effet, nous essayons de donner des informations utiles à la compréhension de processus géologiques concrets.

Le second sens du concept de réalisme consiste à utiliser les méthodes les plus

adaptées possible aux systèmes que nous étudions. C'est-à-dire que les méthodes doivent être précises et fiables tout en permettant des temps de calcul les plus courts possible (voir tableau 1.2). Par exemple, nous avons cherché à comprendre dans quels cas il était envisageable d'utiliser l'approximation harmonique, largement employée pour les minéraux et qui permet en outre de réduire les temps de calcul, quand on considère des systèmes impliquant une phase liquide. En effet, lorsque l'on réalise des calculs numériques, les temps de calcul sont fortement dépendants de la méthode choisie. En particulier, les méthodes utilisées pour calculer le fractionnement isotopique peuvent être dépen-sieuses en terme de coût numérique, notamment lorsque l'on veut considérer un liquide de manière réaliste.

Dans ce travail de thèse, nous avons étudié deux types d'équilibre très différents : le premier est celui entre deux espèces similaires en solution, et le second est l'équilibre entre un ion en solution et un minéral. Pour chacun de ces systèmes, nous avons fixé un grand objectif méthodologique et, pour les étudier, nous les avons adossés à des applications géologiques réalistes.

Pour le premier équilibre, nous nous sommes intéressés à l'effet du désordre configurationnel (qui existe dans les solutions) sur le fractionnement isotopique du silicium. En émettant l'hypothèse que les erreurs dues à l'utilisation de l'approximation harmonique pour des liquides se compensent si les phases sont très similaires, comme cela avait été fait dans la littérature pour traiter les liquides (Rustad et Bylaska, 2007; Beard et al., 2010), nous avons étudié l'équilibre entre les espèces  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  et  $\text{H}_3\text{SiO}_4^-$  en solution. Cette étude avait également pour but de calculer le fractionnement isotopique dû à la spéciation dans une solution.

En ce qui concerne le second type d'équilibre étudié, nous avons cherché à comprendre quelle était l'erreur commise lorsque l'on se place dans l'approximation harmonique, qui est régulièrement utilisée même pour traiter les liquides. Pour

cela, nous avons réalisé des calculs dans l'approximation harmonique d'une part et en utilisant une méthode permettant de prendre en compte l'anharmonicité d'autre part. Cette dernière est très exigeante en terme de temps de calcul. Cependant, de très récents développements ont été proposés pour diminuer le coût numérique de ces calculs. Dans le cadre de notre étude, nous avons souhaité les mettre à l'épreuve sur des systèmes géologiques réalistes. D'un point de vue géologique, cette étude visait à comprendre le fractionnement isotopique du lithium durant un équilibre mica- $\text{Li}_{aq}^+$ , pertinent pour comprendre les phénomènes d'altération au niveau des fonds océaniques.

## Organisation du manuscrit

Le manuscrit est découpé en 4 chapitres. Les deux premiers concernent principalement les méthodes de calculs tandis que les deux derniers présentent les deux études que nous avons menées au cours de ce travail.

Dans le premier chapitre, nous présenterons le phénomène du fractionnement isotopique ainsi que son origine. Nous identifierons le lien entre les propriétés thermodynamiques d'un équilibre entre deux phases et le facteur de fractionnement isotopique. Après avoir présenté les notations utilisées dans la littérature, nous introduirons le calcul du facteur de fractionnement isotopique via deux méthodes : soit un calcul direct de la variation d'énergie libre associée à un échange isotopique à l'aide d'une intégration thermodynamique (*Thermodynamics Integration*, TI) soit en passant par le calcul du spectre vibrationnel harmonique.

Le chapitre 2 regroupe l'ensemble des méthodes utilisées dans ce travail. Dans un premier temps, nous montrerons comment traiter les interactions interatomiques de façon empirique (en utilisant des potentiels paramétrés) ou avec des méthodes *ab initio* (en principe indépendantes de toutes données expérimentales) qui permettent de calculer la structure électronique d'un ensemble d'atomes. Ensuite, nous

présenterons plusieurs types de dynamiques moléculaires (*Molecular Dynamics*, MD), qui seront par la suite utilisées principalement afin de traiter les liquides. En particulier, nous détaillerons la méthode de la dynamique moléculaire des intégrales de chemins (*Path Integral Molecular Dynamics*, PIMD), qui permet de prendre en compte l’aspect quantique des noyaux sans se placer dans l’approximation harmonique. En fin de chapitre, nous présenterons les méthodes permettant d’une part de calculer le spectre vibrationnel, dans l’approximation harmonique, et d’autre part le couplage entre la TI et la PIMD (TI-PIMD).

Dans le troisième chapitre, nous présenterons l’étude du fractionnement isotopique à l’équilibre entre deux espèces en solution  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  et  $\text{H}_3\text{SiO}_4^-$ . En particulier, nous nous sommes intéressés aux effets du désordre configurationnel sur les propriétés de fractionnement calculées dans l’approximation harmonique. Dans un premier temps, nous avons simulé des liquides et étudié leurs structures. Par la suite, nous avons calculé les facteurs de fractionnement pour plusieurs configurations des liquides et étudié la corrélation avec les propriétés structurales. À la fin de ce chapitre, nous discuterons également de l’apport de ces calculs en géologie.

Dans le dernier chapitre, nous présenterons l’étude du fractionnement isotopique du lithium dans l’équilibre mica- $\text{Li}_{aq}^+$ . Dans un premier temps, nous présenterons les résultats d’une étude systématique, réalisée avec une approche empirique, de l’effet des paramètres de la simulation sur les propriétés calculées. Nous avons étudié la convergence de nos calculs en fonction de ces paramètres. Ensuite, nous avons exploré différents développements permettant d’optimiser les temps de calcul. Ce dans l’optique de parvenir à un calcul sur des systèmes réalistes. Dans un second temps, nous présenterons le calcul du facteur de fractionnement mica- $\text{Li}_{aq}^+$  et nous avons discuté ces résultats par rapport à des données obtenues pour des échantillons naturels et expérimentaux. Finalement, nous proposerons des perspectives à ce travail, notamment afin de réaliser les mêmes calculs en utilisant des méthodes *ab initio*, dans le but d’être prédictifs et plus réalistes.

# Chapitre 1. Calcul du facteur de fractionnement isotopique

## 1.1. Introduction

L'équilibre thermodynamique entre deux sous-systèmes est atteint lorsque l'énergie libre du système global est minimale. Par conséquent, l'existence d'un fractionnement isotopique à l'équilibre ne peut être expliqué que si l'échange d'isotopes entre deux systèmes permet de faire varier l'énergie libre ; c'est-à-dire que l'échange peut être favorable d'un point de vue thermodynamique à température et volume fixés.

Puisque deux isotopes ont exactement la même structure électronique, l'objectif recherché est de comprendre comment un changement de masse peut être la cause d'une variation de l'énergie du système et la minimiser par rapport aux paramètres internes. Nous montrerons dans un premier temps que cet effet est purement quantique et qu'il est en grande partie issu d'effets de point zéro.

Dans un second temps, nous introduirons le calcul du fractionnement isotopique. Dans cette section, nous présenterons les liens entre la constante d'échange ( $K$ ), la variation d'énergie libre ( $\Delta F$ ) et le facteur de fractionnement isotopique ( $\alpha$ ). Les notations qui seront utilisées, pour simplifier les écritures, seront également

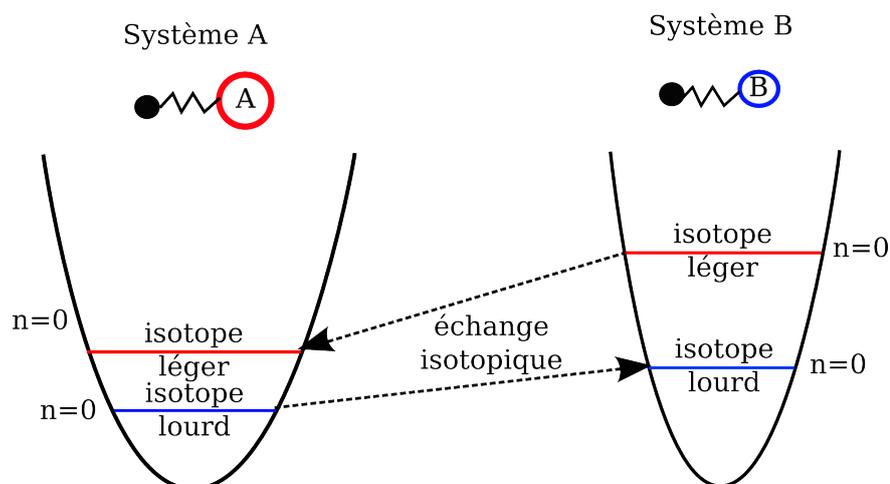
données.

Plusieurs méthodes permettent de calculer la variation d'énergie libre associée à un changement de masse, en prenant en compte l'aspect quantique des noyaux. Dans ce travail, nous en avons utilisé deux : la méthode de la dynamique moléculaire des intégrales de chemin (*Path Integral Molecular Dynamics*, PIMD) couplée à l'intégration thermodynamique (*Thermodynamics Integration*, TI) qui permet de faire un calcul direct de la variation de l'énergie libre, et l'approximation harmonique qui permet, si elle est valable, de calculer l'énergie libre à partir du spectre de vibrations d'un système. Dans ce chapitre, nous présenterons la TI de façon générale. Le couplage avec la méthode PIMD sera présenté dans le chapitre suivant. De même, en ce qui concerne l'approximation harmonique, nous montrerons uniquement comment il est possible de calculer l'énergie libre et le spectre de vibrations. Les méthodes utiles au calcul des fréquences et des modes de vibration seront présentées dans le chapitre suivant.

## 1.2. Cause du fractionnement isotopique

Dans cette section, nous cherchons à comprendre comment varie l'énergie libre lors de la substitution d'un isotope dans un système. On montrera que l'énergie ne varie pas si l'on utilise la mécanique classique. Dans un second temps, on expliquera pourquoi, dans la mécanique quantique l'échange d'isotopes entre deux systèmes, peut être favorable thermodynamiquement.

Pour simplifier le problème, considérons que l'on étudie une molécule diatomique (AY), où Y est l'isotope auquel on s'intéresse et A un atome quelconque. On dénotera A ce système. Dans ce système, il n'existe que l'interaction entre les deux atomes. Pour la traiter, on se place dans l'approximation harmonique, qui,



**Figure 1.1.:** Représentation de deux puits de potentiels harmoniques de constante de raideur différente. En trait noir sont représentés les puits en mécanique classique. En bleu et en rouge, le niveau correspondant au niveau de plus basse énergie en mécanique quantique pour un isotope léger et un isotope lourd. L'échange isotopique entre ces deux systèmes est symbolisé par des traits en pointillés pour montrer la variation d'énergie associée.

comme on le verra par la suite (voir sec. 1.4.2.a et fig. 1.3), est valable si les atomes sont proches de leur position d'équilibre. Dans cette approximation, la variation de l'énergie par rapport à la distance interatomique est parabolique :

$$E_1 = 1/2k_A\Delta R_{max}^2 \quad (1.2)$$

où  $\Delta R_{max}$  est l'écart maximal à la distance d'équilibre entre A et Y, et  $k_A$  est la constante de raideur associée à l'interaction atomique et M est la masse d'un isotope. Plus la liaison est raide, plus k sera grand. Si l'on représente le puits de potentiel (voir figure 1.1), plus  $k_A$  est grand, plus le puits est fin (il faut donc une plus grande énergie pour allonger la liaison d'une même distance).

Dans l'équation (1.2), on remarque que l'énergie totale ne dépend pas de la masse. Deux isotopes auront donc la même énergie dans le système A. Il ne peut donc pas être favorable énergétiquement de modifier la distribution des isotopes entre

deux phases. Par conséquent, en mécanique classique, on ne prédit pas de fractionnement isotopique.

Pour pouvoir prédire le fractionnement des isotopes, il faut prendre en compte le fait que les noyaux sont quantiques. En mécanique quantique, les oscillateurs harmoniques prennent des énergies quantifiées telles que :

$$E_n = \hbar\omega(1/2 + n) \quad (1.3)$$

où  $n$  correspond au niveau quantique ( $n=0$  pour l'état fondamental),  $\hbar$  est la constante de Planck et

$$\omega \propto \sqrt{\frac{k}{M}} \quad (1.4)$$

où  $k$  est la constante de raideur de l'oscillateur et  $M$  la masse d'un isotope. Pour un système à température  $T$ , les niveaux vibrationnels sont peuplés en suivant la loi de Bose-Einstein.

Pour comprendre l'origine du fractionnement isotopique, on peut considérer le cas d'un système à température nulle (voir figure 1.1). Dans ce cas, seul l'état fondamental est peuplé et on remarque que l'énergie du système n'est pas nulle, et qu'elle dépend de la masse :

$$E_0(k, M) = E(n = 0) = \frac{1}{2}\hbar\omega(k, M) \quad (1.5)$$

où  $\omega(k, M)$  dépend de la masse au travers la masse réduite du système  $\mu(M)$ .

On considère maintenant une seconde molécule diatomique  $BY$  que l'on appelle  $B$ . La liaison entre  $Y$  et  $B$  est caractérisée par la constante de l'oscillateur harmonique  $k_B$ . Si l'on écrit la variation d'énergie pour un échange entre deux isotopes  $Y$  et  $Y^*$  (qui est par convention un isotope rare de  $Y$ ) entre les systèmes  $A$  et  $B$ , cela

donne :

$$\Delta E = (E_0(k_A, M_Y) - E_0(k_A, M_{Y^*})) - (E_0(k_B, M_{Y^*}) - E_0(k_B, M_Y)) \quad (1.6)$$

En mécanique quantique, on observe qu'un échange isotopique, entre deux systèmes A et B dont les liaisons sont différentes, fait varier l'énergie libre du système à pression, température et volume constant :

$$\Delta E = \frac{\hbar}{2}(\sqrt{k_A} - \sqrt{k_B})\left(\sqrt{\frac{1}{M_Y}} - \sqrt{\frac{1}{M_{Y^*}}}\right) \quad (1.7)$$

Sur la figure 1.1, on remarque que les isotopes les plus lourds (qui ont une  $E_0$  plus faible) seront situés de façon privilégiée sur les sites les plus raides car cela diminue l'énergie totale du système ( $E_A + E_B$ ). Par conséquent, la proportion d'isotopes peut être modifiée lorsque l'on a des échanges possibles entre des sites de deux phases différentes à l'équilibre (voir figure 1.2). En plus d'avoir montré que le fractionnement isotopique est un effet purement quantique, nous avons montré qu'il est en partie dû à un effet de point zéro.

### 1.3. Equilibre thermodynamique

L'équilibre thermodynamique entre deux systèmes A et B peut donner lieu à un fractionnement des isotopes correspondant à une modification de la répartition des isotopes entre les deux systèmes.

**Constante d'échange** Le schéma 1.2 représente un équilibre entre deux phases séparées par une surface d'échange. On considère l'exemple d'un équilibre entre un minéral composé de deux isotopes et un liquide composé de molécules diatomiques, formées par les mêmes isotopes que le minéral. Les isotopes peuvent soit être

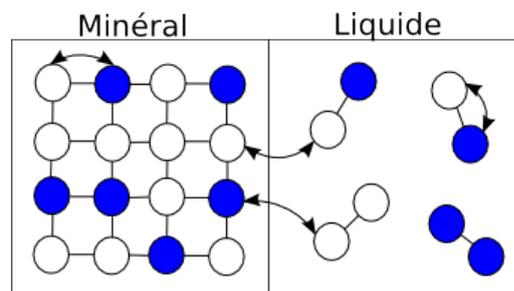
échangés au sein d'un même système (pas de fractionnement) soit entre les deux systèmes (ce qui donne lieu au fractionnement isotopique). Bien que cet équilibre ne soit pas une réaction chimique, on peut lui associer une équation d'équilibre de la forme :

$$Y_A + Y_B^* = Y_B + Y_A^* \quad (1.8)$$

où  $Y_A$  représente l'isotope Y dans la phase A,  $Y^*$  est un isotope rare de Y. Cet équilibre peut alors être décrit par une constante d'équilibre qui s'écrit sous la forme :

$$K_{ech} = \frac{[Y_A][Y_B^*]}{[Y_B][Y_A^*]} \quad (1.9)$$

Si le système n'est pas à l'équilibre, alors le rapport de concentration, que l'on appelle quotient de réaction et qui est noté  $Q_R$ , sera différent de  $K_{ech}$ . Le flux d'échange d'isotopes est traduit par la comparaison entre ces deux rapports. Par exemple, si  $Q_R < K_{ech}$  alors la réaction (1.8) va dans le sens direct.



**Figure 1.2.:** Schéma d'un équilibre entre un minéral constitué de deux isotopes (bleu et blanc) et un liquide composé de molécules diatomiques constituées de ces deux mêmes isotopes. Les flèches noires représentent les échanges possibles au sein d'un même système ou entre les deux systèmes à l'interface.

**Energie libre** Pour un échange à l'équilibre thermodynamique, l'énergie libre de Gibbs par atome s'écrit :

$$\Delta G = -k_B T \ln K_{ech} \quad (1.10)$$

où  $k_B$  est la constante de Boltzman. L'énergie libre de Gibbs s'écrit également en fonction des variables intensives et extensives du système thermodynamique :

$$\Delta G = \Delta(U + PV - TS) = \Delta U + \Delta(PV) - \Delta(TS) \quad (1.11)$$

où  $S$  est l'entropie du système,  $U$  est l'énergie interne du système.  $P$ ,  $V$  et  $T$  désignent la pression, le volume et la température du système.

**Variation d'énergie libre  $\Delta F$**  L'échange que l'on étudie peut être considéré à volume constant puisque l'on constate en général qu'il n'y a pas d'effet de l'échange isotopique sur le volume molaire (Schauble, 2004). On a alors :

$$\Delta G = \Delta U - \Delta(TS) = \Delta F \quad (1.12)$$

où  $F$  est l'énergie libre d'Helmoltz.

Par conséquent, la constante d'équilibre est définie par la variation d'énergie libre associée à un échange isotopique (eq. (1.10)) :

$$-k_B T \ln K_{ech} = \Delta F \quad (1.13)$$

$$K_{ech} = e^{-\Delta F/k_B T} \quad (1.14)$$

## 1.4. Calcul du facteur de fractionnement

### 1.4.1. Notations

**Définition du facteur de fractionnement** Les propriétés de fractionnement isotopique sont caractérisées par le facteur de fractionnement  $\alpha$  qui est égal à la

constante d'équilibre du système (Urey, 1947) :

$$\alpha Y_{A-B} = K_{ech} \quad (1.15)$$

Par conséquent, le facteur de fractionnement exprimé pour un échange isotopique entre les isotopes  $Y^*$  et  $Y$  entre les systèmes A et B, s'écrit, à partir de l'équation (1.13) :

$$\ln \alpha Y_{A-B}^* \approx -\frac{\Delta F}{k_B T} = -\frac{\Delta F_A - \Delta F_B}{k_B T} \quad (1.16)$$

où, par exemple,  $\Delta F_A$  correspond à la variation d'énergie libre associée à l'échange de Y par  $Y^*$  dans le système A.

**Fonction de partition** En physique statistique, on peut exprimer l'énergie libre dans l'ensemble canonique (N,V,T) à l'aide de la loi :

$$F_A(M) = -k_B T \cdot \ln(Z_A(M)) \quad (1.17)$$

où  $k_B$  est la constante de Boltzmann,  $Z_A$  est la fonction de partition du système A avec l'isotope Y. Ce qui donne, par exemple, pour la variation d'énergie libre dans le système A lors de l'échange d'isotopes Y par  $Y^*$  :

$$\Delta F_A = F_A(M^*) - F_A(M) = -k_B T (\ln Z_A(M^*) - \ln Z_A(M)) \quad (1.18)$$

Par conséquent, en remplaçant (1.18) dans (1.16), on obtient :

$$\Delta F = \Delta F_A - \Delta F_B = -k_B T [(\ln Z_A(M^*) - \ln Z_A(M)) - (\ln Z_B(M^*) - \ln Z_B(M))] \quad (1.19)$$

Et :

$$\alpha Y_{A-B}^* = \frac{Z_A(M^*) Z_B(M)}{Z_A(M) Z_B(M^*)} \quad (1.20)$$

où  $Z_A(M)$  correspond à la fonction de partition du système A avec l'isotope Y.  
<sup>30</sup> D'un point de vue calculatoire, on cherche à évaluer la variation d'énergie libre

associée à un échange isotopique entre deux systèmes. On montre ici que cela revient à calculer la fonction de partition de chacun des systèmes avec chaque isotope.

**$\beta$ -facteur** On définit ce qui s'appelle le  $\beta$ -facteur, tel que :

$$\ln \beta Y_A^* = -\frac{\Delta F_A}{k_B T} - \frac{3}{2} \ln \frac{M^*}{M} \quad (1.21)$$

où le second terme correspond à la variation d'énergie libre pour un changement de masse entre Y et Y\* pour un gaz monoatomique d'isotopes. La variation d'énergie libre pour un gaz monoatomique, s'écrit :

$$\frac{3}{2} \ln \frac{M^*}{M} \quad (1.22)$$

En comparant l'expression (1.21) à celle du facteur de fractionnement (1.16), on remarque que le  $\beta$ -facteur correspond à un facteur de fractionnement théorique entre la phase A et un gaz monoatomique d'isotopes de Y.

Il est possible d'écrire le  $\beta$ -facteur à partir des fonctions de partition (en utilisant l'équation (1.19) dans (1.21)) :

$$\beta Y_A^* = Z_A(M^*)/Z_A(M) \left( \frac{M}{M^*} \right)^{3/2} \quad (1.23)$$

En associant les équations 1.16 et 1.21, on obtient :

$$\ln \alpha Y_{A-B}^* \approx \ln \beta Y_A^* - \ln \beta Y_B^* \quad (1.24)$$

Dans cette équation, on remarque que le dernier terme de l'équation (1.21), correspondant à la contribution d'un gaz monoatomique d'isotopes de Y, s'annule.

**b-facteur** On introduit la notation suivante :

$$\ln bY_A = \frac{F_A(M)}{k_B T} - \frac{3}{2} \ln(M) \quad (1.25)$$

En utilisant cette forme, on peut réécrire (1.21) :

$$\ln \beta Y_A^* = \ln bY_A^* - \ln bY_A \quad (1.26)$$

**Facteur de fractionnement logarithmique** Étant donné que les facteurs de fractionnement sont très proches de 1 (la déviation est généralement de l'ordre de quelques ‰), en première approximation :

$$\ln(1 + \epsilon) \approx \epsilon \quad (1.27)$$

où  $\epsilon$  est très petit devant 1. Pour simplifier la lecture, nous discuterons les résultats en terme de facteur de fractionnement  $\alpha$  logarithmique et  $\beta$ -facteur logarithmique.

**Lien entre fractionnement mesuré et fractionnement calculé** Pour estimer le fractionnement isotopique, il faut mesurer le rapport de concentration entre deux isotopes dans les deux phases distinctes de l'équilibre. Pour que les valeurs soient comparables internationalement, on mesure également la concentration dans un standard international puis on calcule la déviation de l'échantillon par rapport à ce standard.

$$\delta Y_{ech.}^* = 1000 \frac{([Y^*]/[Y])_{echantillon} - ([Y^*]/[Y])_{std.}}{([Y^*]/[Y])_{std.}} \quad (1.28)$$

où  $\delta$  désigne la déviation exprimé en ‰. Pour obtenir le facteur de fractionnement qui correspond à la valeur que l'on calcule, il suffit de calculer le rapport des

déviations standards :

$$\alpha Y_{A-B}^* = \frac{1000 + \delta Y_A^*}{1000 + \delta Y_B^*} \quad (1.29)$$

Puisque les valeurs des  $\delta/1000$  sont petites devant 1, on a une relation approchée :

$$1000 \ln \alpha Y_{A-B}^* \approx \delta Y_A^* - \delta Y_B^* \quad (1.30)$$

Cette approximation, qui sera considérée comme vérifiée par la suite, nous permet de comparer directement nos calculs de  $\ln \alpha$  aux valeurs des signatures isotopiques  $\delta$  mesurées dans les deux phases. Il est à noter que cette relation est considérée comme erronée uniquement dans de très rares cas impliquant uniquement les isotopes de l'hydrogène.

#### 1.4.2. Méthodes pour calculer le fractionnement isotopique

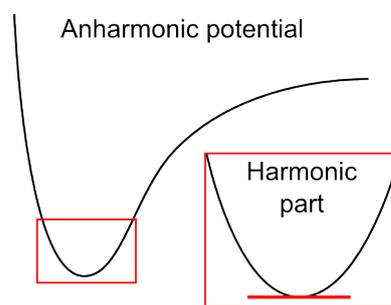
Pour calculer le fractionnement isotopique, il faut déterminer la variation d'énergie libre associée à un changement de masse dans deux systèmes à l'équilibre. Comme le fractionnement isotopique est un phénomène quantique, il faut que l'aspect quantique des noyaux soit pris en compte.

En couplant la dynamique moléculaire des intégrales de chemins (PIMD, voir sec. 2.4) avec la méthode de l'Intégration thermodynamique (voir section 1.4.2.b), il est possible d'avoir accès à la variation d'énergie libre d'un système, pour un changement de masse. Cette méthode permet de prendre en compte les aspects quantiques des noyaux sans négliger l'anharmonicité. Elle est appelée TI-PIMD et sera présentée dans le chapitre 2.5.1. Cependant, cette méthode requiert beaucoup de ressources en terme de temps de calcul.

Une autre méthode consiste à calculer le spectre vibrationnel lorsque l'approximation harmonique est valable. Cela permet de remonter à l'information sur l'aspect

quantique du noyau, et donc de calculer le fractionnement isotopique. Cependant, en négligeant l'anharmonicité on perd une partie de cette information car les niveaux d'énergie sont modifiés lorsque l'on se place dans l'approximation harmonique. L'erreur que l'on commet en se plaçant dans l'approximation harmonique dépend des systèmes étudiés.

#### 1.4.2.a. Approximation harmonique



**Figure 1.3.:** Puits de potentiel pour une interaction entre deux atomes. La partie du potentiel entourée en rouge, proche de la position d'équilibre, peut être approximée par un potentiel harmonique.

La méthode la plus couramment utilisée pour calculer le fractionnement isotopique consiste à se placer dans l'approximation harmonique. On considère que cette approximation est valable si les atomes sont dans leur position d'équilibre, c'est-à-dire que le système est à un minimum d'énergie (voir figure 1.3). Dans cette approximation, il est possible de calculer les fréquences des modes de phonon d'un système. Notons que si tous les atomes du système ne sont pas dans leur minimum d'énergie, on peut obtenir des fréquences négatives, correspondant à des modes imaginaires, signalant l'instabilité du système. Dans cette section, nous allons montrer comment il est possible de prendre en compte l'aspect quantique des noyaux à partir du spectre vibrationnel en calculant la fonction de partition du système quantique qui est reliée au  $\beta$ -facteur par l'équation (1.23).

Dans l'approximation harmonique, dans ce travail, nous avons uniquement étudié des systèmes assimilés à des solides cristallins (soit des minéraux, soit des configurations de liquides relaxées à 0 K). Notons qu'il est possible d'utiliser cette méthode pour d'autres systèmes tels que des molécules isolées. Pour parvenir à calculer le fractionnement, et donc la variation d'énergie libre, on considère un système cristallin qui est à son minimum d'énergie. Dans un système cristallin, seuls les états vibrationnels contribuent au fractionnement isotopique (Bottinga, 1968). On peut exprimer le rapport des fonctions de partitions intervenant dans l'équation du  $\beta$ -facteur (eq. (1.23)) :

$$\left(\frac{Z^*}{Z}\right) = \left(\frac{Z^*}{Z}\right)_{vib} = \left(\prod_{q=1}^{N_q} \prod_{i=1}^{3N} \frac{e^{-\mu_{i,q}^*/2} (1 - e^{-\mu_{i,q}})}{e^{-\mu_{i,q}/2} (1 - e^{-\mu_{i,q}^*})}\right)^{1/N_q} \quad (1.31)$$

où  $\mu_i = h\nu_i/k_B T$ , avec  $\nu_i$  les fréquences des modes de vibration du cristal (phonons),  $N_q$  est le nombre de points  $q$  utilisé pour échantillonner la zone de Brillouin et  $N$  est le nombre d'atomes dans la maille élémentaire. Dans le produit sur  $i$ , les trois premiers modes correspondent aux branches acoustiques. Dans la suite, les fréquences à  $\Gamma$  des modes de translation du système sont implicitement ignorées puisqu'elles sont théoriquement nulles.

En remplaçant (1.31) dans l'équation (1.23), le  $\beta$ -facteur s'écrit sous la forme :

$$\beta Y_A^* = \left(\prod_{q=1}^{N_q} \prod_{i=1}^{3N} \frac{e^{-\mu_{i,q}^*/2} (1 - e^{-\mu_{i,q}})}{e^{-\mu_{i,q}/2} (1 - e^{-\mu_{i,q}^*})}\right)^{1/N_q} \left(\frac{M}{M^*}\right)^{3/2} \quad (1.32)$$

Dans l'approximation harmonique, il est donc possible de calculer la fonction de partition quantique du système à partir du spectre vibrationnel calculé sur le système de type solide cristallin. Pour cela, on peut utiliser les méthodes présentées dans la section 1.4.2.a.

**Pour N échanges isotopiques** Dans le cas où l'on s'intéresse à un échange simultané de plusieurs isotopes situés sur plusieurs sites cristallins identiques, il est possible de calculer le  $\beta$ -facteur total avec l'équation :

$$\beta Y_A^* = \left( \prod_{q=1}^{N_q} \prod_{i=1}^{3N} \frac{e^{-\mu_{i,q}^*/2} (1 - e^{-\mu_{i,q}})}{e^{-\mu_{i,q}/2} (1 - e^{-\mu_{i,q}^*})} \right)^{1/N_q N_Y} \left( \frac{M}{M^*} \right)^{3/2} \quad (1.33)$$

où  $N_Y$  correspond au nombre de sites pouvant échanger des isotopes. La puissance en  $1/N_Y$  provient du fait que la contribution est comptée  $N_Y$  fois.

**Théorème de Teller-Redlich et Limite haute température (LHT)** A haute température, les effets quantiques deviennent négligeables et le système tend vers un système classique. Le fractionnement isotopique étant un phénomène purement quantique, le facteur de fractionnement tend vers 1 dans la limite des très hautes températures ( $\mu \ll 1$ ). Par conséquent, pour l'équation de  $\beta$  (1.32), la règle de haute température (Kieffer, 1982) donne :

$$\left( \prod_{q=1}^{N_q} \prod_{i=1}^{3N} \frac{\mu_{i,q}^*}{\mu_{i,q}} \right)^{1/N_q} \left( \frac{M}{M^*} \right)^{3/2} = 1 \quad (1.34)$$

En remplaçant le rapport des masses dans l'équation (1.32), on peut écrire l'expression de  $\beta$  dans la limite haute température :

$$\beta Y_A^*(LHT) = \left( \prod_{i=1}^{3N} \prod_{q=1}^{N_q} \frac{\nu_{q,i}^*}{\nu_{q,i}} \frac{e^{-h\nu_{q,i}^*/2}}{1 - e^{-h\nu_{q,i}^*}} \frac{1 - e^{-h\nu_{q,i}}}{e^{-h\nu_{q,i}/2}} \right)^{1/(Nq)} \quad (1.35)$$

Cette règle permet d'imposer la convergence à haute température. Dans ce travail, nous avons vérifié que cette approximation était valable et nous l'avons utilisée par simplicité.

**Approximation du Point Gamma** Pour des systèmes de grande taille (ayant par conséquent une petite zone de Brillouin), la diffusion dans la zone de Brillouin peut être négligeable. Par conséquent, il est possible de ne considérer que le point  $\Gamma$  qui correspond au centre de la zone dans le produit de l'équation 1.35 :

$$\beta Y_A^*(\Gamma, LHT) = \left( \prod_{i=3}^{3N} \frac{\nu_{\Gamma,i}^* e^{-h\nu_{\Gamma,i}^*/2}}{\nu_{\Gamma,i}} \frac{1 - e^{-h\nu_{\Gamma,i}}}{e^{-h\nu_{\Gamma,i}/2}} \right) \quad (1.36)$$

où les trois premiers modes (i), qui correspondent à des modes acoustiques, sont négligés en raison de leur fréquence qui doit être nulle au point  $\Gamma$ .

#### 1.4.2.b. Intégration Thermodynamique (TI)

Nous avons vu précédemment que l'énergie libre  $F$  était liée à la fonction de partition par l'équation (1.17). Pour calculer la fonction de partition, il faut connaître tous les micro-états du système. Pour cela, on échantillonne l'espace des phases à l'aide, par exemple, d'une dynamique moléculaire. Dans ce travail, nous avons utilisé la méthode PIMD qui permet de prendre en compte l'aspect quantique des noyaux, ce qui est essentiel pour prédire le fractionnement isotopique.

Généralement, on ne s'intéresse pas à la valeur absolue de l'énergie libre, mais plutôt à la variation de l'énergie libre qui permet d'obtenir les quantités thermodynamiques d'un système. Plusieurs méthodes ont été développées pour calculer la variation d'énergie libre, telle que la théorie de la perturbation de l'énergie libre (FED, Zwanzig (1954)), la méthode *Adiabatic Free Energy* (AFED, Rosso et al. (2002)) ou encore, l'Intégration Thermodynamique (*Thermodynamics Integration*, TI). Dans ce travail, nous avons utilisé la méthode de la TI qui consiste à faire évoluer le système de façon adiabatique de l'état initial à l'état final. Pour cela, on introduit un paramètre, que l'on appelle  $\lambda$ , qui permet de faire évoluer le système selon un chemin quelconque. On exprime la dérivée continue de l'énergie libre par

rapport à  $\lambda$ . Afin d'obtenir la variation d'énergie libre entre les deux états, on réalise ensuite une intégration continue telle que :

$$\Delta F = \int_0^1 \frac{dF(\lambda)}{d\lambda} d\lambda \quad (1.37)$$

où  $\lambda$  varie de 0 à 1 lorsque le système passe de l'état initial à l'état final.

La valeur de  $dF/d\lambda$  peut être calculée avec une dynamique moléculaire. De façon pratique,  $dF/d\lambda$  est calculée sur un nombre fini de dynamiques moléculaires correspondant à différentes valeurs de  $\lambda$  à l'aide d'estimateurs. Dans la section 2.5.1.b, nous présenterons les estimateurs de  $dF(m)/d\lambda(m)$  que nous utiliserons pour calculer les propriétés de fractionnement. Par la suite, on réalise l'intégration thermodynamique, devenue une somme discrète, pour  $\lambda$  allant de 0 à 1. Théoriquement, plus le nombre de points est grand, plus l'intégrale discrète est exacte.

## 1.5. Temps de calcul

Dans le tableau 1.2 sont répertoriés les temps de calcul approximatifs pour différentes méthodes de calcul et plusieurs systèmes. Ces méthodes et ces systèmes seront présentés dans la suite de ce manuscrit.

Précisons qu'une partie de ces données est estimée à partir des temps de calcul observés pour d'autres méthodes. De plus, les temps de calcul observés l'ont été sur des plate-formes (jade au CINES et hyperion au CALMIP) qui ont des structures semblables (cluster de type SGI Altix ICE 8200) mais des vitesses d'exécution réelles et constatées différentes. Ceci peut être dû à l'optimisation des bibliothèques pour la compilation ou à des capacités différentes par exemple en vitesse d'écriture ou de lecture. Les données de ce tableau sont donc dépendantes de ces spécificités techniques et sont simplement données à titre d'exemple.

**Table 1.2.:** Temps de calcul pour différentes méthodes.

Méthode	Système	Interactions	Temps de calcul approximatifs
Relaxation <sup>[1]</sup>	Si <sub>2</sub> O	<i>ab initio</i>	< 1h
Harmonique <sup>[2]</sup>	Si <sub>2</sub> O	<i>ab initio</i>	1 h
CPMD <sup>[3]</sup>	H <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub>	<i>ab initio</i>	10 000 h
Relaxation <sup>[1]</sup>	H <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub>	<i>ab initio</i>	500 h
Harmonique <sup>[2]</sup>	H <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub>	<i>ab initio</i>	5000 h
Relaxation <sup>[1]</sup>	Li <sup>+</sup>	empirique	<< 1 h
Harmonique <sup>[2]</sup>	Li <sup>+</sup>	empirique	< 1 h
TI-PIMD <sup>[4]</sup>	Li <sub>2</sub> O	empirique	1000 h
TI-PIMD <sup>[4]</sup>	Li <sup>+</sup>	empirique	5000 h
TI-PIMD <sup>[4]</sup>	Li <sup>+</sup>	<i>ab initio</i>	250 000 h (estimation)

<sup>1</sup> Calcul d'optimisation des positions à 0 K ;

<sup>2</sup> Calcul du  $\beta$ -facteur dans l'approximation harmonique sur un système relaxé pour un seul point q de la zone de Brillouin ;

<sup>3</sup> Calcul d'une trajectoire CPMD ;

<sup>4</sup> Calcul du  $\beta$ -facteur avec la méthode TI-PIMD.

Ce tableau permet de constater que les temps de calcul avec des potentiels empiriques sont significativement plus courts que ceux avec des méthodes *ab initio* (pour plus de détails sur ces méthodes, voir sec. 2.2). D'autre part, on peut observer que la méthode TI-PIMD (voir sec. 2.5.1) nécessite des ressources numériques importantes. En particulier, si on choisit de réaliser une TI-PIMD *ab initio*. Néanmoins, la méthode TI-PIMD permet une meilleure parallélisation que les méthodes utilisées pour le calcul dans l'approximation harmonique.

## 1.6. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons montré que le fractionnement isotopique était un effet purement quantique dû, en partie, à des effets de point zéro. Dans un second temps, nous avons montré que pour calculer ce fractionnement isotopique à

l'équilibre, il est nécessaire de calculer la variation d'énergie libre associée à un échange d'isotopes entre les deux systèmes. Cela peut être fait en ayant recours à la méthode PIMD, couplée à l'intégration thermodynamique. Enfin, nous avons montré que, dans l'approximation harmonique, le spectre vibrationnel permet de calculer les propriétés de fractionnement isotopique.

# Chapitre 2. Méthodologie

## 2.1. Introduction

Le facteur de fractionnement mesure le partage isotopique entre deux phases. Dans ce travail, nous nous sommes intéressés au fractionnement isotopique à l'équilibre car il est plus facile à calculer et permet de discuter de nombreux systèmes. Pour le calculer, nous avons vu qu'il était nécessaire de calculer la variation d'énergie libre qui est associée à un échange d'isotopes entre les deux systèmes (voir sec. 1.2).

Bien que le fractionnement isotopique se mesure à l'échelle macroscopique, il s'agit d'un phénomène purement atomique. Pour le comprendre, on cherche donc à simuler des systèmes à l'échelle atomique et à calculer leurs propriétés (en particulier  $\Delta F$ ). Dans l'introduction générale, nous avons vu que les méthodes de calculs du  $\beta$ -facteur associées à une phase solide sont bien maîtrisées et permettent d'obtenir des résultats précis et fiables. Dans ce travail de thèse, nous nous sommes intéressés principalement à de nouvelles méthodes pour calculer la variation d'énergie libre associée à un changement de masse dans une phase liquide. Dans ce chapitre, nous nous attacherons donc à présenter les méthodes utilisées dans ce travail (les applications sont présentées au chapitres 3 et 4).

En se plaçant dans l'approximation de Born-Oppenheimer (voir Born et Oppen-

heimer (1927) et sec. 2.2), il est possible de dissocier le système nucléaire du système électronique, qui définit les interactions entre les noyaux. On peut donc traiter d'une part le mouvement des noyaux et d'autre part les interactions. Il existe plusieurs méthodes pour traiter les interactions entre atomes, parmi lesquelles : les méthodes empiriques, qui sont simples à mettre en place et qui sont adaptées pour étudier de grands systèmes ou des systèmes évoluant dans le temps ou pour calculer des propriétés statistiquement (Dynamique Moléculaire, voir sec. 2.3.2) ; les méthodes dites *ab initio*, pour lesquelles on cherche à calculer la structure électronique. On s'intéressera en particulier à la théorie de la fonctionnelle densité (Density Functionnal Theory, DFT sec. 2.2.2) qui permet de réaliser des calculs semi-quantitatifs et prédictifs des propriétés physico-chimiques (dissociation de molécules, par exemple). Cependant, ces méthodes requièrent beaucoup de ressources numériques ce qui limite leur application à des systèmes de petite taille. Pour traiter les liquides, on a recours à des méthodes de dynamique moléculaire (DM ou *Molecular Dynamics*, MD). En dynamique moléculaire classique, les noyaux des atomes sont traités classiquement (points). Puisque le fractionnement isotopique est un phénomène nucléaire quantique (voir chapitre 1), il est nécessaire de prendre en compte l'aspect quantique des noyaux. Pour cela, il est possible de calculer la fonction de partition quantique du système à partir du spectre de vibrations en se plaçant dans l'approximation harmonique (voir sec. 2.5.2).

Néanmoins, cette approximation est inadaptée pour traiter des systèmes anharmoniques tels que les liquides auxquels on s'intéresse dans ce travail. Pour aller au-delà de l'approximation harmonique tout en considérant l'aspect quantique des noyaux, on peut utiliser la méthode des Intégrales de Chemin (*Path Integral Molecular Dynamics*, PIMD, voir sec. 2.4). En couplant cette méthode avec une Intégration Thermodynamique (TI-PIMD, sec. 2.5.1), il est possible de calculer les propriétés de fractionnement isotopique, à température finie et sans approximation

non-contrôlable (telles que l'approximation harmonique).

Ce chapitre est donc organisé de la façon suivante : d'abord, nous détaillerons les méthodes permettant de calculer les interactions entre atomes ; nous présenterons la méthode de la dynamique moléculaire avec des interactions de type empiriques puis *ab initio*. Nous nous intéresserons ensuite à la PIMD qui permet de prendre en compte l'aspect quantique des noyaux, tout en conservant l'information sur l'anharmonicité du système ; et enfin, nous montrerons comment calculer le fractionnement isotopique à partir de la méthode TI-PIMD ou par le calcul des vibrations dans l'approximation harmonique.

## 2.2. Description des interactions

Dans cette partie, nous allons décrire le calcul des interactions entre atomes dans un système en physique du solide. On se place dans l'approximation de Born-Oppenheimer (Born et Oppenheimer, 1927) qui permet de séparer le système électronique (interactions entre atomes) du mouvement des atomes. Cette approximation est basée sur le fait que la masse d'un proton est environ 1800 fois plus grande que la masse d'un électron, ce qui permet de supposer que la vitesse des noyaux est très inférieure à celle des électrons. On souhaite donc calculer les forces agissant sur les atomes d'un système polyatomique.

### 2.2.1. Potentiels empiriques

La méthode la plus simple est de proposer une forme analytique qui reproduit les données expérimentales. Cette méthode est dite "empirique" puisque les paramètres du potentiel sont déterminés à partir des mesures expérimentales. Plus précisément, on cherche à reproduire les propriétés structurales, dynamiques (vibration, diffusion) et éventuellement énergétiques de ces phases. Pour une phase solide, la structure est donnée par les expériences de diffraction donnant les paramètres de maille et positions réduites. Pour les liquides, la structure est donnée par la fonction de distribution radiale, mesurée par diffraction de neutron. Les propriétés vibrationnelles d'un solide sont données par les fréquences vibrationnelles mesurées par spectroscopie Raman ou infra-rouge, ou par diffusion inélastique de neutrons. Pour un liquide, les propriétés vibrationnelles peuvent être calculées à partir de la fonction d'auto-corrélation des vitesses et comparées aux spectres infra-rouge. Dans cette section, nous allons décrire les potentiels que nous avons utilisés dans le cadre de l'étude de l'équilibre entre  $\text{Li}_2\text{O}$  et  $\text{Li}^+$  dans l'eau.

Les potentiels sont construits comme une superposition de termes décrivant les interactions inter-atomiques (force coulombienne, interactions fortes ou liaisons covalentes, par exemple). Ces potentiels sont très largement utilisés, principalement en raison de leur simplicité d'utilisation, mais aussi car les temps de calcul sont courts par rapport à ceux des méthodes *ab initio* (voir sec. 2.2.2).

Un des intérêts des potentiels empiriques est que les forces sont obtenues analytiquement en dérivant le potentiel (fonction continue et dérivable). Par exemple, les forces entre deux atomes séparés d'une distance  $R$  s'écrivent :

$$\mathbf{F} = -\nabla V(R, \Theta) \quad (2.38)$$

où  $V$  est le potentiel d'interaction entre les deux atomes, qui ne dépend ici que de la distance interatomique et de l'angle formé par trois atomes.

Les potentiels empiriques sont caractérisés par le type d'interactions qu'ils décrivent (par exemple : Lennard Jones — liaisons faibles ; Buckingham — liaisons ioniques ; EAM — métaux) et par le nombre d'atomes qui sont en interaction (par exemple les potentiels de paire entre deux atomes). Les potentiels empiriques sont donc peu transférables et peu adaptés pour étudier des structures complexes. Par exemple, dans notre étude nous nous sommes intéressés au minéral  $\text{Li}_2\text{O}$  et à la polyolithionite, qui ne peuvent être traités avec les mêmes potentiels.

Dans notre étude, nous avons calculé les propriétés de fractionnement du lithium en solution avec la méthode TI-PIMD (voir sec. 2.5.1). Comme nous le verrons par la suite, cette méthode est une méthode lourde en terme de temps de calcul. Par conséquent, nous avons opté pour l'utilisation de potentiels empiriques, afin d'avoir, dans un premier temps, une vue globale des difficultés de la méthode. Dans la section suivante, nous présentons les potentiels qui ont été utilisés pour ce travail. Plusieurs types d'interaction ont été considérés.

Pour traiter les interactions électrostatiques dues aux charges, nous avons utilisé le potentiel de Coulomb :

$$V(R_{IJ})_{Coul.} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z(I)Z(J)}{R_{IJ}^2} \quad (2.39)$$

où  $R_{IJ}$  est la distance interatomique,  $Z$  est la charge des ions,  $e$  la charge élémentaire d'un électron et  $\epsilon_0$  la constante diélectrique dans le vide. Pour modéliser les interactions intramoléculaires dans la molécule d'eau, nous avons utilisé un potentiel harmonique et un potentiel harmonique angulaire qui sont de la forme :

$$V(R_{IJ}) = -kR_{IJ}^2 \quad (2.40)$$

$$V(\theta) = -k_\theta\theta^2 \quad (2.41)$$

où  $\theta$  est l'angle formé par trois atomes ( $\widehat{HOH}$  pour l'eau).  $k$  et  $k_\theta$  sont des constantes associées à la raideur de l'oscillateur harmonique.

Les forces répulsives, dans les liaisons ioniques, ont été modélisées avec des potentiels de type Buckingham (Buckingham, 1938) :

$$V(R_{IJ})_{Buck.} = A \exp[-BR_{IJ}] \quad (2.42)$$

où  $R_{IJ}$  est la distance interatomique,  $A$  et  $B$  sont des constantes paramétrées.

Les liaisons faibles, de type Van Der Waals, ainsi que l'effet du principe de superposition de Pauli, répulsif, sont modélisés avec des potentiels de type Lennard-Jones (Jones, 1924) :

$$V(R_{IJ})_{LJ} = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{R_{IJ}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{R_{IJ}} \right)^6 \right] = \epsilon \left[ \left( \frac{r_0}{r} \right)^{12} - 2 \left( \frac{r_0}{r} \right)^6 \right] \quad (2.43)$$

où  $\epsilon$  correspond à l'énergie d'ionisation,  $\sigma$  à la distance d'équilibre et  $r_0$  est la distance pour laquelle le potentiel est minimum.

Li <sub>2</sub> O				
Type d'interaction	Type de potentiel	Référence	Interaction	Données
Charge	Coul. (eq. (2.39))	Goel et al. (2004)	O <sup>2-</sup> Li <sup>+</sup>	Z(O <sup>2-</sup> ) : -1.5 Z(Li <sup>+</sup> ) : +0.75
Ionique	Buck. (eq. (2.42))	Goel et al. (2004)	Li-O	A : 1822 eV ; B : 4.07 Å <sup>-1</sup>

Li <sup>+</sup> , Cl <sup>-</sup> , H <sub>2</sub> O				
Type d'interaction	Type de potentiel	Référence	Interaction	Données
Charge	Coul. (eq. (2.39))	Lyubartsev et al. (2001) Paesani et al. (2006)	Li <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup> H <sup>+</sup> O <sup>2-</sup>	Z(Li <sup>+</sup> ) : +1 Z(Cl <sup>-</sup> ) : -1 Z(H <sup>+</sup> ) : +0.42 Z(O <sup>2-</sup> ) : -0.84
Intra-moléculaire	Harm. (eq. (2.40))	Paesani et al. (2006)	O-H $\widehat{HOH}$	k <sub>O-H</sub> : 45.92 eV.Å <sup>-2</sup> k <sub><math>\widehat{HOH}</math></sub> : 3.29 eV.rad <sup>-2</sup> ; $\theta_{eq}$ : 112°
Inter-moléculaire	Buck. (eq. (2.42)) L-J (eq. (2.43))	Lyubartsev et al. (2001) Paesani et al. (2006) Heinzinger (1985)	Li-O O-O Li-Li Li-Cl Cl-O Cl-Cl	A : 387.42 eV ; B : 3.63 Å <sup>-1</sup> $\sigma$ : 3.165 Å ; $\epsilon$ : 0.00161 eV $\sigma$ : 2.37 Å ; $\epsilon$ : 0.00154 eV $\sigma$ : 3.615 Å ; $\epsilon$ : 0.00164 eV $\sigma$ : 4.02 Å ; $\epsilon$ : 0.00192 eV $\sigma$ : 4.86 Å ; $\epsilon$ : 0.00174 eV
Pas d'interactions autres que la charge			H-H Li-H O...H	- - -

**Table 2.3.:** Caractéristiques et valeurs des paramètres des potentiels utilisés pour le système Li<sub>2</sub>O et le liquide composé d'atomes de lithium, de chlore et de molécules d'eau.

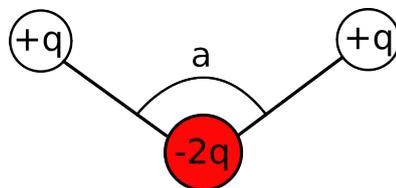
### 2.2.1.a. Potentiels d'interactions pour $\text{Li}_2\text{O}$

$\text{Li}_2\text{O}$  est un solide ionique. Nous avons modélisé les interactions en utilisant les potentiels proposés par Goel et al. (2004). Ces potentiels ont été créés pour reproduire au mieux le spectre de fréquences de  $\text{Li}_2\text{O}$ , au détriment des propriétés structurales. Dans le cadre de l'étude du facteur de fractionnement, qui est fortement lié aux propriétés vibrationnelles des systèmes, il s'agit donc de potentiels bien adaptés. Puisque  $\text{Li}_2\text{O}$  est un solide ionique, les liaisons ont été modélisées avec une charge ainsi qu'avec les potentiels de type Buckingham (voir tab. 2.3).

### 2.2.1.b. Potentiels d'interactions pour le lithium en solution

La phase liquide est naturellement un système anharmonique. Pour l'étude du fractionnement du lithium entre minéral et solution, nous avons choisi d'utiliser la méthode TI-PIMD (voir sec. 2.5.1) qui permet de prendre en compte les effets quantiques sur les noyaux en considérant l'anharmonicité des systèmes. L'un des problèmes avec les potentiels empiriques est qu'une grande partie d'entre eux est créée en se basant sur des structures expérimentales, qui incluent déjà des effets nucléaires quantiques (en particulier les effets quantiques sur la structure, Stern et Berne (2001)). Par conséquent, si l'on utilise ces potentiels avec la méthode TI-PIMD, le risque est de prendre en compte deux fois ces effets (Wallqvist et Berne, 1985). Paesani et al. (2006) montrent qu'il est possible, en optimisant les paramètres à partir d'une trajectoire PIMD, de ne pas prendre en compte l'effet quantique dans le potentiel. Une autre approche consiste à paramétrer les potentiels à partir de dynamiques moléculaires *ab initio* classiques, au lieu de données expérimentales. Dans ce cas le problème évoqué précédemment ne se pose pas. Dans cette étude, nous avons pris soin d'utiliser des potentiels qui ont soit été créés à partir de dynamiques moléculaires *ab initio*, soit explicitement construits

pour ne pas prendre en compte les effets dus à l'aspect quantique des noyaux.



**Figure 2.4.:** Schéma du potentiel à trois pôles pour la molécule d'eau

**Modèle pour la molécule d'eau** Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à des solutions aqueuses. Les modèles les plus simples sont rigides (O-H et  $\widehat{HOH}$  figés) et comprennent 3 sites (H et O portent chacun une charge et O interagit avec les autres molécules d'eau via un potentiel de type Lennard-Jones, voir figure 2.4). Cependant, il existe un nombre important de modèles allant jusqu'aux plus compliqués, prenant en compte les électrons non-liants de l'oxygène ou encore une correction du moment dipolaire de la molécule d'eau.

Parmi les plus répandus, on compte les modèles *Transferable Intermolecular Potential* (TIP, Jorgensen (1981)) et les dérivés du modèle *Simple Point Charge* (SPC, Berendsen et al. (1981), voir figure 2.4). Par exemple, le modèle SPC/E de Berendsen et al. (1987) est un modèle rigide à 3 sites qui considère, en plus, un terme correctif au moment dipolaire de la molécule d'eau. Certains modèles dérivés du modèle SPC ajoutent des degrés de liberté et sont dits "flexibles" (la distance O-H et l'angle  $\widehat{HOH}$  évoluent sous l'influence de potentiels harmoniques), c'est le cas du modèle SPC/Fw (Wu et al., 2006). Ce modèle donne de bons résultats pour le calcul des propriétés thermodynamiques, structurales et cinétiques malgré sa simplicité.

Cependant, tous ces potentiels empiriques ont été construits pour reproduire la structure expérimentale des liquides à partir de dynamiques moléculaires classiques. Comme la structure des liquides inclue des effets quantiques, ces potentiels

contiennent artificiellement des effets quantiques (voir chapitre 4). Récemment, Paesani et al. (2006) ont proposé d'adapter le modèle SPC/Fw en excluant explicitement la contribution des effets nucléaires quantiques. Pour cela, ils ont utilisé la méthode PIMD (que l'on présentera par la suite, voir sec. 2.4) qui permet de réaliser une dynamique moléculaire en prenant en compte ces effets. La PIMD, à 300 K, a été d'abord réalisée avec le potentiel flexible SPC/Fw, où les résultats observés étaient en désaccord avec l'expérience (déstructuration du liquide à cause de la sur-estimation de l'affaiblissement de la liaison hydrogène par les effets nucléaires quantiques). Par la suite, les paramètres du modèle ont été redéfinis dans le but que les résultats de la PIMD soient en accord avec l'expérience pour donner le modèle q-SPC/Fw (*Quantum Simple Point Charge Flexible Water model*).

En raison de sa grande simplicité, de son paramétrage adapté à la méthode PIMD, et de sa capacité à bien reproduire les propriétés structurales (voir sec. 4.3) et dynamiques de l'eau, nous avons choisi dans notre étude d'utiliser ce dernier modèle. Ce modèle est composé de 3 sites correspondant aux trois atomes de la molécule d'eau. Pour les interactions intramoléculaires, puisqu'il s'agit d'un modèle flexible, on définit un oscillateur harmonique pour la liaison O-H (voir tableau 2.3) ainsi qu'un oscillateur harmonique angulaire qui permet de contrôler l'angle  $\widehat{HOH}$  de façon à ce qu'il oscille autour de  $112^\circ$ . Notons que cet angle est volontairement choisi plus grand que celui de la molécule d'eau mesuré expérimentalement ( $104.45^\circ$ ) afin de mieux reproduire le moment dipolaire de la molécule. En ce qui concerne les interactions intermoléculaires, les forces électrostatiques de coulomb sont prises en compte en attribuant une charge  $+q$  à chaque atome H et  $-2q$  à l'atome O (voir tableau 2.3).

**Potentiel Li-O** Dans le cadre de cette étude, le choix des potentiels empiriques pour la liaison Li-O est central puisque les premiers voisins du lithium sont exclusivement des atomes d'oxygène (dans nos modèles, pour le liquide, il s'agit d'atomes d'oxygène des molécules d'eau voisines). Nous avons décidé d'utiliser des potentiels définis par Lyubartsev et al. (2001) (voir tableau 2.3). Dans cette étude, les auteurs ont cherché à modéliser l'interaction  $\text{Li}^+\text{-O}$  dans l'eau en se basant sur des dynamiques moléculaires *ab initio* classiques (méthode CPMD, voir sec. 2.3.3.a). Ils ont montré que les potentiels de type Buckingham sont bien adaptés pour correspondre aux données obtenues par dynamique moléculaire *ab initio*, ce qui est cohérent avec le fait que la liaison est ionique. Ces potentiels sont obtenus en utilisant le modèle SPC pour l'eau et en utilisant la méthode Monte-Carlo inversée.

Dans Lyubartsev et al. (2001), l'aspect structural de la solution est comparé entre les méthodes *ab initio* et les dynamiques moléculaires avec potentiels empiriques. Les auteurs remarquent un bon accord entre les deux pour un système contenant 32 molécules d'eau (correspondant à celui utilisé pour la dynamique moléculaire *ab initio*). Malheureusement, ils observent aussi (voir figure 1 de Lyubartsev et al. (2001)) des effets de taille pour un système plus grand (contenant 256 molécules d'eau) car le système utilisé pour définir les paramètres du potentiel est trop petit. En particulier, on remarque que dans le petit système la solution est sur-structurée. Néanmoins, ils notent que la distance Li-O moyenne est correcte, c'est-à-dire que la première couche de voisins du lithium, à laquelle nous nous intéressons particulièrement, est bien reproduite. De plus, puisque le potentiel est issu d'un paramétrage basé sur des dynamiques moléculaires classiques, les effets quantiques nucléaires ne sont pas présents, ce qui est un atout dans l'objectif d'utiliser la méthode PIMD. Dans notre étude, nous avons pris soin de vérifier que les structures de nos liquides sont bien en accord avec les données obtenues sur de l'eau

(calculs : Stern et Berne (2001); mesures expérimentales : Soper (2000)).

**Autres potentiels de la solution** Dans nos liquides, nous avons équilibré la charge du lithium avec autant d'atomes de chlore. Pour cette raison, nous avons besoin de potentiels d'interaction pour Li-Cl et Cl-O. De plus, dans les systèmes comprenant plusieurs atomes de lithium et donc de chlore, nous avons besoin des potentiels d'interaction Li-Li et Cl-Cl. Dans nos systèmes, Li et Cl sont éloignés et la liaison Cl-O est faible. D'autre part, les propriétés de fractionnement isotopique sont fortement liées à la structure locale autour des éléments fractionnants. L'influence de l'atome de Cl, que nous avons utilisé comme contreion, peut alors être négligée. Par conséquent, on considère que les interactions avec l'atome de Cl interactions sont faibles et on peut utiliser des potentiels de type Lennard-Jones (forces de type Van der Waals). Les paramètres des potentiels sont présentés dans le tableau 2.3 et sont issus de l'étude de Heinzinger (1985). Dans cette étude, les auteurs ont paramétré leurs potentiels à partir d'une dynamique moléculaire classique en comparant avec des données expérimentales sur la structure. Par conséquent, des effets quantiques sont inclus dans les potentiels. Ce problème est a priori minime, d'une part car on ne s'intéresse pas à l'effet de la présence du chlore dans la solution (nous avons vérifié que dans nos dynamiques, la distance entre Li et Cl dans la solution était grande devant la distance Li-Cl ionique) et d'autre part, en raison du fait que O et Cl sont des atomes lourds pour lesquels les effets quantiques sont certainement limités.

**Limites** L'une des principales limitations à l'utilisation des potentiels empiriques est qu'ils sont difficilement transférables. En particulier, lorsque l'on considère des minéraux complexes, tels que la polyolithionite (voir sec. 4.3.1). D'autre part, il serait intéressant d'étudier en détails la transférabilité des potentiels en fonction de

la température et de la densité. En particulier, pour la solution, nous avons utilisé des potentiels, créés pour des systèmes à 300 K, à plusieurs températures (300 K, 365 K et 400 K). Dans la section suivante, nous présentons la DFT (*Density Functional Theory*) qui permet de calculer la structure électronique du système et donc de réaliser des calculs cohérents pour des systèmes très différents. De plus, ces méthodes permettent de faire des calculs indépendants des mesures expérimentales.

### 2.2.2. Calcul de la structure électronique

Pour dépasser les limites des potentiels empiriques, on cherche à résoudre l'équation de Schrödinger indépendante du temps (Schrödinger, 1926, eq. (2.45)) pour des électrons du système (en considérant toujours l'approximation de Born-Oppenheimer qui permet de séparer le mouvement des électrons de celui des noyaux). En résolvant cette équation, il est possible de calculer l'énergie de l'état fondamental. Le problème est que le nombre de variables dans l'équation de Schrödinger croît très rapidement avec le nombre d'atomes ce qui rend, en principe, le problème insolvable. Il existe cependant des méthodes qui permettent de résoudre ces équations (appelées *ab initio*, car elles permettent de décrire intégralement le système quantique sans connaître a priori ses caractéristiques (forces d'interactions, distances d'équilibre, fréquences de vibrations)). Dans ce chapitre, nous allons présenter l'une de ces méthodes, appelée *Density Functional Theory* (DFT).

#### 2.2.2.a. Hamiltonien du système électronique

Avec la DFT, on souhaite résoudre l'équation de Schrödinger pour le système électronique d'un système atomique dont le Hamiltonien s'écrit, pour  $n$  électrons

et N atomes, sous la forme suivante :

$$\hat{H} = \left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + E_{II} \right] \quad (2.44)$$

où I correspond aux noyaux de charge  $Z_I$ , de position  $\mathbf{R}_I$  et de masse M et i, j deux électrons du système de charge e, de masse  $m_e$  et de position  $\mathbf{r}_i$  et  $\mathbf{r}_j$ . Le premier terme décrit l'énergie cinétique des électrons, tandis que les deux termes suivants correspondent aux interactions coulombiennes entre particules chargées (noyaux chargés positivement et électrons chargés négativement).  $E_{II}$  est l'énergie d'interaction entre atomes qui est ici supposée constante puisque les atomes sont fixes. Dans la suite, les notations en lettres majuscules (R, M, I) représenteront les noyaux et en lettres minuscules (r, m et i) les électrons.

En mécanique quantique, l'énergie du système décrit ci-dessus est obtenue en résolvant l'équation de Schrödinger indépendante du temps :

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (2.45)$$

Par convention, le Hamiltonien (2.44), qui décrit la partie électronique du système (et qui donc caractérise les interactions entre les atomes), peut s'écrire sous la forme simplifiée suivante :

$$\hat{H} = [\hat{T} + \hat{V}_{ext} + \hat{V}_{ee} + E_{II}] \quad (2.46)$$

Où  $\hat{V}_{ext}$  correspond au potentiel agissant sur les électrons dû à la présence des noyaux,  $\hat{V}_{ee}$  correspond aux interactions électrons-électrons et  $\hat{T}$  est le terme de l'énergie cinétique des électrons.

### 2.2.2.b. Matrice densité

Étant donné que la résolution de l'équation de Schrödinger pour le Hamiltonien 2.45 est une fonction à  $3n$  variables, l'effort nécessaire pour la calculer croît très rapidement. Même pour des systèmes assez petits (quelques dizaines d'atomes), les ordinateurs actuels ne peuvent obtenir cette solution en un temps raisonnable. C'est ce qui motive encore aujourd'hui l'utilisation de la DFT qui, comme cela sera détaillé dans la section 2.2.2.c, consiste à montrer que la densité qui minimise l'énergie (ou plus exactement la fonctionnelle énergie de la densité) est la densité exacte de l'état fondamental. Ceci permet de remplacer le problème à  $3n$  variables en un problème à 3 variables d'espace (la densité étant une fonction des variables d'espace).

En mécanique quantique, on définit l'opérateur densité comme le produit scalaire suivant :

$$\hat{n} = p_i |\Psi_i\rangle\langle\Psi_i| \quad (2.47)$$

où  $|\psi_i\rangle$  sont les fonctions d'ondes du système électronique et  $p_i$  est la probabilité moyenne d'occupation de l'état  $i$ . Ce qui permet d'écrire la valeur moyenne d'une observable :

$$\langle\hat{A}\rangle = p_i \langle\Psi_i|\hat{A}|\Psi_i\rangle = Tr(\hat{n}\hat{A}) \quad (2.48)$$

On peut donc, avec la connaissance de l'opérateur densité, calculer la valeur moyenne d'une observable. La matrice densité introduit une dimension statistique au système quantique au lieu d'une description par des fonctions d'onde.

### 2.2.2.c. Théorie de la fonctionnelle de la densité

**Théorème d'Hohenberg-Kohn** En 1964, Hohenberg et Kohn ont publié deux théorèmes fondateurs de la DFT. Le premier de ces théorèmes pose un cadre

théorique pour résoudre l'équation de Schrödinger, tandis que le second rend cette théorie réalisable d'un point de vue pratique. L'objectif d'Hohenberg et Kohn (1964) était de montrer qu'à partir d'une fonctionnelle de la densité, on peut obtenir la solution exacte pour un système à plusieurs particules. Ils ont pour cela démontré les deux théorèmes suivants :

**Premier théorème** Pour tout système de particules en interaction évoluant dans un potentiel externe  $V_{ext}(\mathbf{r})$ , la densité  $n_0(\mathbf{r})$  de l'état fondamental permet de déterminer exactement (à une constante près)  $V_{ext}(\mathbf{r})$ .

Connaissant le potentiel externe d'un système, on peut calculer les fonctions d'onde du système (états électroniques) dont celles de l'état fondamental en résolvant l'équation de Schrödinger. D'autre part, la connaissance des fonctions d'onde de l'état fondamental permet de calculer la densité  $n_0(\mathbf{r})$  de cet état comme nous l'avons vu dans l'équation 2.47. D'après ce théorème, en connaissant  $n_0(\mathbf{r})$  on peut calculer  $V_{ext}(\mathbf{r})$ , ce qui implique que l'on peut faire évoluer  $V_{ext}(\mathbf{r})$  de façon récursive jusqu'à ce que la valeur du potentiel soit convergée (ce procédé est appelé *Self-Consistency* et donne naissance à l'appellation *Self-Consistent Field method* dont la DFT est l'une des déclinaisons) :

$$\begin{array}{ccc}
 V_{ext}(\mathbf{r}) & \xLeftrightarrow{HK} & n_0(\mathbf{r}) \\
 S \downarrow & & \uparrow \\
 \Psi_i(\{\mathbf{r}\}) & \rightarrow & \Psi_0(\{\mathbf{r}\})
 \end{array} \tag{2.49}$$

où HK désigne les théorèmes de Hohenberg et Kohn et S désigne la résolution de l'équation de Schrödinger,  $\Psi_i$  est la fonction d'onde de l'état  $i$  et  $\Psi_0$  est la fonction d'onde de l'état fondamental.

**De l'état fondamental aux états excités** La connaissance de l'état fondamental d'un système permet de calculer des propriétés essentielles telles que l'énergie totale ou la structure d'équilibre du système. La DFT est une méthode qui permet de calculer de façon précise les propriétés de l'état fondamental. Pour calculer de façon précise les propriétés des systèmes atomiques excités, d'autres méthodes ont vu le jour, notamment la *Time-Dependent DFT* (TDDFT, Runge et Gross (1984)).

**Second théorème** L'énergie du système peut s'exprimer sous la forme d'une fonctionnelle densité  $E[n(\mathbf{r})]$  pour tout potentiel externe. La densité qui minimise cette fonctionnelle est la densité de l'état fondamental. Pour cette densité, l'énergie est la valeur de l'énergie dans l'état fondamental.

Ce théorème indique que la seule connaissance de la densité permet de calculer l'énergie du système dans l'état fondamental, ce qui permet de remplacer le système à  $n$  corps à  $3n$  variables par un système à un corps (qui est la densité) à 3 variables. La densité est à la fois variable et solution du système. Pour obtenir la densité électronique de l'état fondamental, il sera donc nécessaire de procéder par itérations. L'énergie, dans ce cadre théorique, s'écrit :

$$E_{HK}[n(\mathbf{r})] = T[n(\mathbf{r})] + E_{Hartree}[n(\mathbf{r})] + \int V_{ext}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} + E_{II} \quad (2.50)$$

où  $E_{II}$  est l'énergie d'interaction entre les noyaux. Le terme de Hartree correspond à l'interaction entre les électrons.

La démonstration de ces deux théorèmes est maintenant couramment présentée (Martin, 2004) et se base sur des reformulations usuelles de l'équation de l'énergie en mécanique quantique.

Cependant, bien que le nombre de variables soit significativement réduit, ces théorèmes ne donnent pas la forme que doit avoir la fonctionnelle de la densité.

On a donc simplement déplacé le problème. Notamment, il n'est pas possible de trouver une forme analytique à  $T[n]$ , la fonctionnelle de l'énergie cinétique, dans le cas où les électrons sont en interaction.

**Ansatz de Kohn-Sham** Dès 1965, W. Kohn et L. Sham (Kohn et Sham, 1965) ont proposé un ansatz (principe) consistant à remplacer le système de  $n$  électrons en interaction (qui ne peut être résolue analytiquement) par un système à  $n$  électrons indépendants subissant un potentiel externe. On peut alors remplacer la formule (2.50) par :

$$E_{KS}[n(\mathbf{r})] = \int V_{ext}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} + E_{Hartree}[n(\mathbf{r})] + E_{II} + E_{xc}[n(\mathbf{r})] + T_{KS}[n(\mathbf{r})] \quad (2.51)$$

où  $T_{KS}$  est le terme de l'énergie cinétique des électrons libres sans interaction et la somme des quatre premiers termes correspond au potentiel dans lequel ils se déplacent.  $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$  est le terme d'échange et corrélation qui est le seul terme non connu (qui sera calculé de manière approchée, voir sec. 2.2.2.e) dans cette formulation de l'énergie. Ceci permet d'écrire un équation de Schrödinger sous la forme :

$$\hat{H}\phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i\phi_i(\mathbf{r}) \quad (2.52)$$

où  $\phi_i(\mathbf{r})$  sont les orbitales mono-électroniques arbitraires de Kohn-Sham. Contrairement aux équations précédentes, ici ce ne sont plus les fonctions d'onde mais les orbitales électroniques  $\phi_i$  qui permettent de décrire le système. Ces équations sont indépendantes et peuvent être résolues analytiquement.

Il est à noter que la formulation de la DFT, jusqu'à l'ansatz de Kohn et Sham, ne nécessite que très peu d'approximations (Born-Oppenheimer) puisqu'elle ne se base que sur des reformulations du problème. Le choix de la fonctionnelle permettant de calculer le terme d'échange et corrélation est donc crucial (voir sec. 2.2.2.e).

Dans ce formalisme, la densité électronique s'exprime à l'aide des orbitales mono-électroniques :

$$\hat{n} = \sum_i^n |\phi_i\rangle\langle\phi_i| \quad (2.53)$$

Un schéma intéressant, similaire à celui donné précédemment (voir eq. (2.49)), est présenté dans le livre de Richard M. Martin (Martin, 2004) pour comprendre quelles sont les approximations utilisées dans le but de parvenir au calcul de la densité de l'état fondamental. La partie gauche du schéma montre qu'avec les

$$\begin{array}{ccccc} V_{ext}(\mathbf{r}) & \xleftarrow{HK} & n_0(\mathbf{r}) & \xleftrightarrow{KS} & n_0(\mathbf{r}) & \xrightarrow{HK_0} & V_{KS}(\mathbf{r}) \\ \downarrow & & \uparrow & & \uparrow & & \downarrow \\ \Psi_i(\{\mathbf{r}\}) & \rightarrow & \Psi_0(\{\mathbf{r}\}) & & \Phi_{i=1,n}(\mathbf{r}) & \leftarrow & \Psi_i(\mathbf{r}) \end{array}$$

théorèmes de Hohenberg et Kohn, il est possible, à partir du potentiel externe  $V_{ext}$  agissant sur les atomes, de calculer les fonctions d'onde, et notamment celle de l'état fondamental. En calculant la densité on peut alors obtenir le potentiel  $V_{ext}$ . La partie droite du schéma concerne le même système mais avec le principe de Kohn et Sham qui permet cette fois-ci de ne plus avoir un système avec les fonctions d'onde de n électrons à calculer mais un système avec n orbitales indépendantes.

#### 2.2.2.d. Calcul des forces

Connaissant la densité de l'état fondamental, il est possible de calculer l'énergie via sa fonctionnelle. Le théorème d'Hellmann-Feynman (Feynman, 1939) donne la relation permettant de calculer la variation d'énergie (E) en fonction d'une variable du système. En considérant la variation de l'énergie en fonction de la position, on obtient les forces selon l'équation :

$$\mathbf{F} = \frac{-\partial E}{\partial \mathbf{R}} = \left[ \langle \Psi | \frac{-\partial H}{\partial \mathbf{R}} | \Psi \rangle + \langle \frac{d\Psi}{d\mathbf{R}} | H | \Psi \rangle + \langle \Psi | H | \frac{d\Psi}{d\mathbf{R}} \rangle \right] \quad (2.54)$$

où  $\Psi$  est la fonction d'onde du système électronique.

Pour un état propre, et si la base de projection (ondes planes, gaussienne...) est complète et ne dépend pas de la position des ions,  $\frac{d\Psi}{d\mathbf{R}} = 0$ . Dans le Hamiltonien, les termes d'énergie cinétique et de potentiel ne dépendent pas des positions des atomes, il reste donc :

$$\mathbf{F} = - \int n(\mathbf{r}) \frac{\partial V_{ext}(n(\mathbf{r}))}{\mathbf{R}} dn(\mathbf{r}) - \frac{\partial E_{II}}{\partial \mathbf{R}} \quad (2.55)$$

Dans le cas général, les termes en  $\frac{d\Psi}{d\mathbf{R}}$  ne s'annulent pas, ce qui engendre des forces supplémentaires à calculer. Par exemple, si la base est locale, il est nécessaire de calculer la dérivée de la base d'ondes par rapport aux positions atomiques (Lin, 2002).

### 2.2.2.e. Énergie d'échange et corrélation

Comme nous l'avons évoqué dans le paragraphe précédent, la forme analytique de l'énergie d'échange et corrélation n'est pas connue. Il faut donc avoir recourt à des modèles pour formaliser cette fonctionnelle de la densité. Il existe plusieurs fonctionnelles de la densité qui décrivent le terme de l'énergie d'échange et corrélation pouvant être locales ou non-locales.

La première fonctionnelle qui a été proposée est dérivée du seul cas pour lequel l'énergie d'échange et corrélation est connue, qui est le gaz homogène d'électrons. Il s'agit d'une forme locale appelée *Local Density Approximation* (LDA). Les fonctionnelles de type GGA (Generalized Gradient Approximation) prennent en considération la variation de la densité dans l'espace. On peut les écrire sous la forme générale suivante :

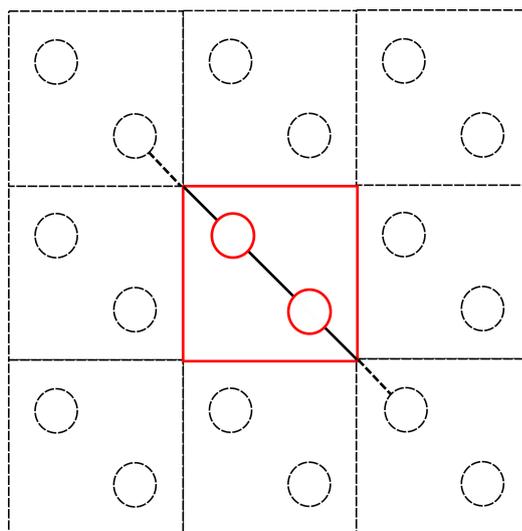
$$E_{xc}^{GGA}[n] = \int n(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}[n, \nabla n] d\mathbf{r} \quad (2.56)$$

Il existe plusieurs formes de fonctionnelles de ce type dont deux des plus utilisées sont la fonctionnelle PBE (Perdew et al., 1996) et la fonctionnelle BLYP (Becke, 1988; Lee et al., 1988; Miehlich et al., 1989). Certaines sont construites à partir de données empiriques (sur un grand nombre de structures) et d'autres à partir de principes de la mécanique quantique. Dans ce travail, nous avons utilisé la fonctionnelle GGA de type BLYP qui, pour l'eau, a montré un bon accord entre l'expérience et les fonctions de distribution radiales (RDF) qui décrivent la structure du liquide (Sprik et al., 1996; Lin et al., 2012).

### 2.2.2.f. Implémentation

**Périodicité** Afin de calculer les propriétés du système sur lequel on souhaite travailler, il est nécessaire de le modéliser dans un espace en trois dimensions. Il est alors trivial d'imaginer une boîte de simulation dans laquelle on place une molécule ou une macromolécule à étudier. Cependant, s'il est théoriquement possible de décrire des objets macroscopiques, la taille du système qui peut être simulé est contrainte techniquement. En effet, si l'on souhaite calculer l'énergie d'un système à un instant  $t$  et que l'on suppose que tous les atomes du système interagissent entre eux, il est nécessaire de calculer pour  $N$  atomes l'énergie potentielle due à ses  $(N-1)$  voisins, ce qui fait au final  $N(N-1)$  opérations.

Cette limite peut être repoussée en utilisant des potentiels d'interactions empiriques qui seront présentés par la suite mais, pour de nombreux problèmes où l'on souhaite utiliser des méthodes *ab initio*, seuls quelques certaines d'atomes peuvent être considérées (cela dépend également de la propriété physique à laquelle on souhaite accéder). Si l'on considère une boîte en trois dimensions d'un empilement d'une centaine d'atomes compacts, ses arrêtes ne mesurent que quelques dizaines d'angströms, ce qui est très inférieur aux dimensions de la plupart des structures



**Figure 2.5.:** Boîte de simulation. Seuls les atomes situés dans la boîte centrale rouge sont simulés. Les interactions avec leurs voisins hors de la boîte sont reproduites à l'aide de conditions périodiques aux bords de cette boîte.

que l'on peut étudier (empilements atomiques ou cristaux par exemple).

Pour réduire au maximum la taille de la boîte de simulation, il est possible de modifier les conditions aux bords de la boîte. La méthode la plus largement utilisée, et qui permet de reproduire des systèmes de taille théoriquement infinie, est celle des conditions aux bords périodiques. La figure 2.5 illustre le cas d'un cristal 2D (agencement d'atomes périodique) dont les atomes de la cellule initiale (rouge) sont reproduits périodiquement suivant les deux directions de l'espace (noir). Dans cette méthode, un atome se situant en bordure de boîte interagira avec les atomes voisins dans la cellule de simulation (rouge) ainsi qu'avec les voisins appartenant aux cellules images (noir). Ainsi, on peut reproduire un cristal parfait infini puisque tous les atomes interagissent avec leurs voisins les plus proches quelque soit leur position dans la boîte. On supprime donc les effets des bords de la boîte, cependant, cela peut également induire des problèmes dus à la périodicité (somme de dipôles infinie (Cohen et Keffer, 1955) ou aux effets de taille.

**Base d'ondes planes** Pour résoudre l'équation de Kohn et Sham, on projette les fonctions d'onde sur une base. La base d'ondes planes présente de nombreux avantages (parallélisable, adaptée aux systèmes périodiques et passage rapide de l'espace réel à l'espace réciproque et inversement (FFT)). En utilisant le théorème de Bloch, on peut écrire les orbitales de KS sous la forme :

$$\phi_i(\mathbf{k}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{G}} c_i^{\mathbf{k}}(\mathbf{G}) e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} \quad (2.57)$$

où  $c_i^{\mathbf{k}}(\mathbf{G})$  sont les coefficients d'onde plane et  $\mathbf{G}$  est un vecteur unitaire du réseau réciproque afin que les ondes planes aient la périodicité du réseau,  $\mathbf{k}$  est un vecteur d'onde appartenant à la première zone de Brillouin et  $\omega$  est le volume de la boîte de simulation. Théoriquement, la somme sur les vecteurs  $\mathbf{G}$  devrait être infinie. En pratique, on définit une limite pour laquelle les vecteurs ne sont plus considérés, définie par l'énergie de cutoff :

$$\frac{1}{2} |\mathbf{G} + \mathbf{k}|^2 < E_{\text{cutoff}} \quad (2.58)$$

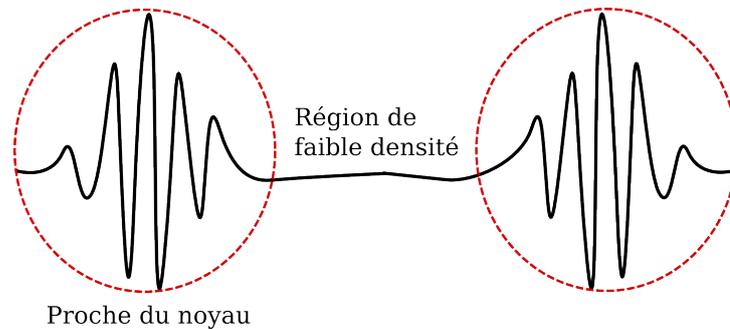
Plus l'énergie de cutoff est grande, plus de petites variations dans la fonction d'onde pourront être prises en compte. Avec cette base, les temps de calcul sont liés à l'énergie de cutoff choisie. L'inconvénient majeur est que même les régions vides de l'espace (voir figure 2.6) seront dotées d'un très grand nombre d'ondes planes ce qui rallonge grandement les calculs, par exemple pour les systèmes non-périodiques (ou non compacts) tels que des molécules, des surfaces ou des agrégats.

Pour calculer la densité, l'énergie de cutoff doit être choisie plus élevée étant donné qu'elle est calculée comme le carré d'une fonction d'onde (voir eq. (2.47)), ce qui fait que ses variations sont plus rapides. Dans la base d'ondes planes, la densité électronique (et donc l'énergie) peut être écrite comme une somme sur les vecteurs

d'onde de la zone de Brillouin :

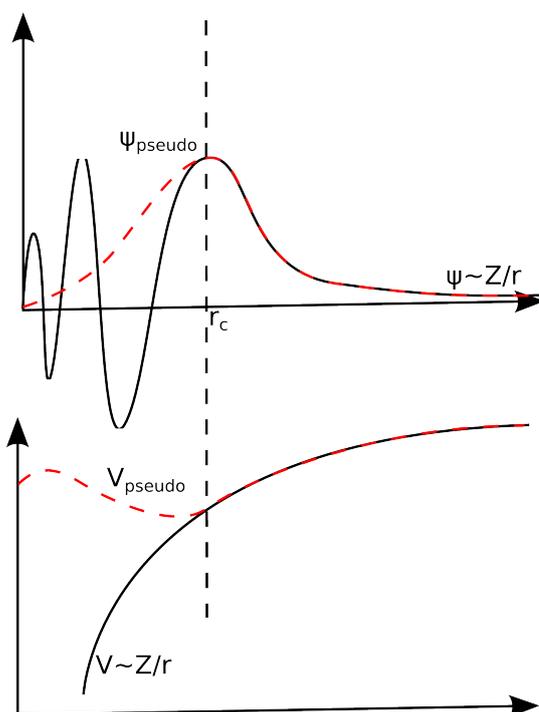
$$n(\mathbf{r}) = \frac{1}{N_k} \sum_{\mathbf{k}} \sum_i |\phi_{\mathbf{k},i}(\mathbf{r})|^2 \quad (2.59)$$

où  $N_k$  est le nombre de points  $\mathbf{k}$  de la zone de Brillouin. À nouveau, cette somme devrait être infinie mais il est possible d'échantillonner la zone de Brillouin (intégration dans la zone de Brillouin, Monkhorst et Pack (1976)) afin de limiter le nombre de calculs grâce à des considérations de symétrie. De nombreuses propriétés peuvent être écrites sous cette forme ce qui donne une grande importance à l'échantillonnage de cette zone ainsi qu'à l'énergie de cutoff choisie.



**Figure 2.6.:** Schématisation des variations de la fonction d'onde en fonction de la densité électronique.

**Pseudo-potentiels** Proche des noyaux, la fonction d'onde (et la densité) varie très rapidement (voir figure 2.6) ce qui nécessite des énergies de cutoff plus élevées. Pour réduire la dureté du potentiel, on considère en première approximation que les électrons de cœur ne participent pas à la liaison, ce qui fait que l'on peut approximer leur densité par celle de l'atome isolé (approximation de cœurs gelés). Pour cela, on utilise souvent des pseudo-potentiels qui séparent les électrons de cœur des électrons des couches supérieures (valence). Les électrons de cœur, qui jouent peu de rôle dans les liaisons inter-atomiques, sont remplacés par un potentiel répulsif tandis que les électrons de valence sont décrits par des pseudo-fonctions d'onde.



**Figure 2.7.:** Schéma du remplacement de la fonction d'onde par un pseudo-potentiel.

Cela permet de considérer des énergies de cutoff moins élevées et donc de réduire les temps de calcul. Cependant, la contrainte est que le pseudo-potentiel doit avoir la même valence que le véritable Hamiltonien du système.

Hamann et al. (1979) ont proposé une méthode pour générer des pseudo-potentiels de type *norm-conserving* qui ont comme particularité d'avoir une densité égale pour des rayons supérieurs à un rayon de coupure  $r_c$  donné. Pour générer un pseudo-potentiel, il est nécessaire de calculer, pour un atome isolé, la fonction d'onde en considérant tous les électrons. Les pseudo-fonctions d'onde sont ensuite construites afin de respecter les critères norm-conserving et le pseudo-potentiel est obtenu à partir de la résolution de l'équation de Schrödinger.

Il existe des bases de données dans lesquelles sont répertoriés des pseudo-potentiels générés à l'aide de différentes fonctionnelles et pour les différents atomes du tableau

périodique. Cependant, ces pseudo-potentiels doivent être consciencieusement validés avant d'être utilisés afin, notamment, de choisir une énergie de cutoff suffisamment élevée pour que l'énergie et les forces du système calculées soient convergées.

### 2.2.2.g. Pseudo-potentiels utilisés dans cette étude

Dans cette étude, les pseudo-potentiels utilisés ont été générés avec une fonctionnelle BLYP (de type GGA). Tous les pseudo-potentiels sont issus des bases de données de Quantum Espresso (pw-scf, Giannozzi et al. (2009)) ou de CPMD (CPMD, 1997) excepté le pseudo-potential pour le lithium que nous avons généré. Pour les systèmes comprenant du silicium, nous avons utilisé un pseudo-potential qui permet de réduire l'énergie de cutoff à 80 Ry. Pour le lithium, en PIMD, nous avons dû utiliser un potentiel tous électrons (voir sec. 2.2.2.h).

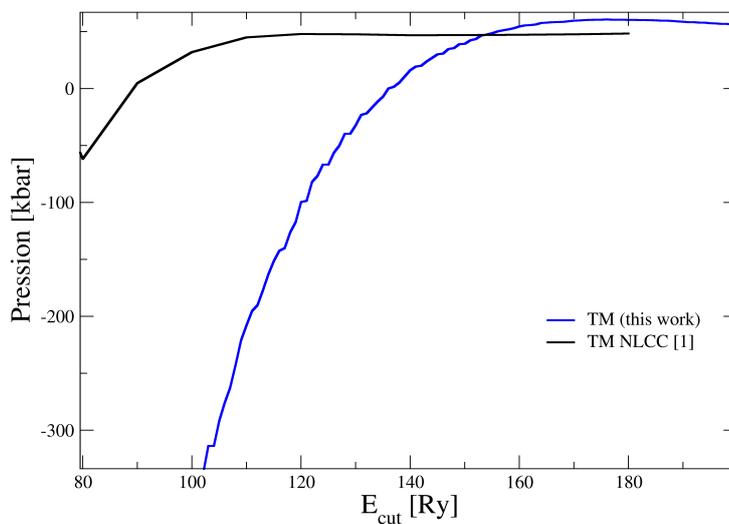
### 2.2.2.h. Pseudo-potential du lithium

**Génération du pseudo-potential du lithium** Certaines bases de données de pseudo-potentiels proposent des pseudo-potentiels pour le lithium. Cependant, ils n'ont pas été utilisés pour réaliser les calculs en PIMD car ils comprennent des corrections non-linéaires pour les électrons de cœur (*non linear core corrections*, NLCC Louie et al. (1982)), ou bien ils sont écrits dans un format qui n'est pas adapté au code utilisé PINY\_MD (Martyna et Tuckerman, 2005).

Afin de réaliser des trajectoires PIMD *ab initio* pour le calcul du fractionnement isotopique du lithium, nous avons généré un pseudo-potential du lithium à 3 électrons de type Troullier-Martin (Troullier et Martins, 1991) en utilisant la fonctionnelle BLYP. La structure de référence utilisée pour générer le pseudo-potential est la même que celle utilisée pour les autres pseudo-potentiels durs du lithium

( $1s^2 2p^1 2s^0$ , avec des rayons de coupure 0.75, 2.7 et 0.75). Le pseudo-potentiel a été généré avec le code de génération de pseudo-potentiels intégré à Quantum Espresso (Giannozzi et al., 2009).

**Convergence de la pression** La figure 2.8 présente l'évolution de la pression d'un cristal de  $\text{Li}_2\text{O}$  (avec le paramètre de maille expérimental : Bijvoet et al., 1926) en fonction de l'énergie de cutoff choisie pour la base d'ondes planes pour différents pseudo-potentiels. La convergence du pseudo-potentiel avec corrections non-linéaires pour les électrons de cœur est atteinte à 120 Ry et reste stable jusqu'à 200 Ry tandis que les deux potentiels sans correction convergent plus rapidement mais oscillent autour d'une valeur de pression moyenne. La convergence est donc plus difficilement atteinte avec les potentiels tous électrons.



**Figure 2.8.:** Calcul de la pression sur  $\text{Li}_2\text{O}$  vs  $E_{\text{cut}}$ . [1] : pseudo-potentiel du lithium avec correction pour les atomes de cœur issu de la base de données pw-scf

## 2.3. Dynamique moléculaire

Dans la première partie de ce chapitre, nous avons présenté deux méthodes permettant de calculer les interactions entre les électrons. Cette partie est consacrée à la dynamique moléculaire pour laquelle la description des interactions entre les atomes est essentielle.

La dynamique moléculaire (DM) est une approche statistique très répandue pour le calcul des propriétés thermodynamiques d'un système (notamment un système liquide). Dans la dynamique moléculaire classique, on considère que les noyaux sont ponctuels. Le système électronique est alors considéré comme indépendant du système nucléaire (approximation de Born-Oppenheimer, voir 2.2.2). Connaissant les forces, on fait évoluer le système le long d'une trajectoire (par exemple, en intégrant les équations de Newton) et on calcule l'espérance mathématique d'une variable du système (voir 2.3).

Pour produire une trajectoire en dynamique moléculaire, il est nécessaire d'avoir accès aux interactions pour définir les forces agissant sur les atomes et donc la position des atomes au pas de temps  $t+\Delta t$ . Précisons que l'intervalle d'intégration  $\Delta t$  choisi pour l'intégration temporelle de la dynamique doit nécessairement correspondre à une période plus petite que celle associée à la plus grande fréquence de vibration du système.

Selon la façon dont sont prises en compte les interactions, cela donne lieu à la dynamique moléculaire dite "empirique" (potentiels empiriques) ou *ab initio* (telles que la BOMD et la CPMD, voir sec. 2.3.3).

Néanmoins, il est possible d'aller au-delà de l'approximation classique et de considérer l'aspect quantique des noyaux. Une méthode de choix pour faire cela, est d'utiliser la Dynamique Moléculaire des Intégrales de Chemin (PIMD, voir sec.

2.4). À nouveau, les interactions peuvent être traitées de façon empirique ou alors il est possible de faire un calcul de nature totalement quantique (en calculant la densité électronique, avec la DFT par exemple).

L'exploration de l'espace des phases peut nécessiter une trajectoire longue. Nous verrons par la suite qu'il est possible d'accélérer la vitesse de l'échantillonnage en utilisant des thermostats, en perdant néanmoins des informations sur les propriétés dynamiques telles que le coefficient de diffusion d'une espèce en solution, ou la viscosité d'un fluide (Viscardy et Gaspard, 2003). Pour ces propriétés, on s'intéresse à l'évolution de la boîte de simulation dans le temps (déplacement des atomes dans la boîte), qui est modifiée par les thermostats.

**Fonction de partition** En physique statistique, la fonction de partition ( $Z$ ) est liée à la probabilité pour le système d'être dans l'un des états microscopiques (il s'agit des configurations des atomes appelées micro-états) du système. Les propriétés thermodynamiques (pression, énergie, énergie libre...) peuvent être déterminées à partir de cette fonction ainsi que de ses dérivées. Cette dernière dépend de l'énergie de tous les micro-états accessibles au système.

$$Z = \sum_i e^{-\beta\epsilon_i} \quad (2.60)$$

où  $\epsilon_i$  correspond à l'énergie du micro-état  $i$  et  $\beta = \frac{1}{k_B T}$ . La probabilité que le système soit dans un micro-état donné s'écrit :

$$P_i = \frac{1}{Z} e^{-\beta\epsilon_i} \quad (2.61)$$

où  $Z$  pondère la probabilité de sorte que la somme de toutes les probabilités soit égale à 1. On remarque ici que les états de haute énergie ont une probabilité plus faible d'être observés, ce qui est cohérent avec le principe de minimisation de

l'énergie (les états d'énergie plus basse sont plus stables).

**Observable et dynamique moléculaire** Pour des systèmes désordonnés à grande échelle (tels que des liquides), la taille du système est bien plus grande que celle de la boîte de simulation et il n'existe pas de périodicité. Cependant, d'un point de vue pratique, on peut décrire un liquide global comme un ensemble de micro-états. On assimile les micro-états à des boîtes plus petites (voir figure 2.9). La valeur d'une observable  $A$  mesurée à l'échelle macroscopique est alors égale à l'intégrale pondérée sur tous les micro-états possibles.

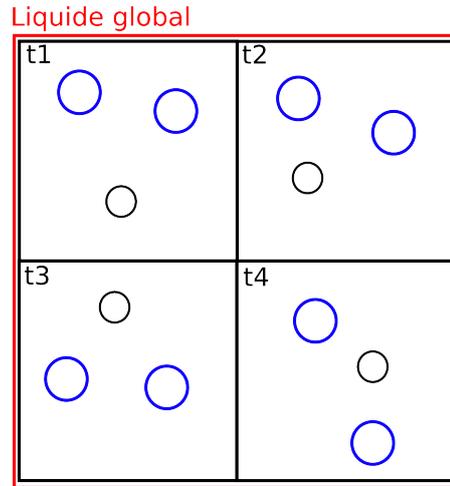
$$\langle A \rangle_\lambda = \frac{\int_\lambda a(i) e^{-\beta \epsilon_\lambda} d\lambda}{\int_\lambda e^{-\beta \epsilon_\lambda} d\lambda} \quad (2.62)$$

où  $\lambda$  correspond à l'ensemble des configurations de la trajectoire,  $a(i)$  est la fonction associée à l'observable  $A$ .

La dynamique moléculaire permet d'atteindre tous les micro-états et donc de reproduire le liquide global en faisant évoluer une unique boîte dans le temps. Pour cela, il est nécessaire que le système évolue de façon ergodique afin de correctement échantillonner l'espace des phases (le chemin suivi par l'état initial doit atteindre tous les autres états avec la même probabilité d'apparition que dans le liquide global découpé en micro-états). D'un point de vue mathématique, on écrit la relation suivante correspondant au principe ergodique :

$$\langle A \rangle_\lambda = \frac{\int_\lambda a(i) e^{-\beta E_\lambda} d\lambda}{\int_\lambda e^{-\beta E_\lambda} d\lambda} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_{t_0}^{t_0+t} A dt = \bar{a} \quad (2.63)$$

D'un point de vue schématique (figure 2.9), cela correspond à l'assimilation de l'état obtenu à chaque pas de temps à un nouveau micro-état. Lorsque l'échantillonnage est correctement reproduit, on dit que le système est équilibré. Ce qui est très intéressant puisque l'on obtient ainsi une propriété thermodynamique à partir



**Figure 2.9.:** Représentation schématique de la dynamique moléculaire pour simuler une phase liquide. La valeur d'une observable calculée sur le liquide dans sa globalité est égale à celle calculée sur une succession de configurations indépendantes obtenues sur les petites boîtes noires.

d'un échantillonnage et d'une méthode statistique.

**Algorithme d'intégration** Il existe plusieurs méthodes pour intégrer les forces afin de faire évoluer la dynamique moléculaire. Dans ce travail, nous avons utilisé l'algorithme Velocity-Verlet (Verlet, 1967) qui est très répandu car il permet d'utiliser peu de mémoire (et donc de réduire les temps de calcul). En 1967, Verlet (1967) propose un algorithme permettant d'obtenir la position des atomes au temps  $t+\Delta t$  en utilisant un développement de Taylor autour de  $t+\Delta t$  et  $t-\Delta t$ . C'est une méthode encore très utilisée aujourd'hui qui est essentielle à la dynamique moléculaire. L'équation de Taylor permet d'écrire le développement suivant :

$$\mathbf{R}(t + \Delta t) = \mathbf{R}(t) + \mathbf{V}(t)\Delta t + (1/2)\mathbf{A}(t)\Delta t^2 \quad (2.64)$$

$$\mathbf{V}(t + \Delta t/2) = \mathbf{V}(t) + (1/2)\mathbf{A}(t)\Delta t \quad (2.65)$$

où  $\mathbf{R}$ ,  $\mathbf{V}$  et  $\mathbf{A}$  sont les positions, les forces et l'accélération des atomes du système.

Ce qui permet d'obtenir :

$$\mathbf{V}(t + \Delta t) = \mathbf{V}(t + \Delta t/2 + \Delta t/2) = \mathbf{V}(t + \Delta t/2) + (1/2)\mathbf{A}(t + \Delta t/2)\Delta t \quad (2.66)$$

L'accélération peut être obtenue en intégrant le potentiel :

$$\mathbf{A}(t + \Delta t) = -(1/M)\nabla V(\mathbf{R}(t + \Delta t)) \quad (2.67)$$

où  $M$  est la masse des atomes. En remplaçant l'équation (2.64) dans l'équation (2.67), on obtient :

$$\mathbf{A}(t + \Delta t) = -(1/M)\nabla V(\mathbf{R}(t) + \mathbf{V}(t)\Delta t + (1/2)\mathbf{A}(t)\Delta t^2) \quad (2.68)$$

Il est donc possible de calculer l'accélération au temps  $t+\Delta t$  en connaissant la position, la vitesse et l'accélération à l'instant  $t$ .

**Ensembles thermodynamiques** Il existe plusieurs ensembles thermodynamiques qui correspondent à des réalités expérimentales que l'on peut souhaiter reproduire numériquement. L'ensemble micro-canonique, pour lequel le nombre de particules, le volume et l'énergie totale sont conservés ( $N, V, E$ ), correspond à un système isolé (pas d'échanges d'énergie ou de particules). Les autres ensembles sont composés du système à étudier et d'un réservoir de taille infinie qui échange avec le système principal pour contrôler les paramètres de la dynamique (par exemple, de la chaleur sous forme d'énergie, ou des particules). L'ensemble canonique ( $N, V, T$ ) correspond à un système à l'équilibre thermique, l'ensemble isobarique ( $N, P, T$ ) correspond à un système contrôlé en pression et en température et l'ensemble grand canonique ( $V, T, \mu$ ) correspond à un système à l'équilibre chimique.

Selon l'expérience que l'on souhaite reproduire, il est nécessaire de contrôler cer-

tains paramètres pour que les micro-états soient parcourus en accord avec l'ensemble choisi. Par exemple, l'ensemble  $(N, V, T)$  peut être obtenu en utilisant des thermostats pour contraindre la température (voir section 2.3.1). Dans cette étude, nous avons placé les systèmes dans l'ensemble  $(N, V, T)$  car nous souhaitons étudier des phénomènes à température finie. En principe (Polyakov et Kharlashina, 1994), pour calculer le fractionnement isotopique à l'équilibre, il faudrait se placer dans l'ensemble  $(N, P, T)$ . Ceci est lié aux faibles effets isotopiques sur la densité atomique qui sont documentés uniquement pour les isotopes de l'hydrogène. Nous avons considéré que ces effets pouvaient être négligés dans le cadre de notre étude.

### 2.3.1. Thermostats

Afin de réaliser une dynamique moléculaire dans l'ensemble  $(N, V, T)$ , il est nécessaire de contrôler correctement la température. D'autre part, les thermostats permettent d'accélérer l'exploration de l'espace des phases, rendant plus efficace le calcul des propriétés statistiques. Il en existe plusieurs types qui permettent de reproduire plus ou moins bien la distribution des moments de la quantité de mouvement correspondant à l'ensemble  $(N, V, T)$ . De nombreux travaux ont été menés pour les améliorer.

Les thermostats les plus utilisés aujourd'hui consistent à ajouter des termes (variables) au système pour imiter les propriétés d'un bain thermique qui contrôlerait la température. Autrement dit, le mouvement d'une particule est modifié régulièrement par un terme externe modifiant son impulsion. Il en existe deux grandes catégories : les thermostats généralisés pour lesquels on utilise un seul bain pour tout le système et les thermostats massifs (locaux) qui sont appliqués à tous les degrés de liberté du système. Dans le cas des thermostats généralisés, les termes correctifs appliqués à chaque particule sont calculés à partir de l'énergie cinétique

de l'ensemble des particules, de manière à maintenir une énergie cinétique totale (donc une température) rigoureusement constante. Dans le cas des thermostats massifs en revanche, le terme correctif appliqué à un atome donné ne dépend que de son impulsion propre. Ce type de thermostat est a priori plus propice à une exploration efficace de l'espace des phases, mais permet une certaine fluctuation de la température du système.

Par ailleurs on distingue deux types de thermostats : les thermostats stochastiques et les thermostats déterministes. Dans le cas des thermostats stochastiques, un tirage aléatoire (des perturbations appliquées) est effectué à chaque application. Un cas très simple consiste à redéfinir toutes les vitesses à partir d'un tirage aléatoire selon une loi gaussienne autour de la vitesse moyenne correspondant à la température choisie ( $\bar{v}^2 \propto T$ , Andersen (1980)). Ceci peut permettre de calculer une structure de liquide. Cependant, dans ce cas particulier, on perd l'ergodicité du système. On n'est donc plus en mesure de calculer une observable en utilisant les configurations de la trajectoire. Certains thermostats stochastiques conservent cependant l'ergodicité. Parmi les thermostats importants de type stochastique, on notera le thermostat de Langevin (Bussi et al., 2007) pour lequel on remplace les équations de la mécanique Newtonienne par d'autres équations différentielles dans lesquelles intervient un terme de type stochastique (Stochastic Differential Equations, SDE). Ces approches de type Langevin sont actuellement très étudiées pour améliorer la dynamique (notamment avec des bains thermiques quantiques, Dammak et al. (2009)). Enfin, la méthode GLE (*generalized Langevin equations*, Stella et al. (2014)) fait partie des nouveaux thermostats qui sont actuellement développés, notamment pour la méthode PIMD que nous utilisons dans ce travail (Ceriotti et al., 2011).

Les thermostats déterministes sont eux réalisés en appliquant une perturbation fonction uniquement des caractéristiques (position et vitesse) des particules à

l'instant  $t$ . Il s'agit typiquement de forces de type frottement (ou "anti-frottement", qui accélèrent une particule au lieu de la freiner). Avec ces thermostats, on conserve en principe l'ergodicité. Le thermostat de Nosé-Hoover (Martyna et al., 1992), qui est décrit dans la section suivante (sec. 2.3.1), permet de reproduire l'ensemble  $(N, V, T)$ . C'est celui que nous avons utilisé dans cette étude. Il s'agit d'un thermostat déterministe pouvant être soit massif soit généralisé. D'autre part, ils peuvent être adaptés pour différents types de dynamiques et en particulier la dynamique *ab initio* CPMD (Martyna et al., 1992).

**Thermostats de Nosé-Hoover** Au cours de cette thèse, nous avons utilisé des thermostats de Nosé-Hoover (Martyna et al., 1992) appliqués à tous les degrés de liberté du système. Ces thermostats consistent à ajouter aux équations du mouvement des noyaux un terme de la forme d'un terme de friction. Les équations de Nosé-Hoover sont définies ainsi :

$$M_I \ddot{\mathbf{R}}_I = -\nabla_I V_{ext}(\mathbf{R}) - M_I \dot{\eta} \dot{\mathbf{R}}_I \quad (2.69)$$

$$Q \ddot{\eta} = \sum_{I=1}^N M_I \dot{\mathbf{R}}_I^2 - g k_B T \quad (2.70)$$

où  $g$  est le nombre de degrés de libertés ( $g=3N-1$ ). Le terme  $Q$  est alors assimilé à une masse associée au thermostat,  $\eta$  correspond à un degré de liberté ajouté au système associé au thermostat. Par conséquent le terme  $M_I \dot{\eta} \dot{\mathbf{R}}_I$  est un terme de friction entre les deux systèmes, qui permet l'échange d'énergie.

Avec ces équations, la quantité qui est conservée est le Hamiltonien total du système incluant le thermostat :

$$H = V_{ext}(\mathbf{R}) + \sum_{I=1}^N \frac{1}{2} M_I \dot{\mathbf{R}}_I^2 + \frac{1}{2} Q \dot{\eta}^2 + g k_B T \eta \quad (2.71)$$

où  $V_{ext}(\mathbf{R})$  est le potentiel dû à la présence des ions. En pratique, on couple à chaque degré de liberté du système un thermostat de type Nosé-Hover (Nosé-Hoover massif). D'autre part, un seul thermostat ne permet pas d'assurer dans tous les cas une distribution canonique correcte (en particulier pour les systèmes très harmoniques, Martyna et al. (1992)). Pour améliorer l'efficacité de la simulation à produire une trajectoire ergodique, on utilise des chaînes de plusieurs thermostats (*Nosé Hoover Chains*, NHC, typiquement de longueur 4). Dans le cas d'une chaîne à deux thermostats, le coefficient  $\eta$  d'un thermostat est affecté par l'action d'un thermostat secondaire. Pour cette chaîne, à la place des équations (2.69), on a le système d'équations :

$$M_I \ddot{\mathbf{R}}_I = -\nabla_I V_{ext}(\mathbf{R}) - M_I \eta_1 \dot{\mathbf{R}}_I \quad (2.72)$$

$$Q_1 \ddot{\eta}_1 = \left[ \sum_{I=1}^N M_I \dot{\mathbf{R}}_I^2 - g k_B T \right] - Q_1 \dot{\eta}_1 \dot{\eta}_2 \quad (2.73)$$

$$Q_2 \ddot{\eta}_2 = Q_1 \dot{\eta}_1^2 - k_B T \quad (2.74)$$

Cependant, chaque ajout de thermostat augmente le nombre de degrés de liberté, ce qui peut allonger les temps de calcul. Tout au long de ce travail, nous avons utilisé des chaînes NHC massives de longueur 4.

Pour des dynamiques moléculaires classiques, l'implémentation est facilitée par le fait que l'ordre de grandeur des fréquences du système soit connu. Le contrôle de la température à l'aide de thermostats est plus compliqué dans le cas des PIMD pour plusieurs raisons. Premièrement, une PIMD est naturellement non-ergodique (voir sec. 2.4.3), et il est donc nécessaire d'utiliser des thermostats permettant d'obtenir des valeurs statistiquement correctes. D'autre part, l'implémentation en est plus difficile car le spectre vibrationnel est séparé en deux : d'une part le spectre vibrationnel du système classique ; d'autre part celui d'oscillateurs harmoniques

introduits par la méthode (voir sec. 2.4), de fréquences très différentes. Par exemple, pour une simulation PIMD la fréquence maximale est d'environ 8000  $\text{cm}^{-1}$  pour l'eau au lieu de 3500  $\text{cm}^{-1}$  en MD classique (voir Markland (2012)). Les problèmes spécifiques à la PIMD seront discutés en section 2.4.3.

### 2.3.2. Dynamique moléculaire empirique

La dynamique moléculaire empirique consiste à considérer des potentiels d'interaction empiriques entre les atomes. Dans ce cas, le calcul des positions des atomes à  $t+\Delta t$  se fait en dérivant l'énergie potentielle pour obtenir le champ de forces (eq. 2.38). L'équation du potentiel étant analytique, les intégrales peuvent être calculées de façon analytique ou par différences finies.

Cette dynamique moléculaire étant basée sur des potentiels empiriques, elle a les mêmes avantages (vitesse de calculs) et inconvénients (non prédictif et peu transférable). Cela reste malgré tout une méthode largement utilisée, souvent pour étudier des systèmes assez grands ou nécessitant une longue trajectoire (diffusion).

### 2.3.3. Dynamique moléculaire *ab initio*

Étant donné qu'il est possible de calculer les interactions entre atomes à l'aide de méthodes *ab initio* (par exemple la DFT), on peut envisager de réaliser une dynamique moléculaire *ab initio*. Du fait qu'il faille considérer deux sous-systèmes (les noyaux d'un côté et les électrons de l'autre), il existe des techniques spécifiques à ce type de dynamique moléculaire. En particulier, nous allons présenter la méthode CPMD dans lequel on fait évoluer conjointement les deux systèmes distincts que sont les noyaux et les électrons.

**Déplacement classique du noyau** En première approximation les noyaux sont localisés (leur fonction d'onde est peu étendue par rapport aux distances interatomiques), on peut interpréter leur mouvement par un mouvement classique décrit par la relation de Newton :

$$M_I\{\ddot{\mathbf{R}}_I\} = -\nabla_J V_e(\{\mathbf{R}_I(t)\}) \quad (2.75)$$

où le potentiel effective  $V_e$  correspond à la densité électronique dans laquelle se déplacent les atomes :

$$V_e = \int \psi^* H_e \psi d\mathbf{r} \quad (2.76)$$

où  $\psi$  est la fonction d'onde électronique.

**Hamiltonien électronique** En considérant, comme nous l'avons fait dans la partie 2.2, que les atomes sont fixes par rapport aux électrons ( l'approximation de Born-Oppenheimer), et que ces derniers se déplacent dans un champ de potentiel créé par les noyaux, le Hamiltonien du système est donc le Hamiltonien électronique utilisé pour la DFT (eq. (2.44)).

**BOMD** Une méthode pour réaliser une dynamique moléculaire *ab initio*, appelée dynamique moléculaire de Born-Oppenheimer (BOMD), consiste à calculer à chaque pas de temps l'état fondamental électronique puis à calculer les forces agissant sur les atomes pour faire évoluer le système. Cependant, cette méthode est assez lourde à cause de la nécessité de recalculer la densité électronique à chaque pas de temps. L'équation du Lagrangien régissant cette dynamique moléculaire peut s'écrire sous la forme :

$$\mathcal{L}_{BOMD} = \sum_I \frac{1}{2} M_I \dot{\mathbf{R}}_I^2 - \langle \psi_0 | \hat{H}_e | \psi_0 \rangle \quad (2.77)$$

où  $\hat{H}_e$  est le Hamiltonien du système électronique. Le premier terme correspond à un terme d'énergie cinétique des noyaux traités classiquement tandis que le second terme correspond à l'énergie potentielle du système (due aux interactions électroniques).

### 2.3.3.a. CPMD

Car et Parrinello (1985b) ont proposé la méthode appelée dynamique moléculaire Car Parrinello (CPMD). Le principe est de séparer le mouvement des électrons et du noyau en donnant une masse fictive aux électrons (alors qu'avec la méthode BOMD les électrons n'interviennent que pour calculer les forces d'interaction, dans la méthode CPMD, il y a en fait deux dynamiques distinctes). Pour cela, on ajoute un terme d'énergie aux équations du mouvement qui correspond à l'énergie cinétique des électrons. Le système électronique doit évoluer indépendamment du système nucléaire afin que les électrons restent très proches de leur niveau fondamental.

Le formalisme proposé pour cette méthode est le formalisme Lagrangien, notamment car il est plus facile d'obtenir les équations du mouvement avec contraintes dans ce formalisme. Le Lagrangien proposé par Car et Parrinello s'écrit sous la forme suivante :

$$\mathcal{L}_{CP} = \sum_I \frac{1}{2} M_I \dot{\mathbf{R}}_I^2 + \frac{1}{2} \sum_i \mu_i \langle \dot{\phi}_i | \dot{\phi}_i \rangle - \left[ \sum_{i,j} \Lambda_{ij} \langle \phi_i | \phi_j \rangle - \delta_{ij} \right] - E_{KS} \quad (2.78)$$

où  $\Lambda_{ij}$  est un opérateur Lagrangien construit de manière à imposer une contrainte d'orthogonalisation sur les orbitales  $\phi_i$ ,  $\mu_i$  est la masse fictive des orbitales électroniques fictives  $\phi_i$ ,  $E_{KS}$  est l'énergie de Kohn-Sham (voir (2.51)).

Les équations d'Euler-Lagrange de la mécanique Lagrangienne permettent d'écrire

le système suivant :

$$M_I \ddot{\mathbf{R}}_I = -\nabla_I E_{KS} [\{\phi_i\}, \{\mathbf{R}_J\}] \quad (2.79)$$

$$\mu_i \ddot{\phi}_i(\mathbf{r}) = -\frac{\delta E_{KS}}{\delta \phi_i^*(\mathbf{r})} + \sum_j \Lambda_{ij} \phi_j(\mathbf{r}), \quad (2.80)$$

où le second terme dans l'équation (2.80) correspond à la contrainte d'orthonormalisation (Payne et al., 1992).

Si  $\mu_i \rightarrow 0$ , ces équations se rapprochent des équations du mouvement de la BOMD qui est donc la limite exacte de cette méthode. Notons également que, puisque cette méthode se base sur des équations analytiques, elle est réversible dans le temps (contrairement à la BOMD ou à des méthodes de type Monte Carlo). Cela permet de respecter le fait que les propriétés physiques sont indépendantes de l'écoulement du temps.

Notons que dans l'ensemble (N, V, E), l'énergie conservée correspond à l'énergie totale du système nucléaire et l'énergie cinétique des électrons fictifs.

**Choix des paramètres** Le point essentiel de la méthode CPMD est que le mouvement des noyaux et des électrons doit être adiabatique. Autrement dit, on veut éviter des transferts d'énergie trop importants entre le système électronique et le système nucléaire. L'objectif est que le système électronique doit rester froid, c'est-à-dire non excité. Pour cela, il faut que les spectres de vibrations du système électronique et du système nucléaire ne se superposent pas, ce qui entraînerait un couplage entre les deux systèmes réchauffant les électrons. On doit en particulier choisir correctement la masse  $\mu_i$  associée aux orbitales fictives ainsi que le pas de temps de la dynamique. La température d'un système de particules étant proportionnelle au carré de la vitesse et à la masse, on peut écrire :

$$T_{nuc} \propto \sum_I M_I \dot{R}_I^2 \quad (2.81)$$

$$T_e \propto \sum_i \mu_i \langle \dot{\phi}_i | \dot{\phi}_i \rangle \quad (2.82)$$

Le choix des masses fictives  $\mu_i$  et du pas de temps de la dynamique moléculaire  $\Delta t$  sont liés. D'une part, le pas de temps d'une dynamique moléculaire doit toujours être inférieur à la plus petite période de vibration du système. Pour la CPMD, la fréquence la plus grande est liée au système électronique, le pas de temps doit vérifier :

$$\Delta t < \frac{1}{\omega_e^{max}} \quad (2.83)$$

où  $\omega_e^{max}$  est la fréquence maximale du spectre électronique des orbitales fictives. D'autre part,  $\omega_e^{max}$  est relié à la masse fictive  $\mu_i$  par la relation approchée suivante :

$$\omega_e^{max} \approx \left( \frac{E_{cutoff}}{\mu_i} \right)^{1/2} \quad (2.84)$$

où l'énergie  $E_{cutoff}$  correspond à l'énergie maximum choisie pour tronquer la base d'ondes planes. Par conséquent, il faut que  $\Delta t$  respecte l'équation suivante :

$$\Delta t < \left( \frac{\mu_i}{E_{cutoff}} \right)^{1/2} \quad (2.85)$$

Il faut choisir des valeurs permettant un compromis entre une petite masse fictive  $\mu_i$ , qui diminue la température du système électronique (couplage moins fort entre le système électronique et le système nucléaire, voir eq. (2.82)), et un pas de temps important qui permet d'accélérer la dynamique. La valeur de  $\mu_i$  est habituellement comprise entre 400 et 1000 a.u. et le  $\Delta t$  est compris entre 0.1 et 0.25 fs, ce qui, selon les systèmes, est environ 10 fois plus petit que pour une BOMD. Cela est contrebalancé par le fait que les temps de calcul sont plus rapides entre chaque pas.

Notons que cette méthode est plus difficile à utiliser pour des systèmes métalliques (Blöchl et Parrinello, 1992) car les spectres de fréquences des électrons et des

noyaux se superposent et l'énergie cinétique est transmise des noyaux vers les électrons.

### 2.3.3.b. Résumé

La dynamique moléculaire permet d'échantillonner l'espace des phases pour avoir accès aux propriétés statistiques du système. Il est possible soit d'utiliser des potentiels empiriques, soit d'utiliser des méthodes *ab initio* afin de calculer les forces d'interaction interatomiques du système et de le faire évoluer dans le temps. Dans les dynamiques présentées dans cette section, nous avons considéré que les atomes étaient classiques (ponctuels).

Dans ce travail, nous avons utilisé les dynamiques moléculaires classiques pour étudier des systèmes liquides (par exemple  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  en solution ou  $\text{Li}^+$  en solution, voir chapitres 3 et 4. Cependant, nous souhaitons étudier le fractionnement isotopique qui est un phénomène nucléaire quantique. Étant donné que les dynamiques moléculaires classiques ne prennent pas en compte l'aspect quantique des noyaux, il n'est pas possible de calculer le fractionnement isotopique directement à partir de ces dynamiques. Comme nous le verrons dans la partie 2.5.2 et dans le chapitre 3, on se sert de l'approximation harmonique pour calculer les propriétés vibrationnelles des configurations du liquide afin de calculer la fonction de partition quantique du système (c'est-à-dire la fonction de partition qui prend en compte l'aspect quantique des noyaux). Néanmoins, en faisant cela, on perd l'information de l'anharmonicité dans le système.

Pour aller plus loin, il faut pouvoir conserver l'information de l'anharmonicité du système (que l'on a lorsque l'on réalise la dynamique moléculaire) tout en prenant en compte l'aspect quantique des noyaux. Pour cela, une méthode de choix est la PIMD, qui est présentée dans la section suivante.

## 2.4. Dynamique moléculaire des Intégrales de Chemin (*Path Integrals Molecular Dynamics, PIMD*)

Dans la suite de ce chapitre, nous allons présenter la dynamique moléculaire des Intégrales de Chemin (*Path Integrals Molecular Dynamics, PIMD*) qui est une méthode permettant d'accéder, à température finie, aux propriétés de fractionnement isotopique en considérant à la fois l'aspect quantique des noyaux et l'anharmonicité des systèmes. Dans ce travail, nous cherchons à calculer le fractionnement isotopique à l'équilibre de systèmes impliquant une phase liquide, qui sont par nature anharmoniques. Dans cette section, la PIMD sera présentée puis, en section 2.5.1, on présentera son couplage à l'intégration thermodynamique (*Thermodynamics Integration, TI*) qui permet de calculer la variation d'énergie libre associée à un changement de masse dans un système.

La PIMD est basée sur la théorie des intégrales de Chemin (R. P. Feynman et Hibbs, 1965). En remplaçant, dans la dynamique moléculaire, le mouvement des noyaux quantiques par une intégrale fonctionnelle (ou somme) de plusieurs trajectoires classiques, on peut traiter l'aspect quantique du noyau avec une précision, contrôlable théoriquement, aussi grande que l'on veut.

### 2.4.1. Intégrales de Chemin

Tout système quantique peut être décrit par la fonction d'onde  $\psi$ , qui s'écrit à l'instant  $t$  :

$$\psi(q_1, t_1) = \int K(q_1, t_1 | q_0, t_0) \psi(q_0, t_0) dq_0 \quad (2.86)$$

où  $K$  est le propagateur de la particule qui permet de faire évoluer le système à partir du temps précédent  $t_0$ . Dans la théorie des Intégrales de Chemin de Feynman (Feynman, 1939), le propagateur peut s'écrire sous la forme d'une intégrale fonctionnelle (c'est-à-dire une intégrale sur une fonction, qui est l'action  $S[q(t)]$ ) telle que :

$$K(q_N, t_N | q_0, t_0) = \int \mathcal{D}q(t) e^{+\frac{iS[q(t)]}{\hbar}} \quad (2.87)$$

On remarque qu'ici,  $S[q(t)]$  correspond à l'action définie en mécanique classique. L'interprétation proposée par Feynmann consiste à dire qu'il est possible de calculer le propagateur du système en considérant tous les continus reliant le point initial au point final (en pondérant les chemins par leur probabilité, c'est-à-dire en respectant le principe de moindre action). Sur la base de cette théorie, nous allons, dans la suite de cette section, présenter le calcul de la fonction de partition, qui permet de définir un système thermodynamique.

### 2.4.2. PIMD

Dans cette section, la convention des unités atomiques  $\hbar=m=e=1$  sera utilisée,  $k_B=315777$  K.

**Fonction de partition quantique** Un système thermodynamique peut être entièrement décrit par sa fonction de partition (voir 2.3). Dans cette section, nous allons montrer comment la dynamique moléculaire des Intégrales de Chemin permet, à partir d'un ensemble de trajectoires classiques, de prendre en compte l'aspect quantique des noyaux. Pour cela, on cherchera à mettre en évidence un Hamiltonien permettant d'échantillonner la fonction de partition du système tout en prenant en compte l'aspect quantique des noyaux. Considérons tout d'abord la fonction de

partition sous sa forme quantique, qui s'écrit (dans l'espace des positions  $\{\mathbf{R}\}$ ) :

$$Z = Tr[\exp(-\beta\hat{H})] = \int \langle \mathbf{R}_1 | \exp(-\beta\hat{H}) | \mathbf{R}_1 \rangle d\mathbf{R}_1 \quad (2.88)$$

où  $\mathbf{R}_1$  est la position d'un atome (qui dans le formalisme présenté ensuite (voir eq. (2.96)), sera répliqué plusieurs fois),  $\beta = \frac{1}{k_B T}$  et  $\hat{H}$  est l'opérateur Hamiltonien du système qui s'écrit sous la forme :

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} \quad (2.89)$$

où  $\hat{T}$  est l'opérateur de l'énergie cinétique et  $\hat{V}$  l'opérateur de l'énergie potentielle. Étant donné que les opérateurs quantiques  $\hat{V}$  et  $\hat{T}$  ne commutent pas, on a l'inégalité suivante :

$$\exp(\hat{T} + \hat{V}) \neq \exp(\hat{T}) \exp(\hat{V}) \quad (2.90)$$

**Théorème de Trotter** On cherche donc à évaluer l'exponentielle  $\exp(\hat{T} + \hat{V})$ . Pour cela, on utilise le théorème de Trotter-Kato (Trotter, 1959, Ichinose et al. (2004)) qui permet de développer  $\exp(\hat{V} + \hat{T})$ , au second ordre :

$$\exp(-\beta[\hat{T} + \hat{V}]) = \lim_{P \rightarrow \infty} \left[ \exp(-\beta \frac{\hat{V}}{2P}) \exp(-\beta \frac{\hat{T}}{P}) \exp(-\beta \frac{\hat{V}}{2P}) \right]^P \quad (2.91)$$

où P est le nombre de Trotter.

Notons que l'on peut également écrire ce développement aux ordres supérieurs. D'autre part, tous les termes d'ordres impairs s'annulent. Dans le cadre de ce travail, nous utiliserons également le développement au quatrième ordre qui permet de réécrire le potentiel effectif tel que (Takahashi et Imada, 1984 et Perez et

Tuckerman, 2011) :

$$V^4(\mathbf{R}) = V^2(\mathbf{R}) + \sum_{I=1}^N \sum_{s=1}^P \frac{1}{24M_I P^2 \omega_P^2} \left[ \frac{\partial V}{\partial \mathbf{R}_{I,s}} \right]^2 \quad (2.92)$$

où  $V^4$  est un potentiel effectif pour le développement au 4<sup>ème</sup> ordre que l'on peut remplacer dans l'équation (2.91) correspondant au développement au second ordre.

**Application à la fonction de partition** Dans ce paragraphe, l'objectif est de montrer que, dans l'espace des représentations, la fonction de partition peut être réécrite sous forme d'une intégrale fonctionnelle des positions. Commençons par appeler  $Z_s$  le terme entre crochets dans l'équation (2.91) :

$$\hat{Z}_s = \exp\left(-\beta \frac{\hat{V}}{2P}\right) \exp\left(-\beta \frac{\hat{T}}{P}\right) \exp\left(-\beta \frac{\hat{V}}{2P}\right) \quad (2.93)$$

où  $\hat{Z}_s$  est un opérateur correspondant à ce que l'on appelle une section de la fonction de partition du système et  $P$  est le nombre de Trotter. En utilisant l'équation (2.91), on peut réécrire l'équation de la fonction de partition (2.88) sous la forme :

$$Z = \lim_{P \rightarrow \infty} \int \langle \mathbf{R}_1 | (\hat{Z}_s)^P | \mathbf{R}_1 \rangle d\mathbf{R}_1 \quad (2.94)$$

On a la relation de fermeture :

$$1 = \int |\mathbf{R}\rangle \langle \mathbf{R}| d\mathbf{R} \quad (2.95)$$

On insère (P-1) fois la relation de fermeture dans l'équation (2.94), avec  $\mathbf{R}$  allant de  $\mathbf{R}_2$  à  $\mathbf{R}_P$  :

$$Z = \lim_{P \rightarrow \infty} \int \langle \mathbf{R}_1 | \hat{Z}_s | \mathbf{R}_2 \rangle \langle \mathbf{R}_2 | \hat{Z}_s | \mathbf{R}_3 \rangle \dots \langle \mathbf{R}_{P-1} | \hat{Z}_s | \mathbf{R}_P \rangle \langle \mathbf{R}_P | \hat{Z}_s | \mathbf{R}_1 \rangle d\mathbf{R}_1 d\mathbf{R}_2 \dots d\mathbf{R}_P \quad (2.96)$$

Les positions  $\mathbf{R}_s$  sont choisies arbitrairement pour chaque section due à la factorisation de la fonction de partition. Elles vont correspondre par la suite à des répliques du système. En pratique, on les choisit initialement en référence à une particule libre, et on les laisse évoluer selon le Hamiltonien d'interaction de la PIMD (eq. (2.113)).

La fonction  $\hat{Z}_s^P$  est répartie entre P termes de la forme  $\langle \mathbf{R}_{s-1} | \hat{Z}_s | \mathbf{R}_s \rangle$ . Entre chacun de ces termes, on a inséré les relations de fermeture  $\int |\mathbf{R}\rangle \langle \mathbf{R}| d\mathbf{R}$  et réarrangé l'équation en plaçant les intégrales (qui sont toutes indépendantes) au début.

Dans la nouvelle équation de la fonction de partition (2.96), on remarque que les termes que l'on doit calculer sont de la forme :

$$\langle \mathbf{R}_s | \hat{Z}_s | \mathbf{R}_{s+1} \rangle = \langle \mathbf{R}_s | \exp(-\beta \frac{\hat{V}}{2P}) \exp(-\beta \frac{\hat{T}}{P}) \exp(-\beta \frac{\hat{V}}{2P}) | \mathbf{R}_{s+1} \rangle \quad (2.97)$$

où  $\mathbf{R}_{P+1} = \mathbf{R}_1$  (*closed rings*) et où  $\mathbf{R}_s$  correspond à la position d'un atome dans la subdivision s, introduite par la factorisation de Trotter.

Dans l'équation (2.97), l'opérateur de l'énergie potentielle  $\hat{V}$  est diagonal, ce qui

donne :

$$\langle \mathbf{R}_s | \hat{Z}_s | \mathbf{R}_{s+1} \rangle = \langle \mathbf{R}_s | \exp(-\beta \frac{\hat{T}}{P}) | \mathbf{R}_{s+1} \rangle e^{-\frac{\beta}{2P}[V(\mathbf{R}_s)+V(\mathbf{R}_{s+1})]} \quad (2.98)$$

Pour calculer le premier terme, correspondant à l'énergie cinétique, dans l'équation (2.98), on peut introduire la relation de fermeture pour les moments :

$$\langle \mathbf{R}_s | \exp(-\beta \frac{\hat{T}}{P}) | \mathbf{R}_{s+1} \rangle = \int \langle \mathbf{R}_s | \exp(-\beta \frac{\hat{T}}{P}) | \mathbf{p}_s \rangle \langle \mathbf{p}_s | \mathbf{R}_{s+1} \rangle d\mathbf{p}_s \quad (2.99)$$

L'opérateur  $\hat{T}$  est diagonal dans la base des moments  $\mathbf{p}$  et son action donne :

$$\hat{T} | \mathbf{p} \rangle = \frac{\mathbf{p}^2}{2M} | \mathbf{p} \rangle \quad (2.100)$$

Dans l'équation (2.99), on peut donc permuter  $\hat{T}$  et  $| \mathbf{p} \rangle$  :

$$\langle \mathbf{R}_s | \exp(-\beta \frac{\hat{T}}{P}) | \mathbf{R}_{s+1} \rangle = \int \langle \mathbf{R}_s | \mathbf{p}_s \rangle \exp(-\beta \frac{\hat{T}}{P}) \langle \mathbf{p}_s | \mathbf{R}_{s+1} \rangle d\mathbf{p}_s \quad (2.101)$$

Or,  $\langle \mathbf{R} | \mathbf{p} \rangle = \frac{1}{2\pi} \exp(i\mathbf{R}\mathbf{p})$ . Ce qui nous donne, en remplaçant (2.101) et (2.100) dans (2.99) :

$$\langle \mathbf{R}_s | \exp(-\beta \frac{\hat{T}}{P}) | \mathbf{R}_{s+1} \rangle = \frac{1}{2\pi} \int \exp\left(-\frac{\beta}{P} \frac{\mathbf{p}_s^2}{2M} + i\mathbf{p}_s(\mathbf{R}_s - \mathbf{R}_{s+1})\right) d\mathbf{p}_s \quad (2.102)$$

En utilisant l'identité remarquable suivante :

$$-\frac{\beta}{P} \frac{\mathbf{p}_s^2}{2M} + i\mathbf{p}_s(\mathbf{R}_s - \mathbf{R}_{s+1}) = -\frac{\beta}{2MP} \left[ \left( \mathbf{p}_s - \frac{iMP}{\beta} (\mathbf{R}_s - \mathbf{R}_{s+1}) \right)^2 - \left( \frac{iMP}{\beta} \right)^2 (\mathbf{R}_s - \mathbf{R}_{s+1})^2 \right] \quad (2.103)$$

On a, en remplaçant dans (2.102) :

$$\begin{aligned} & \langle \mathbf{R}_s | \exp(-\beta \frac{\hat{T}}{P}) | \mathbf{R}_{s+1} \rangle = \\ & \frac{1}{2\pi} \int \exp \left( -\frac{\beta}{2MP} \left[ \left( \mathbf{p}_s - \frac{iMP}{\beta} (\mathbf{R}_s - \mathbf{R}_{s+1}) \right)^2 - \left( \frac{iMP}{\beta} \right)^2 (\mathbf{R}_s - \mathbf{R}_{s+1})^2 \right] \right) d\mathbf{p} \end{aligned} \quad (2.104)$$

Après factorisation, on remarque notamment que le premier terme dans l'exponentielle de l'équation (2.104) est de la forme gaussienne :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}} dx = 1 \quad (2.105)$$

avec  $\sigma^2 = \frac{MP}{\beta}$ ,  $\mu = \frac{iMP}{\beta} (\mathbf{R}_s - \mathbf{R}_{s+1})^2$  et  $x = \mathbf{p}_s$ .

En remplaçant la forme gaussienne dans l'équation (2.104), on obtient :

$$\langle \mathbf{R}_s | \exp(-\beta \frac{\hat{T}}{P}) | \mathbf{R}_{s+1} \rangle = \left( \frac{MP}{2\pi\beta} \right)^{1/2} \exp \left( \frac{-MP}{2\beta} (\mathbf{R}_s - \mathbf{R}_{s+1})^2 \right) \quad (2.106)$$

Nous avons finalement une expression pour le terme  $\langle \mathbf{R}_s | \exp(-\beta \frac{\hat{T}}{P}) | \mathbf{R}_{s+1} \rangle$  qui ne dépend que des positions des atomes dans chaque section de la fonction de partition  $\hat{Z}_s$ . En insérant les équations (2.98) et (2.106) dans l'équation de la fonction de partition (2.96), on obtient la forme canonique de la fonction de partition quantique pour 1 atome :

$$Z = \left( \frac{MP}{2\pi\beta} \right)^{\frac{3P}{2}} \lim_{P \rightarrow \infty} \int \exp(-\beta \sum_{s=1}^P \left[ \frac{1}{2} M \omega_P^2 (\mathbf{R}_s - \mathbf{R}_{s+1})^2 + \frac{1}{P} V(\mathbf{R}_s) \right]) d\mathbf{R}_1 \dots \mathbf{R}_P \quad (2.107)$$

où  $\omega_P = \frac{\sqrt{P}}{\beta}$ .

Pour N atomes, on multiplie les fonctions de partition des N atomes pour obtenir :

$$Z = \left(\frac{MP}{2\pi\beta}\right)^{\frac{3P}{2}} \lim_{P \rightarrow \infty} \int d\mathbf{R} \exp\left(-\beta \sum_{I=1}^N \sum_{s=1}^P \left[\frac{1}{2}M_I\omega_P^2(\mathbf{R}_{I,s} - \mathbf{R}_{I,s+1})^2 + \frac{1}{P}V(\mathbf{R}_s)\right]\right) \quad (2.108)$$

où  $d\mathbf{R}$  correspond à une intégrale sur l'ensemble des sections de la fonction de partition  $\hat{Z}_s$  dans la factorisation de Trotter. On a donc une fonction de partition qui est mise sous une forme classique mais qui reproduit les propriétés de la fonction de partition quantique lorsque P tend vers l'infini.

Puisque la forme de la fonction de partition est une intégrale sur les positions, il est possible d'échantillonner cette intégrale avec une dynamique moléculaire. Pour cela, on peut utiliser la dynamique moléculaire des Intégrales de Chemin (PIMD). Notons que la fonction de partition peut également être échantillonnée par une méthode stochastique de type Monte Carlo (PIMC, Barker (1979)).

Pour réaliser l'échantillonnage à l'aide d'une dynamique moléculaire, il est nécessaire d'introduire la quantité de mouvement (p) afin de pouvoir intégrer les équations classiques du mouvement.

**Échantillonner les Intégrales de chemin en dynamique moléculaire** Pour introduire le vecteur impulsion, on peut prendre une forme gaussienne :

$$\int_{-\infty}^{\infty} d\mathbf{p} \exp\left(-\frac{\beta d\mathbf{p}^2}{2\mathcal{M}P}\right) = \left(\frac{\beta}{2\pi\mathcal{M}P}\right)^{-1/2} \quad (2.109)$$

où  $\mathcal{M}$  est une masse arbitraire, qui est équivalente à l'équation :

$$\left(\frac{\beta}{2\pi\mathcal{M}P}\right)^{-1/2} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{\beta\mathbf{p}^2}{2\mathcal{M}P}} d\mathbf{p} = 1 \quad (2.110)$$

Pour simplifier, on peut utiliser des masses telles que  $\mathcal{M} = M$ . Dans la suite de cette section, nous évoquerons d'autres méthodes qui utilisent un choix de masse différent pour modifier les propriétés d'échantillonnage.

En introduisant (2.110) dans (2.106), on obtient :

$$\langle \mathbf{R}_s | \exp(-\beta \frac{\hat{T}}{P}) | \mathbf{R}_{s+1} \rangle = \frac{1}{2\pi} \int \exp\left(-\frac{\beta}{P} \left[ \frac{\mathbf{p}_s^2}{2M} + \frac{MP^2}{2\beta^2} (\mathbf{R}_s - \mathbf{R}_{s+1})^2 \right]\right) d\mathbf{p}_s \quad (2.111)$$

En réintroduisant (2.111) et (2.98) dans (2.96), on obtient la fonction de partition du système pour N atomes :

$$Z = \left(\frac{1}{2\pi}\right)^P \int d\mathbf{R} \int d\mathbf{p} \exp\left(-\beta \sum_{I=1}^N \sum_{s=1}^P \left[ \frac{\mathbf{p}_s^2}{2M_I} + \frac{1}{2} M_I \omega_P^2 (\mathbf{R}_{I,s+1} - \mathbf{R}_{I,s})^2 + \frac{1}{P} V(\mathbf{R}_s) \right]\right) \quad (2.112)$$

Le Hamiltonien associé à cette fonction de partition (voir eq. (2.88)) pour N atomes s'écrit alors :

$$\hat{H}(\mathbf{R}, \mathbf{p}) = \sum_{I=1}^N \sum_{s=1}^P \left[ \frac{\mathbf{p}_s^2}{2M_I} + \frac{1}{2} M_I \omega_P^2 (\mathbf{R}_{I,s+1} - \mathbf{R}_{I,s})^2 + \frac{1}{P} V(\mathbf{R}_s) \right] \quad (2.113)$$

Cet Hamiltonien est décomposé en une somme de Hamiltoniens classiques  $\frac{\mathbf{p}_s^2}{2M_I} + \frac{1}{P} V(\mathbf{R}_s)$  définis par une quantité de mouvement  $\mathbf{p}$  et se déplaçant dans un champ de forces de potentiel  $V=V/P$ . Les particules sont d'autre part liées par un terme de type oscillateur harmonique  $\frac{1}{2} M_I \omega_P^2 (\mathbf{R}_{I,s+1} - \mathbf{R}_{I,s})^2$ .

Notons que la forme de la fonction de partition dans l'équation (2.112) est équivalente à celle de l'équation 2.107. D'un point de vue pratique, l'échantillonnage de la fonction de partition se fera en utilisant uniquement les positions des atomes, c'est-à-dire en utilisant l'équation (2.107).

**Comparaison de la forme classique et de la forme quantique** Les Hamiltoniens d'une particule classique et d'une particule quantique s'écrivent :

$$H_{classique} = \frac{\mathbf{p}^2}{2M} + V(\mathbf{R}) \quad (2.114)$$

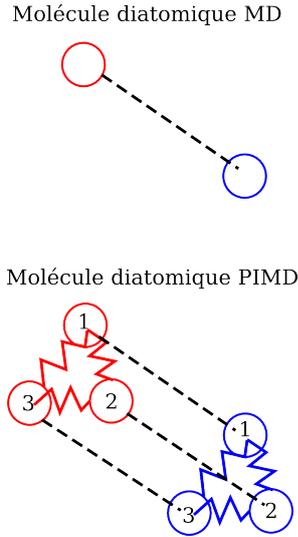
$$H_{quantique} = \sum_{s=1}^P \left( \frac{\mathbf{p}_s^2}{2M} + \frac{1}{P} V(\mathbf{R}_s) + \frac{M(Pk_B T)^2}{2} (\mathbf{R}_s - \mathbf{R}_{s+1})^2 \right) \quad (2.115)$$

On observe que le nombre de Trotter P détermine la qualité avec laquelle sera traitée la partie quantique. Lorsque P=1,  $\mathbf{R}_s = \mathbf{R}_{s+1}$ , le Hamiltonien quantique est égal au Hamiltonien classique (il s'agit donc de la limite classique). Lorsque P=∞, on traite parfaitement l'aspect quantique de la particule.

**Représentation schématique pour des noyaux** Si l'on schématise la formule mathématique (voir figure 2.10) obtenue pour la fonction de partition quantique (2.113), on peut dissocier plusieurs termes différents.

Premièrement, chaque noyau peut être dupliqué en P répliques (appartenant à P répliques du système provenant de la décomposition de Trotter) formant un anneau polymère. Chaque réplique évolue selon une dynamique classique avec les autres atomes de la même réplique tel que  $H_s = \frac{\mathbf{p}_s^2}{2M} + \frac{1}{P} V(\mathbf{R}_s)$  (où  $H_s$  est le Hamiltonien associé à la section de fonction de partition  $\hat{Z}_s$  (voir eq. (2.88)). D'autre part, les répliques d'un même anneau sont reliées entre elles par le terme  $\frac{M_I(Pk_B T)^2}{2} (\mathbf{R}_s - \mathbf{R}_{s+1})^2$ . Chaque réplique évolue à la température  $T_{replique} = P.T_{syst}$ . (Markland (2012)). Nous pouvons ainsi échantillonner la fonction de partition à l'aide de P dynamiques moléculaires classiques corrélées.

**Point de vue dynamique** On remarque qu'à l'introduction de la quantité de mouvement, aucune contrainte n'est en principe nécessaire sur la valeur de la masse que nous assignons aux répliques de chacun des atomes. Il est donc possible



**Figure 2.10.:** Représentation schématique d’une molécule diatomique dans la méthode PIMD par rapport à la dynamique moléculaire classique. Les répliques (de même numéro) évoluent comme des MD classiques indépendantes. Les répliques appartenant à un même atome (de même couleur) interagissent avec leur voisine via un terme d’oscillateur harmonique. Les traits en pointillés représentent les interactions interatomiques.

d’écrire un Hamiltonien de forme plus générale que celui de l’équation (2.113), sous la forme (Markland, 2012) :

$$H(\mathbf{R}, \mathbf{p}) = \sum_{I=1}^N \left[ \frac{1}{2} \mathbf{p}_I^T [\mathcal{M}]^{-1} \mathbf{p}_I + \sum_{s=1}^P \left\{ \frac{M_I \omega_P^2}{2} (\mathbf{R}_{I,s} - \mathbf{R}_{I,s+1})^2 + \frac{1}{P} V(\mathbf{R}_{I,s}) \right\} \right] \quad (2.116)$$

où la matrice  $[\mathcal{M}]$  est la matrice de masses du système arbitrairement introduites dans l’équation (2.110), les masses  $M_I$  ne sont pas arbitraires et correspondent aux masses des atomes (elles proviennent du terme d’énergie cinétique de la fonction de partition, eq. (2.107)).

Pour optimiser l’échantillonnage, il est possible de modifier les masses de la matrice  $\mathcal{M}$  (tant que la symétrie de la matrice est respectée, que les masses sont réelles et positives). Quelque soit le choix des masses, les propriétés statistiques sont en principe correctes, seule la dynamique sera affectée par ce changement de

masses. Cette liberté de choix a donné lieu à des modèles différents pour améliorer l'efficacité de l'échantillonnage. Notamment, la méthode *centroid MD* (CMD, Cao et Voth (1994) parties I et II) et la méthode *Ring Polymer MD* (RPMD, Braams et Manolopoulos (2006)) qui permettent, par exemple, d'étudier les propriétés de diffusion (Pérez et al., 2009).

### 2.4.3. Difficultés d'échantillonnage en PIMD et changement de variables

Le point essentiel de toute dynamique moléculaire est de respecter le principe ergodique. En PIMD, le comportement du système est dominé par les oscillateurs harmoniques (voir eq. (2.113)) car le potentiel interatomique est atténué par  $P$  (facteur de Trotter) tandis que, dans un même temps, les oscillateurs harmoniques sont multipliés par  $\omega_P^2$ , qui croît linéairement avec le nombre de répliques. Le problème est que les oscillateurs harmoniques rendent le système non-ergodique (Hall et Berne, 1984, Berne et Thirumalai (1986)). Dit autrement, un potentiel harmonique entraîne une localisation des particules y étant soumises, limitant l'exploration de l'espace des phases. Pour que le système soit ergodique, il est important d'améliorer l'exploration de l'espace des phases (Martyna et al., 1992). Le second point essentiel est que le pas de temps de la dynamique est limité, comme nous l'avons vu, par la fréquence la plus grande des oscillations du système. Dans l'équation (2.113), la fréquence maximale est due aux oscillateurs harmoniques que l'on a implémenté entre les répliques (elle est environ  $\sqrt{5}$  fois plus grande que pour le même système traité classiquement, voir Markland, 2012). Par exemple, pour une molécule d'eau vibrant classiquement à  $3500\text{cm}^{-1}$ , la fréquence maximale de la PIMD sera de  $8000\text{cm}^{-1}$ . Enfin, en PIMD, le spectre de fréquences est très large. Par conséquent, il est très important de bien prendre en compte ces difficultés.

Tuckerman et al. (1993) ont proposé une méthode efficace pour répondre à ces problèmes. Elle consiste à effectuer un changement de variable linéaire de la forme :

$$\mathbf{u}_{I,s} = \sum_{s=1}^P U_s \mathbf{R}_{I,s} \quad (2.117)$$

où  $\mathbf{u}_{I,s}$  est la nouvelle coordonnée, U est une matrice de déterminant 1 arbitraire. Cette méthode permet de diagonaliser les oscillateurs harmoniques qui couplent les répliques dans l'équation (2.113). Selon le choix de la matrice U, on réalise soit un changement de variable de type *staging* (Tuckerman et al., 1996) soit de type *normal modes* (Martyna et al., 1999). En faisant cela, le Hamiltonien (2.113) peut s'écrire :

$$\hat{H}(\mathbf{R}, \mathbf{p}) = \sum_{I=1}^N \sum_{s=1}^P \left[ \frac{\mathbf{p}_s}{2\mathcal{M}_s} + \frac{1}{2} M_{I,s} \omega_P^2 (\mathbf{u}_I^s)^2 + \frac{1}{P} V(\mathbf{R}_s) \right] \quad (2.118)$$

où  $M_{I,s}$  est une masse réelle tandis que  $\mathcal{M}_s$  est une masse arbitraire que l'on introduit dans l'équation (2.110). Afin d'optimiser l'exploration de l'espace des phases, les masses peuvent être modifiées de façon à séparer les modes de hautes fréquences et de basses fréquences et à diagonaliser la partie harmonique du système.

Par exemple, on peut faire un changement de variable selon la méthode *staging* qui redéfinit les masses telles que :  $\mathcal{M}_1 = 0$  et  $\mathcal{M}_s = sM_{I,1}/(s-1)$ , où  $M_{I,1}$  est la masse réelle de l'atome I dans la première réplique. Cette méthode permet également de réaliser des intégrations multi-échelles (utiliser des pas de temps différents pour différents termes du Hamiltonien étant donné que l'on connaît le mode de vibration de chaque terme, Tuckerman et al. (1993)). En utilisant un changement de variables, il est possible d'appliquer les thermostats sur les modes pour optimiser le thermostat (voir Ceriotti et al. (2010) et Tuckerman et al. (1993)).

Pour optimiser l'échantillonnage de l'espace des phases, il existe également le

changement de variable de type *normal modes* (Berne et Thirumalai, 1986) mais son utilisation est moins efficace que la méthode *staging*. D'autre part, il existe des méthodes qui ont vu le jour récemment (par exemple les thermostats *Path Integral generalized Langevin equation*, Ceriotti et Manolopoulos (2012); Ceriotti et al. (2011)).

Dans la partie 2.5.1, nous verrons qu'il est également possible d'optimiser le traitement de la PIMD (estimateurs) en utilisant une factorisation de Trotter au 4<sup>ème</sup> ordre, eq (2.92). L'objectif de ces nouvelles méthodes est toujours de mieux échantillonner l'espace des phases pour que la convergence soit atteinte plus rapidement.

#### 2.4.4. Formation des anneaux

La méthode PIMD étant largement moins répandue que les méthodes présentées précédemment (DFT, MD et CPMD), nous allons présenter l'initialisation une simulation en PIMD. Pour cela, il est nécessaire de pouvoir placer les différentes répliques à l'instant initial et de pouvoir évaluer les forces agissant sur les atomes.

Plusieurs caractéristiques sont associées aux anneaux. Premièrement, le centre de masse est appelé centroïde et est défini de la façon suivante :

$$r_c = \frac{1}{P} \sum_{s=1}^P \mathbf{R}_s \quad (2.119)$$

La distance moyenne entre deux répliques dépend du nombre de répliques et est définie par :

$$d = \sqrt{\frac{\beta}{PM}} \quad (2.120)$$

Afin de former les anneaux, il est nécessaire de définir la position des centroïdes pour chaque atome du système. En pratique, on utilise les positions obtenues

pour une trajectoire classique d'un système à l'équilibre thermodynamique. La répartition des répliques autour des centroïdes peut se faire selon deux méthodes. La première méthode consiste à mettre toutes les répliques à la même position (centroïde) et à équilibrer le système pour une simulation d'environ 100 ps. L'inconvénient est que, si la température n'est pas contrôlée, l'expansion des anneaux va provoquer une chute brutale de la température. Il est donc nécessaire de contraindre fortement le système à l'aide de thermostats.

La seconde méthode consiste à répartir les répliques de façon à respecter la distribution d'une particule semi-libre, soumise uniquement aux intégrations de type ressorts harmoniques entre ses répliques. Les répliques sont alors réparties via une distribution gaussienne autour des positions d'équilibre pour éviter que le système ne soit trop déséquilibré au temps initial.

#### **2.4.5. Résumé de la PIMD**

La PIMD permet, à partir de trajectoires classiques, de reproduire les propriétés d'un système dont les noyaux sont quantiques. Puisqu'il s'agit d'une dynamique moléculaire, on est à température finie et on prend en compte l'anharmonicité du système (via la forme des potentiels empiriques ou par le calcul de la densité électronique par des méthodes *ab initio*). Dans cette méthode, il est possible de paralléliser, entre chaque pas, le calcul des forces pour chacune des P répliques du système évoluant indépendamment. Dans un second temps, on ajoute les oscillateurs harmoniques pour faire évoluer la position des noyaux dans chacune des répliques. Il est possible de coupler la PIMD soit avec des potentiels empiriques soit avec des méthodes *ab initio* telles que la CPMD. Pour plus de détails, on peut se référer au travail de Marx et Parrinello (1996) qui a fondé l'idée du couplage entre ces deux méthodes.

## 2.5. Calcul du fractionnement

### 2.5.1. Calcul du facteur de fractionnement avec la méthode TI-PIMD

**Intégration thermodynamique** L'intégration thermodynamique (*Thermodynamics Integration*, TI) permet de calculer la variation d'énergie libre associée à un changement de masse (voir sec. 1.4.2.b). Dans cette section, nous allons montrer comment coupler cette méthode avec les PIMD dans le but de calculer le fractionnement isotopique.

#### 2.5.1.a. Choix des masses

Pour réaliser l'intégration thermodynamique, nous avons vu dans la section 1.4.2.b qu'il était nécessaire d'échantillonner  $dF/d\lambda$ , pour plusieurs valeurs de  $\lambda$ , où  $\lambda$  est un paramètre permettant de faire évoluer le système. L'Intégration Thermodynamique peut être réalisée sur un chemin quelconque pris par  $\lambda$  entre 0 et 1, voir eq. (1.37). Par exemple pour un changement de masse entre deux isotopes, il est possible de choisir une variation linéaire telle que :

$$M(\lambda) = M_a * (1 - \lambda) + M_b * \lambda \quad (2.121)$$

Récemment, un nouvel échantillonnage a été proposé (Marsalek et al., 2014; Ceriotti et Markland, 2013) pour réduire le nombre de masses nécessaires à la TI. Dans l'approximation harmonique, l'énergie libre s'écrit sous la forme :

$$F_{harm}(\omega) = \frac{\hbar\omega}{2} + k_B T \ln \left( 1 - \exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) \right) \quad (2.122)$$

où, dans l'approximation harmonique,  $\omega = \sqrt{\frac{k}{m}}$ . D'autre part, si on considère que le fractionnement isotopique, à l'équilibre, est essentiellement un effet de point zéro, alors on peut considérer que :

$$F_{harm}(\omega) \approx \frac{\hbar\omega}{2} \quad (2.123)$$

Par conséquent, si l'on étudie un système dominé par les interactions harmoniques, en première approximation l'énergie libre est proportionnelle à l'inverse de la racine carrée de la masse. Marsalek et al. (2014) ont suggéré d'utiliser une variation de  $\lambda$  inversement proportionnelle à la racine carrée de la masse :

$$\frac{1}{\sqrt{M(\lambda)}} = \frac{1-\lambda}{\sqrt{M_a}} + \frac{\lambda}{\sqrt{M_b}} \quad (2.124)$$

En faisant cette paramétrisation pour l'intégration thermodynamique, on s'attend à avoir une corrélation quasi-linéaire entre  $dF/d\lambda$  et  $\lambda$ . Cette approximation sera vérifiée et utilisée dans le cadre de l'étude du fractionnement isotopique du lithium entre un minéral et une solution (voir sec. 4.3.6.c).

### 2.5.1.b. Estimateurs pour la variation d'énergie libre

Pour calculer la variation de l'énergie libre associée à une variation de la masse à l'aide de l'intégration thermodynamique, il faut connaître l'expression de la dérivée de l'énergie libre en fonction de  $\lambda$  (où  $\lambda$  est le paramètre de masse) :

$$F(\lambda) = -\frac{1}{\beta} \ln Z(\lambda) \quad (2.125)$$

On appelle estimateur A la variation de l'énergie libre pour une masse donnée :

$$A = \frac{dF(\lambda)}{d\lambda} = -\frac{1}{\beta Z(\lambda)} \frac{dZ(\lambda)}{d\lambda} \quad (2.126)$$

En dérivant l'équation (2.107), par rapport à un changement de masse d'une seule particule, par rapport à  $\lambda$ , on obtient :

$$\begin{aligned} \frac{dZ(\lambda)}{d\lambda} &= \frac{3P}{2} \frac{dM(\lambda)}{d\lambda} \frac{Z(\lambda)}{M(\lambda)} \\ &+ \int d\mathbf{R} \left( -\beta \sum_{s=1}^P \frac{1}{2} \frac{dM(\lambda)}{d\lambda} \omega_P^2(\mathbf{R}_s - \mathbf{R}_s)^2 \right) \\ &\times \left( \frac{M(\lambda)P}{2\pi\beta} \right)^{\frac{3P}{2}} \exp \left( -\beta \sum_{s=1}^P \frac{1}{2} M(\lambda) \omega_P^2(\mathbf{R}_s - \mathbf{R}_s)^2 + \frac{1}{P} V(\mathbf{R}_s) \right) \end{aligned} \quad (2.127)$$

avec, d'après l'équation (2.107) :

$$Z(\lambda) = \int d\mathbf{R} \times \left( \frac{M(\lambda)P}{2\pi\beta} \right)^{\frac{3P}{2}} \exp \left( -\beta \sum_{s=1}^P \frac{1}{2} M(\lambda) \omega_P^2(\mathbf{R}_s - \mathbf{R}_s)^2 + \frac{1}{P} V(\mathbf{R}_s) \right) \quad (2.128)$$

**Estimateur primitif à l'ordre 2** L'estimateur A le plus simple est obtenu en dérivant la fonction de partition (voir eq. (2.127)) puis en remplaçant dans l'équation (2.126) :

$$A^{prim.2} = -\frac{M'(\lambda)}{M(\lambda)} < \frac{3P}{2\beta} - \sum_{s=1}^P \frac{1}{2} M(\lambda) \omega_P^2(\mathbf{R}_s - \mathbf{R}_{s+1})^2 >_{\lambda} \quad (2.129)$$

où  $M'=dM/d\lambda$ .

Cet estimateur est appelé primitif car il dérive directement de la fonction de partition et il est du second ordre car  $Z$  est approximée au second ordre dans le théorème de Trotter. Il ne dépend que de la position  $\mathbf{R}_s$  des répliques et peut

donc être échantillonné avec la PIMD. Les autres paramètres dont il dépend explicitement (masse et température au travers de  $\beta$ ) sont également des paramètres connus de la dynamique.

**Estimateur primitif à l'ordre 4** L'estimateur primitif au second ordre nécessite un grand nombre de répliques pour être convergé, ce qui augmente le temps de calcul (voir Marsalek et al. (2014)). Afin de réduire les temps de calcul, il est possible de calculer l'estimateur primitif au 4<sup>ème</sup> ordre (c'est-à-dire en utilisant l'expression du théorème de Trotter au 4<sup>ème</sup> ordre, voir Perez et Tuckerman (2011)). Par dérivation de la fonction de partition au 4<sup>ème</sup> ordre, on obtient l'estimateur :

$$A^{prim,4} = -\frac{M'(\lambda)}{M(\lambda)} < \frac{3P}{2\beta} - \sum_{s=1}^P \frac{1}{2} M(\lambda) \omega_P^2 (\mathbf{R}_s - \mathbf{R}_{s+1})^2 + \sum_{s=1}^P \frac{1}{24M(\lambda)\omega_P^2 P^2} \left( \frac{dV}{d\mathbf{R}_s} \right)^2 >_\lambda \quad (2.130)$$

$$A^{prim,4} = A^{prim,2} - \frac{M'(\lambda)}{M(\lambda)} < \sum_{s=1}^P \frac{1}{24M(\lambda)\omega_P^2 P^2} \left( \frac{dV}{d\mathbf{R}_s} \right)^2 >_\lambda \quad (2.131)$$

Notons ici que cet estimateur dérive du 4<sup>ème</sup> ordre mais que, en PIMD, la dynamique est réalisée en utilisant un Hamiltonien (eq. (2.113)) obtenu en utilisant le théorème de Trotter au 2<sup>nd</sup> ordre. Par conséquent, l'échantillonnage de la trajectoire PIMD est incorrect. Pour rectifier cet échantillonnage, on peut utiliser la méthode de Takashi-Imada (Perez et Tuckerman, 2011) :

$$F(\lambda) = \int \frac{< A^{prim,4} \exp(-\beta V_{TI}) >_t}{< \exp(-\beta V_{TI}) >_t} \quad (2.132)$$

$< \dots >_t$  désignant la valeur moyenne temporelle sur l'ensemble des valeurs de A et  $V_{TI}$  est tel que :

$$V_{TI} = \sum_{I=1}^N \sum_{s=1}^P \frac{1}{24M(\lambda)\omega_P^2} \left( \frac{dV}{d\mathbf{R}_s} \right)^2 \quad (2.133)$$

où TI désigne le nom des auteurs Takashi et Imada.

**Estimateur viriel à l'ordre 2** L'incertitude de l'estimateur primitif (au second et donc au quatrième ordre) croit avec le nombre de répliques (Marsalek et al., 2014), à cause du terme  $\omega_P$  qui est proportionnel à la racine carrée de P. Le théorème du viriel permet de remplacer dans l'expression (2.129) le terme de l'énergie cinétique (Parrinello et Rahman, 1984):

$$2\hat{T} + \hat{V} = 0 \quad (2.134)$$

$$\hat{T} = -\frac{1}{2}\hat{V} = -\frac{1}{2}\mathbf{R}\cdot\mathbf{F} \quad (2.135)$$

Or, si l'on suppose que les valeurs moyennes temporelles des estimateurs viriels et primitifs au second ordre sont égales, on a (Marsalek et al., 2014) :

$$A^{vir,2} \equiv A^{prim,2} = -\frac{M'(\lambda)}{M(\lambda)} \langle T \rangle \quad (2.136)$$

En identifiant l'équation (2.136) à l'équation de l'estimateur primitif du second ordre (2.129), on peut écrire le terme de l'énergie cinétique issu du primitif tel que :

$$\hat{T} = \left\langle \left( \frac{3P}{2\beta} - \sum_{s=1}^P \frac{1}{2} M(\lambda) \omega_P^2 (\mathbf{R}_s - \mathbf{R}_{s+1})^2 \right) \right\rangle_{\lambda} \quad (2.137)$$

En identifiant cette équation avec celle de l'énergie cinétique dans le théorème du viriel (2.135), on obtient l'estimateur viriel du 2<sup>nd</sup> ordre, qui s'écrit :

$$A^{vir,2} = -\frac{M'(\lambda)}{M(\lambda)} \left\langle \frac{1}{2P} \sum_{s=1}^P \mathbf{R}_s \frac{dV}{d\mathbf{R}_s} \right\rangle_{\lambda} \quad (2.138)$$

Cet estimateur peut également s'écrire par rapport aux coordonnées du centroïde (voir sec. 2.4.4) en utilisant l'équation :

$$A^{vir,2} = -\frac{M'(\lambda)}{M(\lambda)} \left\langle \frac{1}{2P} \sum_{s=1}^P (\mathbf{R}_s - \mathbf{R}_c) \frac{dV}{d\mathbf{R}_s} + \frac{3}{2\beta} \right\rangle_{\lambda} \quad (2.139)$$

où  $\mathbf{R}_c$  est le vecteur position du centroïde, le terme ajouté  $3/2\beta$  correspond à la valeur moyenne de l'énergie cinétique du centroïde, qui a été préalablement soustraite à l'équation (2.138) pour introduire la position du centroïde.

Pour réaliser l'échantillonnage de cet estimateur, il est nécessaire d'extraire des PIMD à la fois les positions et les forces agissant sur chaque réplique du système.

**Estimateur viriel à l'ordre 4** Jusqu'à très récemment, les trois estimateurs présentés ci-dessus étaient les trois estimateurs connus pour calculer la variation d'énergie libre par rapport à  $\lambda$ . En collaboration avec Mark E. Tuckerman, nous avons proposé un nouvel estimateur qui combine les avantages du viriel (peu de fluctuations temporelles) et du 4<sup>ème</sup> ordre (convergence rapide en fonction du nombre de répliques, voir 4.3.6). L'estimateur se construit à partir des trois opérateurs connus tel que (Marsalek et al., 2014) :

$$A^{vir,4} = A^{vir,2} + A^{prim,4} - A^{prim,2} \quad (2.140)$$

Notons que pour une raison similaire à celle concernant l'estimateur primitif du quatrième ordre, cet estimateur doit être pondéré (eq. (2.132)) pour corriger l'échantillonnage de la PIMD. Pour cela, on utilise la méthode de Takashi-Imada (Marsalek et al., 2014). Dans ce travail, nous avons cherché à étudier l'efficacité de ces estimateurs pour le calcul des propriétés de fractionnement isotopique. Dans la section 4.3.6, nous allons montrer que les estimateurs du 4<sup>ème</sup> ordre permettent de réduire le nombre de répliques nécessaires pour les calculs.

## 2.5.2. Calcul du facteur de fractionnement dans l'approximation harmonique

Comme on l'a vu en section (voir sec. 1.4.2.a), en calculant le spectre de vibrations du système, dans l'approximation harmonique, il est possible de calculer la fonction de partition quantique du système et donc la variation d'énergie libre pour un changement de masse. Pour cela, il est nécessaire que le système soit dans un minimum d'énergie.

Dans un cristal formé d'un ensemble de  $N$  cellules unitaires, on peut écrire les forces agissant sur un atome comme :

$$\mathbf{F}_\alpha(I l) = -\frac{\partial V}{\partial \mathbf{R}_\alpha(I l)} \quad (2.141)$$

où  $\alpha$  est un indice cartésien indiquant la direction de la force,  $I$  est l'indice de l'atome dans une cellule et  $l$  correspondant à l'indice de la cellule où est placé l'atome. À partir d'un ensemble de vecteurs forces, on peut calculer la matrice des constantes de forces :

$$\Phi_{\alpha\beta}(I l, J l') = -\frac{\partial \mathbf{F}_\beta(J l')}{\partial \mathbf{R}_\alpha(I l)} \quad (2.142)$$

où  $\beta$  est un autre axe cartésien,  $J$  est la position d'un autre atome dans la cellule  $l'$ . Les coefficients de la matrice correspondent donc à la variation de la force agissant sur un atome  $J$  ayant été déplacé selon l'axe  $\beta$  par rapport à une variation d'un autre atome  $I$  se déplaçant dans une autre direction  $\alpha$ . Elle peut être calculée en utilisant la méthode des déplacements finis (voir sec. 2.5.2) ou la méthode DFPT (voir sec. 2.5.2). À partir de la matrice des constantes de forces, on peut calculer la matrice dynamique :

$$D_{\alpha\beta}(I J, \mathbf{q}) = \frac{1}{\sqrt{M_I M_J}} \sum_{l'} \Phi_{\alpha\beta}(I 0, J l') \exp(i\mathbf{q} \cdot [\mathbf{R}(J l') - \mathbf{R}(I 0)]) \quad (2.143)$$

où  $I_0$  correspond à l'atome I dans la cellule initiale 0.

Pour calculer le spectre vibrationnel, on cherche les valeurs propres de la matrice dynamique :

$$-\omega^2 \boldsymbol{\xi} = D_{\alpha\beta}(I, J, \mathbf{q}) \boldsymbol{\xi} \quad (2.144)$$

où  $\boldsymbol{\xi}$  sont les vecteurs propres du système.

**Déplacements finis** La méthode des déplacements finis permet de calculer (2.142) à partir de l'équation suivante :

$$\Phi_{\alpha\beta}(Il, Jl') \simeq -\frac{F_{\beta}(Jl'; \Delta R_{\alpha}(Il)) - F_{\beta}(Jl')}{\Delta R_{\alpha}(Il)} \quad (2.145)$$

où  $\Delta R$  correspond à un petit déplacement le long d'un axe cartésien du système. On différencie donc les forces agissant sur l'atome J (pour le système dans sa position initiale) et sur le même atome J (lorsque l'atome I est déplacé de la valeur de  $\Delta R$  selon un axe différent de celui pour lequel on calcule les forces). Plus  $\Delta R$  est proche de 0 plus l'approximation est juste puisque l'on reste dans la partie harmonique du potentiel proche du minimum d'énergie. Numériquement, si l'on choisit un déplacement trop petit, la variation de forces sera trop faible.

En pratique, comme nos calculs sont périodiques, on ne peut pas déplacer de manière différente un même atome dans deux cellules différentes ( $l$  et  $l'$ ). En conséquent, on ne peut calculer que  $\Phi_{\alpha\beta}(I_0, J_0)$ , et donc on ne peut obtenir que les fréquences pour  $\mathbf{q}=0$  (fréquences au point  $\Gamma$  de la zone de Brillouin). La seule manière d'agrandir l'échantillonnage de la zone de Brillouin est de considérer une super-cellule comprenant plusieurs cellules primitives.

**Density Functional Perturbation Theory** En DFT, il est possible d'utiliser la méthode Density Functional Perturbation Theory (DFPT, Baroni et al. (2001))

pour construire la matrice dynamique  $D(\mathbf{q})$ . Pour cela, on utilise l'équation suivante :

$$D_{\alpha\beta}(I, J, \mathbf{q}) = \frac{\partial^2 E(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{u}_\alpha(I, \mathbf{q}) \partial \mathbf{u}_\beta(J, \mathbf{q})} \quad (2.146)$$

où  $\mathbf{u}(I, \mathbf{q})$  est un mouvement périodique de l'ensemble des atomes de vecteur d'onde  $\mathbf{q}$ .

**Point Gamma** Expérimentalement, on observe dans les matériaux polarisés (Baroni et al., 2001) que les fréquences TO-LO sont séparées à Gamma. Ceci est dû au fait que les forces sont modifiées par la polarisation induite par un champ électrique  $E$  ou par une distorsion du réseau cristallin. On appelle  $Z^*$  les charges effectives qui sont dues à une distorsion du réseau cristallin et  $\epsilon^\infty$  le tenseur diélectrique qui traduit la polarisation induite par un champ  $E$ .  $\epsilon^\infty$  et  $Z^*$  s'écrivent également sous la forme de dérivées de l'énergie au second ordre (Baroni et al., 2001) et permettent de corriger les fréquences calculées à Gamma.

D'autre part, pour des systèmes dont la zone de Brillouin est petite, on peut négliger les effets de dispersion et ne calculer les fréquences de vibrations qu'au point  $\Gamma$ . Cette approximation a été utilisée dans ce travail lorsque l'on s'intéressait à des phases liquides pour lesquelles la boîte de simulation est grande (pour éviter les effets de taille) et donc la zone de Brillouin est restreinte.

Une fois que nous avons obtenu les fréquences de vibrations, soit par la méthode des déplacements finis, soit par DFPT, on utilise la formule donnée dans le chapitre précédent (voir sec. 1.4.2.a, eq. (1.35)) afin de calculer le facteur de fractionnement théorique  $\beta$  associée à chacune des phases.

## 2.6. Codes de simulation

Dans ce travail, plusieurs codes ont été utilisés selon les calculs que nous avons souhaité réaliser. Ces codes ont été construits pour appliquer les méthodes que nous avons présentées dans cette section.

Les calculs empiriques sur des systèmes statiques (calculs de phonons, optimisation de structure, etc.) ont tous été réalisés avec le code Gulp (qui est un code orienté vers les calculs empiriques sur des structures solides, Gale (1997)). Notamment, nous avons étudié le système  $\text{Li}_2\text{O}$  et calculé son spectre vibrationnel pour obtenir les propriétés de fractionnement isotopique (voir section 4.3.2). Le code Gulp a également été utilisé pour étudier le liquide dans l'approximation harmonique. Les calculs DFT sur des systèmes statiques ont été réalisés avec le code Quantum Espresso (Giannozzi et al., 2009). Ce code a été utilisé principalement pour l'étude du fractionnement isotopique du silicium entre deux espèces en solution (voir chapitre 2). Les calculs de dynamique moléculaire *ab initio* ont été réalisés avec le code CPMD (CPMD, 1997). Ce code a été utilisé pour produire des trajectoires de liquide (par exemple  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  dans l'eau, voir chapitre 3). Enfin, les dynamiques PIMD ont été calculées avec le code PINY\_MD qui est un code développé par Mark. E. Tuckerman et Gleen J. Martyna (Martyna et Tuckerman, 2005).

## 2.7. Conclusion

Les méthodes qui ont été présentées dans ce chapitre permettent de décrire, faire évoluer et calculer les propriétés d'un système composé d'un ensemble d'atomes. Les avantages et inconvénients de chacune des méthodes présentées permettent de les distinguer en fonction des besoins. Les méthodes *ab initio* permettent d'avoir

une information fiable et surtout indépendante des mesures effectuées, bien qu'en contrepartie elles soient plus lourdes en terme de temps de calcul.

Souvent, on privilégiera les méthodes *ab initio* pour le travail que nous menons car l'objectif est de parvenir à prévoir et expliquer des phénomènes de façon réaliste. En conservant l'indépendance par rapport aux données expérimentales, nous sommes en mesure d'apporter des informations complémentaires. Cependant, pour l'étude des propriétés de fractionnement avec la méthode TI-PIMD, il a été nécessaire de tester la méthode avec des potentiels empiriques.

Dans les chapitres suivants, nous allons nous attacher à l'étude de deux problématiques concernant notamment les phases liquides pour lesquelles d'autres outils seront présentés au fil du manuscrit.

# Chapitre 3. Calcul du fractionnement du silicium entre deux espèces en solution

## 3.1. Introduction

Grâce aux progrès récents des méthodes d'analyse, les isotopes du silicium ont récemment émergé comme étant des outils prometteurs pour estimer l'impact de l'altération en surface sur le budget global du CO<sub>2</sub> à long terme (Opfergelt et Delmelle, 2012, et références incluses), pour comprendre la formation des sols (Ziegler et al., 2005), ou encore pour comprendre les mesures de production océanique (De La Rocha et al., 1998). Dans ces environnements, les causes connues de la variation des valeurs de fractionnement isotopique sont la précipitation des argiles ou de la silice (Basile-Doelsch et al., 2005; Georg et al. (2007)), la précipitation de la silice organique (de la Rocha et al., 1997; Hendry et Robinson, 2012), la dissolution de la silice (Demarest et al., 2009), ou l'adsorption de la silice sur des oxydes (Delstanche et al., 2009). Dans tous ces processus, le fractionnement des isotopes a lieu lors d'un échange entre un solide et un liquide. Pour pouvoir interpréter ces observations, il est primordial de pouvoir attribuer une valeur de

fractionnement à chaque processus élémentaire, en particulier pour les processus à l'équilibre entre un minéral et une solution ou entre différentes espèces en solution (effets de spéciation). Les formes les plus abondantes de silicium en solution à température ambiante sont l'acide silicique  $\text{H}_4\text{SiO}_4(\text{aq})$  (que l'on notera H4 dans la suite), et sa base  $\text{H}_3\text{SiO}_4^-(\text{aq})$  (que l'on notera H3). Dans ce travail, nous nous sommes concentrés sur l'équilibre entre ces deux espèces ainsi qu'à deux minéraux, le quartz et la kaolinite.

Les méthodes théoriques, basées sur des méthodes *ab initio*, ont prouvé leur capacité à prédire le fractionnement isotopique à l'équilibre pour de nombreux systèmes, parmi lesquels des solides et des gaz, pour les isotopes du silicium (e.g. Schauble et al. (2006); Méheut et al. (2009); Huang et al. (2013)). Pour ces phases, les facteurs de fractionnement sont calculés de façon satisfaisante en utilisant l'approximation harmonique (voir section 1.4.2.a). Le succès de cette approximation repose sur le fait que, dans les gaz ou dans les solides, les atomes se déplacent autour de leur position d'équilibre avec de faibles amplitudes.

Pour les liquides, en particulier pour les solutions aqueuses, en revanche, les méthodes à utiliser pour traiter le calcul du fractionnement isotopique restent une question ouverte. La majorité des études se basent sur une approche de type cluster (ou super-molécule) (Yamaji et al., 2001; Domagal-Goldman et Kubicki, 2008; Hill et Schauble, 2008; Zeebe (2009), 2010; Hill et al. (2010); Rustad et al. (2010a),b), dans laquelle l'espèce dissoute à laquelle on s'intéresse (par exemple :  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) est entourée de molécules d'eau (couche de solvation). Ce cluster est traité en utilisant les méthodes adaptées aux molécules isolées et ses propriétés de fractionnement isotopique sont calculées en utilisant l'approximation harmonique. Dans ces approches se cachent de multiples difficultés à prendre en compte telles que : le nombre de molécules d'eau à considérer ; la symétrie du cluster ; la nécessité de faire un traitement cohérent pour les différentes espèces ;

ou encore, s'il faut considérer des modèles pour remplacer explicitement le solvant (voir par exemple Zeebe (2009) ; Rustad et Dixon (2009)). Une autre limite à ces approches est que l'on ne considère pas l'aspect dynamique des solutions. En particulier, l'arrangement des molécules d'eau autour de l'espèce à laquelle on s'intéresse évolue constamment dans une solution tandis que les approches récentes ne prennent en général en compte qu'une ou deux configurations, celles qui ont l'énergie la plus basse et qui donc sont les plus stables.

Récemment, Schauble (2011) a proposé d'utiliser des minéraux hydratés pour remplacer la solution. Cependant, à notre connaissance, cette approche ne peut être utilisée dans le cas de l'acide silicique car il n'existe pas de composés hydratés contenant les espèces  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  ou  $\text{H}_3\text{SiO}_4^-$ . La méthode de choix pour traiter les solutions est la dynamique moléculaire (DM). La première étude du calcul du fractionnement isotopique basé sur la dynamique moléculaire est celle de Rustad et Bylaska (2007) qui ont étudié le fractionnement isotopique du bore entre deux espèces en solution  $\text{B}(\text{OH})_3(\text{aq})$  et  $\text{B}(\text{OH})_4^-(\text{aq})$ . Plus précisément, ils ont réalisé une dynamique moléculaire des deux systèmes liquides puis ont extrait une configuration de chaque trajectoire qu'ils ont relaxé à 0 K. Ensuite, ils ont calculé les fréquences de vibration dans l'approximation harmonique en considérant que les configurations relaxées étaient des structures semblables à des cristaux. En utilisant cette méthode, la valeur du fractionnement isotopique déduite est en très bon accord avec les valeurs expérimentales.

Dans cette étude, nous avons suivi l'approche de Rustad et Bylaska (2007) mais nous avons extrait plusieurs configurations dans le but de comprendre clairement les effets de désordre configurationnel dans les solutions. On considère que les solutions sont un ensemble statistique de configurations (voir section 2.3). Par conséquent, les propriétés de fractionnement sont calculées en faisant la moyenne sur les différentes configurations extraites de la trajectoire. L'inconvénient majeur

de cette approche est son coût en terme de temps de calcul. En effet, pour que le système soit reproduit de façon réaliste, nous avons simulé des systèmes contenant une centaine d'atomes, ce qui entraîne un coût computationnel largement plus important que pour la plupart des solides. Pour apporter une solution à ce problème, Kowalski et Jahn (2011) ont proposé de ne calculer qu'une partie des propriétés de vibration, en ne considérant dans le calcul que le déplacement d'un nombre limité d'atomes (et, dans leur cas, seulement du lithium). Plus précisément, ils ont utilisé une approximation valable à haute température qui permet d'utiliser les forces locales agissant sur un atome au lieu de calculer le spectre de vibrations. Puisque cette méthode réduit de façon significative les coûts de calculs, elle permet de considérer l'aspect dynamique de la solution de façon plus réaliste puisque l'on peut étudier un plus grand nombre de configurations (seule une relaxation locale des positions est nécessaire). Dans cette étude, nous avons essayé d'utiliser une approche similaire (voir section 3.3.3.d) mais cela a donné des résultats imprécis pour nos systèmes à 300 K. À la place, nous avons analysé avec attention la relation entre les propriétés de fractionnement et la structure des liquides, pour pouvoir étudier de façon rationnelle le désordre configurationnel. Cela nous a permis de proposer une approche nouvelle pour réduire le nombre de configurations à calculer, et donc réduire les temps de calcul. Dans ce chapitre, nous présentons les résultats du calcul du  $\beta$ -facteur du quartz, qui est utilisé comme une référence. Nous expliquons les approximations que nous avons utilisées pour le calcul du  $\beta$ -facteur dans les liquides. Dans la seconde section, nous donnons les principaux résultats obtenus pour les deux systèmes H4 et H3. Premièrement, nous montrons l'étude de la structure du liquide et ensuite l'analyse des résultats obtenus pour le calcul des propriétés de fractionnement isotopique. Enfin, l'importance du désordre configurationnel est discutée et nous avons mis en évidence l'intérêt que peuvent apporter ces calculs pour des applications en géologie.

## 3.2. Paramètres des simulations

### 3.2.1. Détails des paramètres pour les liquides

Deux liquides — l'un fait de 60 molécules d'eau et une molécule de  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  et l'autre fait de 60 molécules d'eau et une molécule de  $\text{H}_3\text{SiO}_4^-$  — ont été simulés par MD *ab initio* en utilisant la méthode de Car-Parrinello (CPMD, Car et Parrinello (1985a)). Les détails des paramètres utilisés pour les calculs DFT utilisés en CPMD (cutoff en énergie, fonctionnelle d'échange corrélation, pseudopotentiels et échantillonnage de la zone de Brillouin) sont donnés plus loin. Nous sommes partis d'une configuration de 64 molécules d'eau, équilibrée en utilisant une dynamique moléculaire classique à 300 K dans une boîte cubique d'arrête 12.41Å (Lee et Tuckerman, 2006), de densité 1. Dans cette boîte, 4 molécules d'eau ont été remplacées par l'espèce H4 (resp. H3), la densité de ces deux systèmes est 1.020 (resp. 1.019). Avant de démarrer la dynamique moléculaire *ab initio*, nous avons réalisé une optimisation géométrique pour minimiser les forces agissant sur les atomes, dues au remplacement de 4 molécules d'eau par une molécule de taille moyenne. En ce qui concerne la dynamique, le pas de temps choisi est de 0.12 fs pour toutes les dynamiques CPMD. Pour le système H3, qui est chargé, nous avons utilisé une charge de fond uniforme pour assurer la neutralité du système. Pour chaque système, la procédure suivante a été utilisée : premièrement, une brève dynamique moléculaire est réalisée dans l'ensemble (N, V, E) durant 1 ps jusqu'à ce qu'une température stable soit atteinte. Ensuite, le système est doucement amené à la température de notre étude (300 K) durant 2 ps en incrémentant la température à chaque pas. Comme cela a été présenté dans le chapitre 2, les thermostats utilisés pour contrôler la température sont des thermostats de Nosé-Hoover massifs (Martyna et al., 1992). La fréquence des thermostats a été choisie à 3000  $\text{cm}^{-1}$  et leur masse fictive est de 800 a.u. Les deux liquides ont été équilibrés durant 15 ps dans

l'ensemble (N, V, T) et les données ont été collectées durant les 40 ps suivantes de la trajectoire. Toutes les 10 ps, les électrons ont été refroidis à 0 K pour atteindre la surface d'énergie de Born-Oppenheimer et assurer que les orbitales de Kohn et Sham restent proches de celles de l'état fondamental. Dans le but d'accéder à la pression dynamique des liquides, d'autres trajectoires indépendantes ont été réalisées à différents cutoffs en énergie (80, 140 et 160 Ry) et le tenseur des contraintes a été calculé. La pression dans les liquides a été calculée comme la valeur moyenne de la trace de ce tenseur. En particulier, ces résultats seront utilisés pour étudier l'erreur due à la différence de pression dans les calculs entre le liquide et le solide (voir section 3.3.3.c).

**Détails des paramètres des calculs des modes de vibration** Les  $\beta$ -facteurs ont été obtenus à partir des équations (1.32) et (1.35) en utilisant les fréquences phonon calculées par la méthode DFPT (Baroni et al., 2001). Pour les solides, ces fréquences de phonons sont calculées sur la structure cristalline relaxée à 0 K et à pression nulle. Pour les liquides, des configurations ont été extraites et les positions des atomes ont été relaxées à 0 K puis les phonons ont été calculés sur ces structures dite "structures inhérentes" (*Inherent Structures*, IS).

Nous avons utilisé l'approximation GGA (*generalized-gradient approximation*) et la fonctionnelle d'échange-corrélation de Becke, Lee et Par (BLYP, Becke, 1988; Lee et al., 1988). La fonctionnelle BLYP est connue pour donner une bonne description de l'eau liquide (structure et dynamique, Sprik et al. (1996); Lin et al. (2012)). Comme cela est montré par ces auteurs, la fonctionnelle PBE donne un moins bon accord avec les mesures expérimentales de la structure de l'eau liquide. Pour les fréquences de vibration, Silvestrelli et al. (1997) et Lee et Tuckerman (2007) ont montré la capacité de la fonctionnelle BLYP à reproduire de façon correcte le spectre infrarouge de l'eau. Cependant, pour l'étude des silicates, par exem-

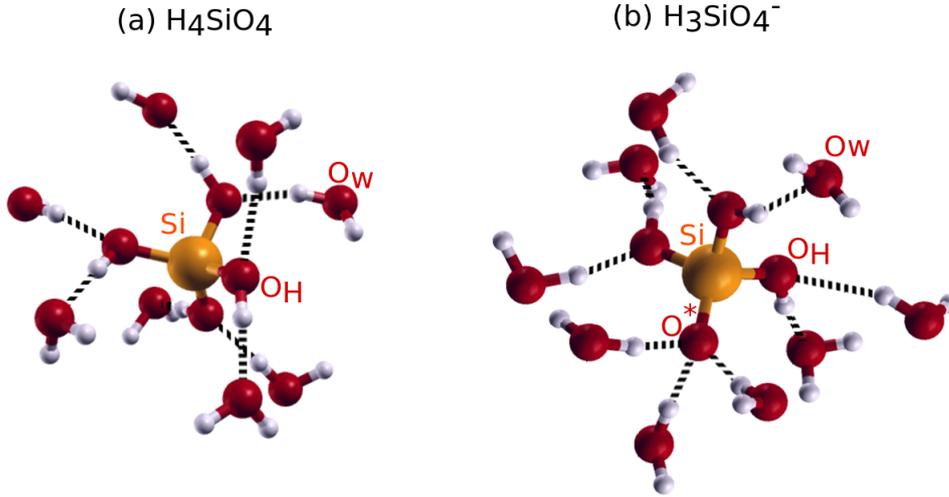
ple les silicates hydratés (Méheut et al., 2007), les liquides silicatés (Pöhlmann et al., 2004), ou même pour les espèces du silicium dissoutes (Spiekermann et al., 2012a,b), la fonctionnelle PBE est souvent préférée. Comme cela est discuté dans les sections 3.3.2 (Table 3.4) et 3.3.3.b, la BLYP suréstime les distances Si-O davantage que la PBE par rapport aux valeurs expérimentales. Néanmoins, le spectre de vibrations harmoniques (Figure 3.15) et les propriétés de fractionnement calculées pour des solides avec les fonctionnelles BLYP et PBE sont en très bon accord (Figure 3.16). Afin d'étudier le lien entre la structure des liquides et les propriétés de fractionnement, la fonctionnelle BLYP a été préférée à la PBE pour cette étude. Les électrons de coeur sont décrits par des pseudopotentiels de type *norm conserving* (Troullier et Martins, 1991) selon l'équation de Kleinman-Bylander (Kleinman et Bylander, 1982). Les détails de simulation pour le quartz et la kaolinite sont ceux utilisés par Méheut et al. (2007). Pour les liquides, les fonctions d'ondes électroniques sont projetées sur une base d'ondes planes en utilisant une énergie de cutoff de 80 Ry, et le cutoff pour la densité de charge est de  $4E_{\text{cut}}$ . Notons que seul le point  $\Gamma$  est utilisé pour l'échantillonnage de la zone de Brillouin, la dispersion est donc négligée.

### 3.3. Résultats

Dans ce papier, les  $\beta$ -facteurs de l' $\alpha$ -quartz,  $\beta^{30}\text{Si}_Q$ , est calculé. Ce résultat sera ensuite utilisé comme une référence dans le sens où les propriétés de fractionnement seront discutées en terme de  $\alpha(\text{liquide, quartz})$ . Les propriétés de fractionnement de la kaolinite ont également été calculées pour permettre une comparaison directe entre les facteurs de fractionnement calculés avec la fonctionnelle BLYP et ceux calculés avec la fonctionnelle PBE (voir section 3.3.3.c), qui sont validés par rapport aux données naturelles (Méheut et al., 2009; Méheut et Schauble, 2014). Ensuite, nous avons testé l'application de l'équation (1.35) au cas de H4 et H3 en solution.

#### 3.3.1. Propriétés structurales et dynamiques des liquides

Dans les deux liquides, les espèces H4 et H3 ne se disloquent pas durant toute la dynamique moléculaire *ab initio*. Le processus de diffusion prend place au travers de la formation et de la séparation des liaisons hydrogène. Pour cela, les molécules H4 ou H3 peuvent échanger un proton avec les molécules d'eau du liquide. Dans le cas de l'espèce H3, un des atomes d'oxygène n'ayant pas de liaison covalente avec un hydrogène, on remarque que cette liaison est remplacée par 3 liaisons hydrogène avec 3 molécules d'eau de la première couche de solvation. Dans la figure 3.11, un exemple de structures pour H4 et H3 autour de l'atome Si est montrée. Par la suite, on notera  $\text{O}^*$  l'atome d'oxygène de H3 qui ne forme pas de liaison covalente avec un atome d'hydrogène. Les atomes d'oxygène qui appartiennent aux molécules H4 et H3 et faisant une liaison covalente avec un atome d'hydrogène seront notés  $\text{O}_H$ . Enfin, les atomes d'oxygène appartenant aux molécules d'eau seront notés  $\text{O}_w$ .



**Figure 3.11.:** Première couche de solvatation de l'espèce H4 (a) et de l'espèce H3 (b) durant la trajectoire MD *ab initio* à 300 K.

### 3.3.1.a. Fonctions de distribution radiale

Les fonctions de distribution radiale (*Radial Distribution Functions*, RDF) ont été calculées sur les 40 dernières ps de la trajectoire. La distribution peut être moyennée sur tous les atomes d'un même type :

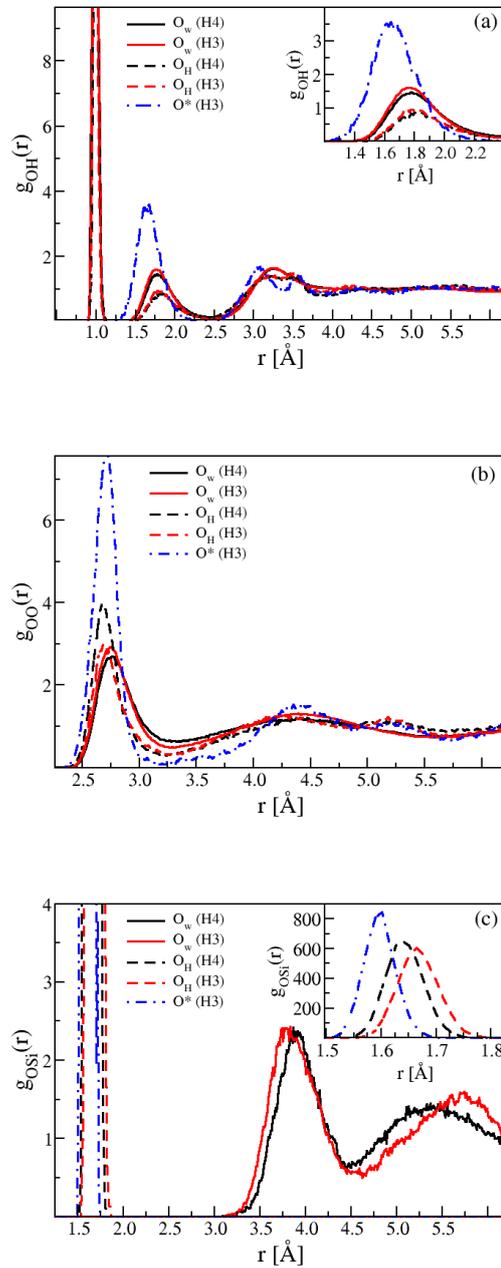
$$g_{ij}(r) = \frac{dn_{ij}(r)}{4\pi r^2 dr \rho_i} \quad (3.147)$$

où  $dn_{ij}$  est le nombre d'atomes  $j$  à une distance comprise entre  $r$  et  $r + dr$  de l'atome  $i$ ,  $\rho_i = N_i/V$ ,  $V$  est le volume et  $N_i$  est le nombre d'atomes de type  $i$ . La fonction de distribution radiale donne une mesure des corrélations spatiales entre les atomes du liquide.

Dans la figure 3.12, les RDFs entre les différentes paires d'atomes présentes dans le liquide sont montrées. Dans le but d'analyser en détails la structure et la corrélation dans les deux liquides, nous avons distingué les paires relatives aux atomes d'oxygène dans les molécules d'eau ( $\text{O}_w$ ) et les atomes d'oxygène dans H4

et H3, notés  $O_H$  quand il y a une liaison covalente avec un atome d'H, ou  $O^*$  sinon. Notons que, à cause de la normalisation utilisée dans l'équation 3.147, l'amplitude des pics peut être très différente pour des RDF impliquant un seul atome (par exemple Si et  $O^*$ ) ou un large nombre d'atomes (par exemple  $O_w$  et H dans les molécules d'eau).

Les courbes  $g_{OH}$  (Fig.3.12(a)) montrent la relation entre les atomes d'oxygène et d'hydrogène dans le système liquide. Comme cela peut être observé dans l'eau liquide à 300 K (Soper, 2000), la RDF  $O_w$ -H pour les atomes d'oxygène dans les molécules d'eau (lignes pleines) présente un premier pic autour de 1 Å correspondant à la longueur de la liaison covalente dans les molécules d'eau. Le second pic, autour de 1.7 Å, correspond aux liaisons hydrogène entre les molécules d'eau voisines (Hura et al., 2003). On peut noter que pour les deux systèmes, les RDFs  $O_w$ -H sont superposées en ce qui concerne les molécules d'eau (lignes noires et rouges). Pour l'atome d'oxygène lié au silicium ( $O_H$ , lignes noire et rouge en tirets), on observe presque le même comportement général : un premier pic autour de 1 Å et un second autour de 1.7 Å. Le premier pic correspond aux liaisons covalentes dans les espèces H4 et H3 et le second pic indique que les atomes d'oxygène  $O_H$  sont liés à des molécules d'eau par des liaisons hydrogène. Ce second pic, cependant, est légèrement décalé vers les plus grandes distances par rapport à celui des atomes des molécules d'eau, cela indique que les liaisons hydrogène sont légèrement plus longues dans ce cas (voir encart). À nouveau, il n'y a pas de différences majeures entre les deux systèmes liquides étudiés H4 et H3. Il est intéressant de noter que les courbes en noir diffèrent de la courbe en rouge de façon significative après le second minimum (à environ 2.5 Å). Les RDFs impliquant un atome  $O_H$  montrent un double pic situé à  $\sim 3.1$  Å et  $\sim 3.5$  Å alors qu'il est absent dans les RDFs des  $O_w$ . Cette séparation entre les deux pics peut être attribuée à la corrélation entre les atomes  $O_H$  et les atomes d'hydrogène des molécules d'eau de la seconde et



**Figure 3.12.:** Fonction de distribution radiale pour (a)O-H, (b)O-O et (c)O-Si dans les syst\u00e8mes H4 (lignes noires) et H3 (lignes rouges).

troisième couche de solvatation. Enfin, la RDF entre les atomes  $O^*$  et les atomes d'hydrogène dans le système H3 (ligne en pointillés bleue) présente un premier pic à une distance légèrement inférieure à celle observée typiquement dans l'eau liquide, et on observe un second pic situé au même endroit que le troisième pic observé dans la RDF de  $O_H$ -H. Le premier pic correspond aux molécules d'eau qui forment une liaison hydrogène plus courte à cause de la charge sur  $O^*$ .

La courbe  $g_{OO}$  (Fig.3.12(b)) présente la corrélation entre les différents atomes d'oxygène et le reste des atomes des deux systèmes liquides. En lignes pleines, on observe la corrélation entre les atomes d'oxygène des molécules d'eau. Le premier pic à 2.73 Å et le second à 3.4 Å sont très proche de ce qui est observé pour de l'eau liquide pure en utilisant des simulations *ab initio* avec la fonctionnelle PBE mais aussi sur des analyses des spectres de rayons-X et de diffusion de neutrons (Hura et al., 2003; Soper, 2000). Les positions et les intensités des pics sont les mêmes pour les deux liquides. Les courbes en tirets montrent la corrélation entre les atomes  $O_H$  et les autres O pour les deux systèmes : elles sont très proches de celles obtenues pour les RDFs O-O des molécules d'eau, sauf que l'intensité des pics est différente. Cela peut être expliquée de façon simple par la normalisation utilisée dans l'équation 3.147. Néanmoins, il est possible d'observer un décalage très faible des premiers pics vers les plus courtes distances dans la RDFs de  $O_H$ -O par rapport à celle des  $O_w$ -O. Puisque les distances  $O_H$ -H sont plus longues dans nos calculs que celles de  $O_w$ -H dans l'eau liquide, ce décalage peut être expliqué par le fait que l'angle  $O_H$ -H- $O_w$  est plus petit que l'angle  $O_w$ -H- $O_w$ . À longues distances, on observe également une troisième couche de solvatation autour des atomes  $O_H$  à  $\sim 5.25$  Å qui n'est pas observée dans l'eau liquide. Cela indique l'effet de la présence de la molécule H4 ou H3 qui implique une modification de la structure du liquide. La RDF entre  $O^*$  et les autres atomes du système (ligne bleue en pointillés) est très proche de celle des atomes  $O_H$ -O. On observe à nouveau le

troisième pic autour de 5.25 Å.

La courbe  $g_{\text{SiO}}$  (Fig.3.12(c)) entre le silicium et les atomes  $\text{O}_H$  (lignes rouges) présente un pic autour de 1.65 Å qui correspond à la liaison covalente Si-O dans H4 et H3. Dans H3, le maximum de ce pic (1.665 Å) est décalé d'environ 0.025 Å vers les plus longues distances par rapport à celui dans H4 (1.652 Å). Cependant, la dispersion des distances des liaisons Si- $\text{O}_H$  est plus faibles dans H3 ( $\sigma=0.065\text{Å}$ ) que dans H4 ( $\sigma=0.081\text{Å}$ ) (voir encart). Cela suppose que le tétraèdre  $\text{SiO}_4$  est plus contraint dans la molécule H3 que dans la molécule H4 à cause de la présence de la charge négative sur  $\text{O}^*$ . La RDF entre l'atome Si et l'atome  $\text{O}^*$  (lignes bleues en pointillés) montre un pic à 1.60 Å, ce qui est très inférieur à celui des autres liaisons Si- $\text{O}_H$  dans le système. Cela confirme l'effet de distorsion due à la présence d'une charge sur  $\text{O}^*$ .

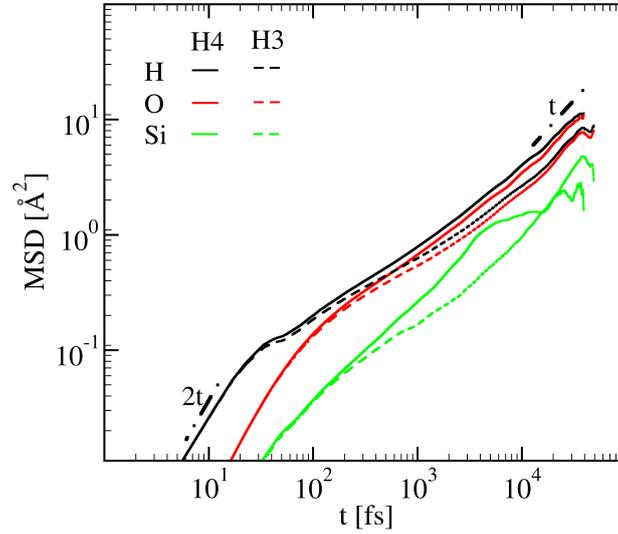
### 3.3.1.b. Déplacement carré moyen

Le déplacement carré moyen (*Mean Squared Displacement, MSD*) correspond à la valeur moyenne du carré des déplacements entre l'instant  $t$  et l'instant initial de la trajectoire :

$$\langle R^2(t) \rangle = \frac{1}{N} \sum_{I=1}^N \langle (R_I(t) - R_I(0))^2 \rangle_t \quad (3.148)$$

où  $R_I$  est la position d'un atome I, N est le nombre d'atomes d'un même type,  $\langle \dots \rangle_t$  désigne une moyenne sur les intervalles de temps. Notons qu'en pratique, il est également nécessaire de soustraire le mouvement du centre de masse du système global.

Le MSD nous renseigne sur le caractère diffusif des atomes dans le système. Par exemple, si le système est un solide, alors le MSD va rapidement atteindre une valeur de saturation correspondant à la distance maximale de vibration des atomes. Dans les liquides, on peut observer typiquement trois régimes. Au début de la



**Figure 3.13.:** Déplacement carré moyen (MSD) des atomes H, O (des molécules d'eau) et Si dans H4 et H3. Les pentes 1:1 et 2:1 sont représentées pour guider les yeux.

trajectoire, l'atome est dans un régime dit balistique, c'est-à-dire que le MSD est proportionnel à  $t^2$ . Cela est dû au fait que l'atome se déplace comme si il était insensible à la présence des atomes voisins. Dans un second temps, la présence des atomes voisins limite la diffusion de l'atome que l'on considère. Ce régime est dit de "cage" car l'atome est confiné, le MSD croît faiblement. Si l'énergie thermique est suffisante, alors l'atome peut s'échapper de sa "cage" et atteindre un régime dit "diffusif". Dans ce régime, le mouvement de l'atome est proportionnel à  $t$ . On peut calculer le coefficient de diffusion selon la loi de diffusion d'Einstein :

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6t} \langle R^2(t) \rangle \quad (3.149)$$

Dans cette étude nous avons utilisé des thermostats afin d'optimiser l'échantillonnage et de contrôler la température. Comme nous l'avons mentionné précédemment (sec. 2.3.1) l'utilisation de thermostats modifie les propriétés dynamiques du système,

par conséquent nous ne pouvons pas extraire le coefficient de diffusion à partir de ces MSD. Néanmoins, il est possible d'observer les différents régimes atteints par les atomes du système au cours du temps.

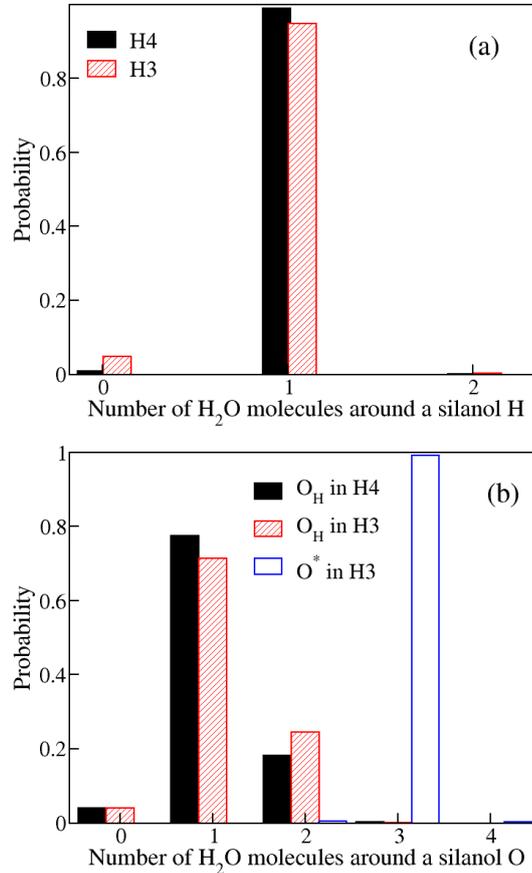
Dans la figure 3.13, les courbes correspondant aux atomes O et H ne concernent que les atomes des molécules d'eau. Dans les deux systèmes, si l'on compare la forme globale des courbes en noir et en rouge, on remarque que les atomes d'hydrogène diffusent mieux que ceux d'oxygène. Ceci est dû au fait que la masse de l'atome d'hydrogène est plus faible que celle de l'atome d'oxygène. Pour ces deux type d'atome, le régime balistique se termine dans les 100 premières fs. Sur la courbe des atomes d'hydrogène (en rouge), l'inflexion de la courbe correspondant au régime de cage est bien visible. En fin de trajectoire, on observe que le régime diffusif est bien atteint.

En comparaison, les atomes de silicium diffusent plus lentement. En particulier, le régime balistique dure jusqu'à environ 10 ps. Ceci est dû au fait que l'atome de silicium est présent uniquement au sein des espèces H4 et H3 qui sont de taille plus importante que les molécules d'eau. En toute fin de trajectoire, c'est-à-dire au bout de 30 ps, on observe que le régime diffusif est atteint pour les atomes de silicium. Dans cette étude, nous avons décidé d'interrompre les trajectoires au bout de 40 ps afin que tous les atomes du système aient pu atteindre un régime diffusif. L'objectif souhaité était de pouvoir observer des configurations très différentes. Notons que pour cela, il n'est pas nécessaire que le mouvement de H4 et H3 soit diffusif. Il suffit que les molécules alentours diffusent.

### **3.3.1.c. Couches de solvation**

La première couche de molécules d'eau autour de H4 et H3 a été analysée pour comprendre l'effet potentiel d'une modification de la structure du liquide sur la

forme du tétraèdre  $\text{SiO}_4$ . Nous discuterons dans la section 3.4.1.c de l'importance de cet effet pour les propriétés de fractionnement isotopique. Pour une structure



**Figure 3.14.:** Probabilité de présence de molécules d'eau formant une liaison hydrogène autour de l'atome H d'un silanol (a) ou de l'atome O d'un silanol (b) le long de la trajectoire à 300 K.

inhérente donnée (*Inherent Structure, IS*), le nombre de liaisons hydrogène pour un atome O (resp. H) d'un silanol ou un atome H d'un silanol (resp. O) correspond au nombre de molécules d'eau situées dans la première couche de solvation. Seuls les atomes H d'une molécule d'eau (resp. O) situés dans une sphère dont le rayon est donné par les RDFs de O-H (voir figure 3.12(a)) sont utilisés pour compter le nombre de liaisons hydrogène. Pour les deux systèmes, ces rayons de coupure ont été choisis égaux à 2.45 Å. La figure 3.14 montre la probabilité d'observer un

certain nombre de liaisons hydrogène sur un atome H d'un silanol (a) et un atome O d'un silanol ( $O_H$  ou  $O^*$ ) (b) de H4 ou H3.

Premièrement, on peut noter que, dans la plupart des configurations de H4 et H3, l'atome H du silanol a le même environnement, c'est-à-dire qu'il y a une seule molécule d'eau dans le voisinage (Figure 3.14(a)). D'autre part, l'influence de la charge sur  $O^*$  est mise en évidence par l'environnement très stable puisque dans 99% des configurations, il y a trois molécules d'eau autour de  $O^*$  (Figure 3.14(b), barres vides bleues). Par conséquent, les différences entre les différentes configurations sont principalement observées autour des atomes  $O_H$ . Pour H4 (Figure 3.14(b), barres noires) ou H3 (Figure 3.14(b), barres rouges),  $\sim 77\%$  des atomes  $O_H$  de H4 (et  $\sim 71\%$  des atomes  $O_H$  de H3) forment une seule liaison hydrogène,  $\sim 18\%$  des atomes  $O_H$  de H4 (et  $\sim 24\%$  des atomes  $O_H$  de H3) en forment deux et un petit nombre ( $\sim 3\%$ ) n'en forme pas.

### 3.3.2. Propriétés structurales et vibrationnelles du quartz et de la kaolinite

Pour le quartz et la kaolinite, les positions des atomes et les paramètres de maille sont relaxés à pression nulle jusqu'à ce que les forces résiduelles soient inférieures à  $10^{-3}$  Ry/Å. Les propriétés structurales du quartz et de la kaolinite sont présentées dans le tableau 3.4 et comparées aux calculs précédents basés sur d'autres fonctionnelles (Méheut et al., 2007). Avec la fonctionnelle BLYP, les paramètres de maille du quartz et de la kaolinite sont surestimés d'environ  $+2.5\%$  à  $+3\%$  dans nos calculs par rapport aux mesures expérimentales. Cette valeur est légèrement supérieure (de  $\sim +1\%$ ) en comparaison de ce qui avait été trouvé en utilisant la fonctionnelle PBE (Méheut et al., 2007).

Les propriétés vibrationnelles calculées pour le quartz sont comparées à l'expérience

**Table 3.4.:** Propriétés structurales du quartz et de la kaolinite calculées avec la fonctionnelle BLYP et comparées aux calculs avec les fonctionnelles PBE et LDA et aux données expérimentales.  $\bar{d}_{\text{SiO}}$  désigne la valeur moyenne de la distance Si-O dans le tétraèdre.

	BLYP	PBE <sup>[1]</sup>	LDA <sup>[1]</sup>	EXP <sup>[3]</sup>	error BLYP/EXP
Quartz					
a [Å]	5.092	5.031	4.866	4.912	3.5%
c [Å]	5.590	5.518	5.352	5.404	4.5%
$\bar{d}_{\text{SiO}}$	1.632	1.629	1.614	1.608	1.5%
Kaolinite					
a [Å]	5.269	5.226	-	5.154	2.2%
b [Å]	9.144	5.244	-	8.942	2.3%
c [Å]	7.660	7.509	-	7.391	3.5%
$\bar{d}_{\text{SiO}}$	1.646	1.633	-	1.615	2.0%

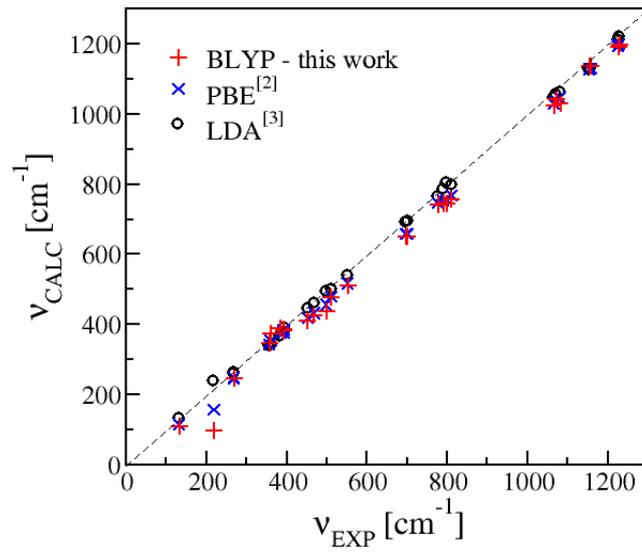
<sup>1</sup> Méheut et al. (2007)

<sup>3</sup> Will et al. (1988) pour le quartz, Bish (1993) pour la kaolinite

et aux calculs utilisant d'autres fonctionnelles dans la figure 3.15. Contrairement à ce que l'on observe avec les propriétés structurales (tableau 3.4), les fonctionnelles PBE et BLYP donnent des résultats similaires en ce qui concerne le calcul des fréquences de vibration, c'est-à-dire qu'elles sous-estiment chacune les fréquences expérimentales (respectivement de -4.7% et de -4.4%).

### 3.3.3. Incertitudes et $\beta$ -facteurs

Dans cette section, nous présentons les propriétés de fractionnement isotopique de l' $\alpha$ -quartz et de la kaolinite, deux cristaux, et nous discutons de la généralisation de l'équation 1.35 aux liquides. Par la suite, nous faisons l'application au cas de H4 et H3 en solution. Enfin, les sources d'incertitudes potentielles dans ces calculs seront analysées consciencieusement.



**Figure 3.15.:** Fréquences calculées pour le quartz  $\nu_{\text{CALC}}$  et comparées aux valeurs expérimentales  $\nu_{\text{EXP}}$ . BLYP fait référence à ce travail, [2]: Méheut et al. (2007), [3]: Gonze et al. (1992). Les fréquences expérimentales (Zakharova et al., 1974; Gervais et Piriou (1975)) sont extrapolées comme détaillé dans Gonze et al. (1992). La régression linéaire donne  $\nu_{\text{EXP}} \sim 1.047/1.044/1.020 \times \nu_{\text{CALC}}$  respectivement pour les fonctionnelles PBE / BLYP / LDA. La ligne en pointillés indique la corrélation 1:1.

### 3.3.3.a. Tests statistiques et valeur p

Dans la suite, nous allons utiliser plusieurs tests statistiques afin de tester les corrélations que nous présenterons. Nous utiliserons le test de Chow, qui permet de tester si la régression linéaire calculée pour deux sets de données différents peut être remplacée par une régression linéaire unique. Afin de comparer des données calculées avec la fonctionnelle PBE et les données de notre travail obtenues avec la fonctionnelle BLYP, nous utiliserons le test ANCOVA, qui permet de vérifier que deux régression, ayant une ordonnée à l'origine différente, ont une pente similaire. Enfin, nous exploiterons le test de Wilcoxon, qui sert à vérifier que la distribution (espérance) de deux échantillons est bien différente.

Dans chacun de ces tests, une hypothèse est émise ainsi que son hypothèse contraire (appelée hypothèse nulle). Par convention, on définit la valeur p (*p-value* en anglais) comme la probabilité pour que le test soit un "faux positif", c'est-à-dire le risque de se tromper lorsque l'on rejette l'hypothèse nulle. La valeur de p traduit donc la confiance que l'on peut accorder au test réalisé, plus elle est faible (typiquement inférieure à 0.05), plus le test est fiable.

### 3.3.3.b. $\beta$ -facteurs

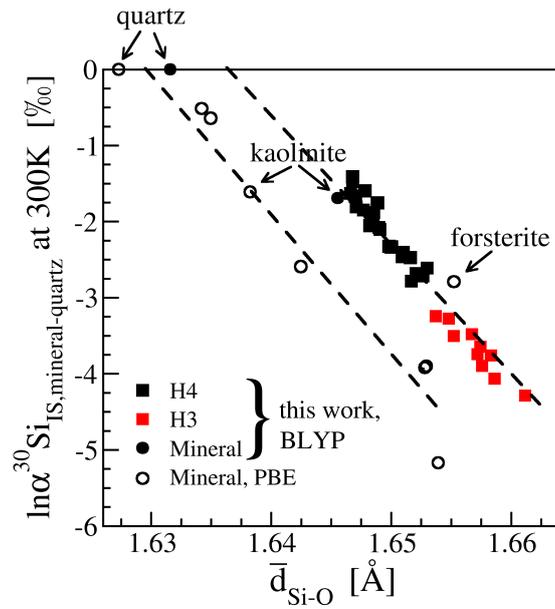
Les résultats sont discutés en terme des  $\beta$ -facteurs logarithmiques ( $\ln \beta$ ) et de facteurs de fractionnement  $\alpha$  logarithmiques ( $\ln \alpha$ ) en parties par milliers (‰). Pour le quartz et la kaolinite, les  $\beta$ -facteurs ont été calculés tous les  $0.5 \times 10^6 / T^2$  (en  $K^{-2}$ ), et à 300 K. Pour les structures inhérentes du liquide (32 au total), les  $\beta$ -facteurs ont été calculés à 373 K, 300 K et 273 K. À 300 K, le  $\beta$ -facteurs du silicium s'étend de 67.2 ‰, pour le quartz, à 62.9 ‰, pour une structure inhérente de H3. À cause de leur variation par rapport à la valeur moyenne, nous avons choisi de discuter ces  $\beta$ -facteurs par rapport au quartz pour pouvoir les comparer. De

plus, Méheut et Schauble (2014) ont montré qu'il existait une corrélation entre les propriétés de fractionnement dans les silicates (solides) et la longueur moyenne de la liaison Si-O,  $\bar{d}_{\text{SiO}}$ . Pour cette raison, toutes les propriétés de fractionnement des minéraux, et également des IS, calculées à 300 K, sont représentées dans la figure 3.16 comme une fonction de la distance moyenne Si-O (voir également fig. 3.18 pour les IS). Les propriétés de fractionnement isotopique calculées sur les minéraux avec la fonctionnelle PBE (Méheut et Schauble, 2014) sont aussi représentées dans la figure 3.16, pour pouvoir les comparer aux calculs effectués dans ce travail avec la fonctionnelle BLYP.

Pour H4, nous avons abordé le problème en choisissant 12 IS le long de la trajectoire de façon totalement arbitraire. Suite à cette prospection, nous avons sélectionné 10 IS de façon périodique, de façon à nous assurer que l'échantillonnage est fait de façon aléatoire. Ces 10 IS seront utilisées pour calculer les propriétés de fractionnement du liquide et quand nous comparerons les résultats entre H4 et H3. Les 12 IS additionnelles sont utilisées pour obtenir une meilleure statistique pour la loi de régression sur H4, et pour discuter des différentes manières de choisir les IS en fonction de leur proximité par rapport à la distance moyenne Si-O (voir section 3.4.1.b). Comme pour les minéraux calculés dans Méheut et Schauble (2014), les IS des liquides H4 et H3 présentent une corrélation entre leurs propriétés de fractionnement isotopique et leur distance moyenne  $\bar{d}_{\text{SiO}}$ . Si on considère les deux liquides séparément, ces relations linéaires sont calculées comme :

$$\ln \alpha^{30}\text{Si}_{\text{IS-quartz}} = -199 * (\bar{d}_{\text{SiO}} - 1.6390), (R^2 = 0.91, p = 9.8 * 10^{-12}, n = 22), \quad (3.150)$$

pour H4,



**Figure 3.16.:** Facteurs de fractionnement calculés entre les IS extraites des deux liquides et le quartz, et entre des minéraux et le quartz, en fonction de la valeur moyenne de la distance Si-O,  $\bar{d}_{\text{Si-O}}$ . Les symboles pleins correspondent à ce travail (BLYP), les triangles rouges représentent les IS extraites du liquide H3, les carrés noirs montrent les IS extraites du liquide H4, les cercles représentent les minéraux (quartz et kaolinite). Les cercles vides correspondent aux calculs sur les minéraux de Méheut et Schauble (2014) réalisés avec la fonctionnelle PBE. Les lignes en pointillés schématisent les régressions linéaires : pour la fonctionnelle PBE, tous les minéraux sauf la fosterite ont été utilisés pour la régression, ce qui donne  $\ln \alpha^{30\text{Si}}_{\text{mineral-quartz}}^{\text{PBE}} = -183 * (\bar{d}_{\text{Si-O}} - 1.6296)$  ( $R^2=0.98$ ,  $p= 3*10^{-5}$ ,  $n=7$ ) ; tandis que pour la fonctionnelle BLYP, toutes les IS et les minéraux sont considérés, ce qui donne :  $\ln \alpha^{30\text{Si}}_{\text{IS,mineral-quartz}}^{\text{BLYP}} = -169 * (\bar{d}_{\text{Si-O}} - 1.6363)$  ( $R^2=0.94$ ,  $p < 2.2 * 10^{-16}$ ,  $n=34$ ).

$$\ln \alpha^{30}\text{Si}_{\text{IS-quartz}} = -148 * (\bar{d}_{\text{SiO}} - 1.6321), (R^2 = 0.89, p = 4 * 10^{-5}, n = 10), \quad (3.151)$$

pour H3, et

$$\ln \alpha^{30}\text{Si}_{\text{IS-quartz}} = -195 * (\bar{d}_{\text{SiO}} - 1.6383), (R^2 = 0.98, p = 3 * 10^{-16}, n = 20), \quad (3.152)$$

lorsque H4 et H3 sont considérés ensemble,  $R^2$  est le coefficient de corrélation,  $p$  est la probabilité associée à la confiance sur l'estimation de la régression linéaire et  $n$  est le nombre de IS considérées. Pour cette corrélation, nous avons uniquement utilisé les IS choisies périodiquement, par conséquent, le poids statistique est le même pour les deux espèces.

Le test de Chow (Chow, 1960) indique que les régressions linéaires (3.150) et (3.151) sont significativement équivalentes ( $p=0.052$ ). Par conséquent, on peut considérer une seule régression pour les deux systèmes (3.152). Nous allons discuter comment utiliser cette corrélation linéaire pour réduire le coût, en terme de temps de calcul, nécessaire pour estimer le fractionnement isotopique dans les liquides, dans la section 3.4.1.

Nos calculs réalisés avec la fonctionnelle BLYP sur le quartz et la kaolinite suivent également, de façon acceptable, la loi de régression que l'on observe sur les IS (see Figure 3.16). Pour comparer les fonctionnelles BLYP et PBE, nous avons calculé la régression linéaire en incluant tous nos calculs avec la fonctionnelle BLYP (minéraux et IS ont été considérés de façon semblable, voir la légende de la figure 3.16). Le test ANCOVA indique que les droites de régression pour les fonctionnelles BLYP et PBE sont significativement équivalentes avec  $p=0.34$ . De plus,

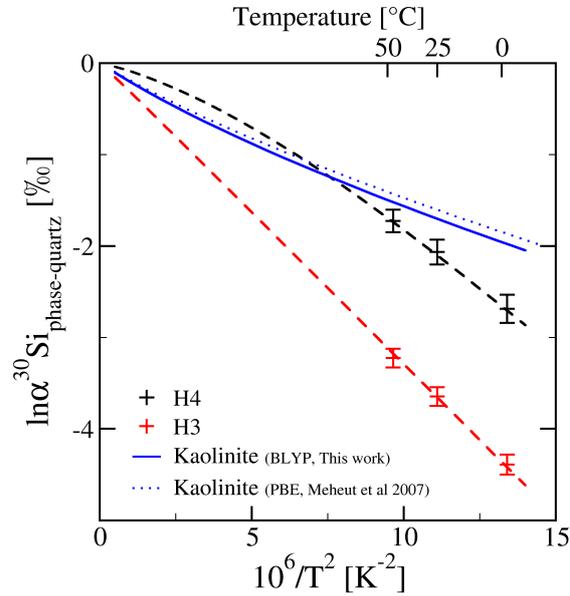
le facteur de fractionnement calculé pour le système kaolinite-quartz donne une valeur similaire à 300 K, c'est-à-dire -1.61 ‰ avec la fonctionnelle BLYP et -1.69 ‰ avec la fonctionnelle PBE (voir aussi figure 3.17). La régression linéaire obtenue avec la fonctionnelle BLYP apparaît par conséquent comme une translation horizontale de celle obtenue avec la fonctionnelle PBE, en allant vers les plus longues distances Si-O. Cela est en accord avec ce que nous avons discuté dans la section 3.3.2 et avec les résultats du tableau 3.4.

La dispersion autour de la valeur moyenne des valeurs de  $\ln \alpha^{30}\text{Si}_{\text{liquid-quartz}}$  est assez importante pour les deux systèmes H4 et H3 : les valeurs s'étendent de -1.88 à -2.61 ‰ pour H4 avec une erreur quadratique moyenne de  $\sigma_{\alpha}=0.42\%$  et de -2.65 à -4.16 ‰ pour H3 avec une erreur quadratique moyenne de  $\sigma_{\alpha}=0.36\%$ .

En faisant la moyenne sur les 10 valeurs  $\ln \alpha^{30}\text{Si}_{\text{IS-quartz}}$  obtenues à partir des 10 IS prises de façon périodique le long de la trajectoire, on obtient la valeur moyenne des facteurs de fractionnement qui sont  $-2.09 \pm 0.13\%$  et  $-3.69 \pm 0.10\%$  pour H4 et H3, respectivement. En combinant ces deux valeurs moyennes, on estime une valeur moyenne du facteur de fractionnement entre les deux espèces en solution  $\ln \alpha^{30}\text{Si}_{\text{H3-H4}}$  de  $-1.60 \pm 0.17\%$ . Ce résultat signifie que H4 est enrichi en isotopes lourds  $^{30}\text{Si}$ .

La dépendance en température de ces propriétés de fractionnement isotopique est présentée plus en détails dans la figure 3.17 et une loi polynomiale en  $1/T$  est proposée pour reproduire la tendance de l'évolution (tableau 3.5). Ici, les propriétés des liquides ont été moyennées sur les 10 IS et la barre d'erreur est donnée par l'erreur standard (voir aussi section 3.4.1.a).

On peut noter que, pour les propriétés de fractionnement des IS, seule la valeur calculée à 300 K est cohérente avec la simulation en dynamique moléculaire.



**Figure 3.17.:** Propriétés de fractionnement entre H4 (en noir), H3 (en rouge) et le quartz à 273 K, 300 K et 333 K moyennées sur 10 IS pour chaque liquide. Les lignes en pointillés : corrélations provenant du tableau 3.5, extrapolée à haute température. Les lignes bleues représentent les propriétés de fractionnement entre la kaolinite et le quartz avec les fonctionnelles BLYP et PBE. Les paramètres de la modélisation sont reportées dans le tableau 3.5.

phase	T(°C)	a	b
kaolinite	0-1141	-21.90	20.0
H <sub>4</sub>	0-50	-4.70	-42.3
H <sub>3</sub>	0-50	-32.07	-2.6

**Table 3.5.:** Modélisation de  $1000 \ln \alpha^{30}\text{Si}_{\text{phase-quartz}}$  basée sur le polynôme  $ax^2+bx^3$ , avec  $x=10^2/T$ .

En principe, une trajectoire différente aurait dû être réalisée à 373 K et 273 K également. Par conséquent, les propriétés de fractionnement impliquant des liquides, calculées à ces deux dernières températures, sont à considérer uniquement pour discuter les résultats de façon qualitative.

### 3.3.3.c. Incertitudes

La précision des calculs du  $\beta$ -facteur peut être altérée par trois causes différentes : les erreurs numériques sur le calcul des fréquences harmoniques, l'incohérence entre les pressions pour les différentes phases (solides ou liquides dans notre étude) et le fait que l'on néglige l'anharmonicité.

Les erreurs numériques peuvent apparaître à cause du choix des paramètres en DFT tels que le cutoff en énergie choisi, l'échantillonnage de la zone de Brillouin pour le calcul de la densité d'états (points  $k$ ) ou pour le calcul des propriétés de vibrations (points  $q$ ). Pour le quartz et la kaolinite, ces paramètres ont déjà été optimisés avec la fonctionnelle PBE par Méheut et al. (2007) (voir 3.3.2). Pour les IS, l'effet de ces paramètres sur la valeur du  $\beta$ -facteur du silicium a été testé et les résultats sont présentés dans le tableau 3.6. En particulier, ce tableau montre que l'approximation du point  $\Gamma$  conduit à une légère surestimation (d'environ 0.1‰) du  $\beta$ -facteur des IS.

Plus précisément, comme pour la fonctionnelle PBE, l'utilisation de la fonctionnelle BLYP est une approximation qui conduit à des erreurs systématiques sur le calcul des fréquences de vibrations harmoniques. Finley et Stephens (1995) ont testé cette fonctionnelle sur un grand nombre de molécules, tous les résultats tendent à conclure que la fonctionnelle BLYP sous-estime les fréquences harmoniques, avec une erreur relative allant de  $-11\%$  à  $+2\%$  et avec une erreur moyenne relative de  $-3.3\%$ . Dans le cas du quartz, la fonctionnelle BLYP sous-estime typiquement

q points	$E_{\text{cut}}(\text{Relax})$ [Ry]	$E_{\text{cut}}(\text{Phonons})$ [Ry]	$\beta$ -factor [%]
2*2*2	120	120	64.995
1*1*1	120	120	64.985
$\Gamma$	120	120	65.092
$\Gamma$	80	120	65.095
$\Gamma$	80	80	65.088

**Table 3.6.:** Liste des  $\beta^{30}\text{Si}_{\text{H}_4}$ -facteurs obtenus pour différentes grilles de points q (2\*2\*2, 1\*1\*1 et à  $\Gamma$ ) ou pour différentes énergies de cutoff pour la relaxation des positions atomiques (Relax) et pour le calcul des propriétés vibrationnelles (Phonons) : 80 Ry et 120 Ry.

les fréquences harmoniques de -5%, ce qui est très proche de ce que l'on obtient avec la fonctionne PBE (voir section 3.3.2). Nous supposons que les fréquences de vibration des IS sont également sous-estimées d'environ -5%, ce qui, comme cela a déjà été discuté dans Méheut et al. (2009), mène à sous-estimer la valeur du facteur du  $\beta$ -facteur de  $\sim$  -5% à basse température. Pour le facteur de fractionnement, Méheut et al. (2009) ont émis l'hypothèse que si l'erreur commise sur les fréquences de vibration est uniforme, le calcul du facteur de fractionnement entre deux phases mène à une compensation, de façon partielle, des erreurs. Par conséquent, l'erreur sur le facteur de fractionnement  $\alpha$  devrait être de l'ordre de celle pour le  $\beta$ -facteur et donc de l'ordre de celle pour les fréquences de vibration, c'est-à-dire environ -5%. Dans le cadre de cette étude, la comparaison entre nos valeurs de fractionnement calculées pour l'équilibre quartz-kaolinite avec les valeurs calculées par Méheut et al. (2009) en utilisant la fonctionnelle PBE permet de discuter cette supposition. Les erreurs commises sur le calcul des fréquences de vibration avec les fonctionnelles BLYP et PBE sont similaires (voir section 3.3.2). Par conséquent, en accord avec le raisonnement présenté ci-dessus, si la compensation des erreurs est parfaite, les deux fonctionnelles devraient donner un résultat identique. En réalité, on obtient des résultats légèrement différents (d'environ 5%) (PBE: -1.61‰; BLYP: -1.69‰). Bien que cette différence soit très proche des limites analytiques, elle

montre les limites de l'hypothèse simple d'une compensation totale des erreurs. En additionnant les erreurs, on peut considérer que les fonctionnelles BLYP et PBE mènent à une sous-estimation du  $\beta$ -facteur allant de 0% à 10%.

Une autre source importante d'erreur est l'incohérence entre les pressions pour des liquides et des solides. D'une part, nos liquides ont été calculés en utilisant le volume expérimental des solutions à température ambiante. D'autre part, nos solides ont été relaxés à pression nulle avant que l'on calcule les propriétés de fractionnement isotopique. Notons que cette incohérence est un problème récurrent pour l'étude des propriétés de fractionnement entre un minéral et une solution. Une méthode parfaitement cohérente consisterait à réaliser une dynamique moléculaire à pression nulle et constante pour le liquide, et, comme cela est déjà le cas, une relaxation à pression nulle des solides. Cependant, les dynamiques moléculaires à pression constante (ensemble (N, P, T)) sont très lourdes en terme de temps de calcul et sont par conséquent peu utilisées. Pour s'émanciper de cette contrainte, Kowalski et Jahn (2011) ont choisi de considérer les liquides et les solides au volume expérimental (par conséquent, en utilisant les paramètres de mailles expérimentaux pour les solides). Néanmoins, cette approche n'est pas parfaitement satisfaisante pour les calculs des propriétés de fractionnement dans les minéraux, comme cela a été discuté dans Méheut et al. (2007). D'autre part, Rustad et Dixon (2009) et Rustad et al. (2010b) ont considéré des clusters pour les solides et les liquides. De cette manière, ils ont été capables de relaxer les deux systèmes de façon cohérente. Pour accéder à l'importance de cet effet dans le cadre de notre étude, la pression dynamique a été estimée à 300 K dans les systèmes liquides. Pour H4, la pression dynamique est convergée à 6.5 kbar à 160 Ry (voir section 3.2.1 pour plus de détails). La pression statique dans les IS de H4 à 0 K est approximativement égale à 4.7 kbar (moyenne sur les 18 IS). Pour traduire cette différence de pression en terme d'erreurs sur le calcul des propriétés de fractionnement isotopique, nous

devons connaître l'effet d'une modification de la pression sur le  $\beta$ -facteur. Pour cela, nous avons considéré une IS pour laquelle nous avons déjà calculé les propriétés de fractionnement avec un volume expérimental, puis nous avons augmenté le volume de +2% puis recalculé le  $\beta$ -facteur. En faisant cela, nous avons obtenu une diminution de la pression de -4.7 kbar pour l'IS relaxée (de 5.8 à 1.1 kbar), conjointement à une diminution de  $\ln \beta^{30}\text{Si}_{\text{IS}}$  de -0.22‰. Cela suppose, par extension, que l'incohérence de pression d'environ 5-7 kbar entre le liquide et le solide se solde par une erreur pour le calcul du facteur de fractionnement liquide-minéral d'environ +0.3‰.

La dernière source d'erreur, et probablement la plus difficile à évaluer, est l'erreur due à l'approximation harmonique sur le calcul des propriétés de fractionnement isotopique. Dans les cristaux, l'approximation harmonique est, en principe, valide pour des températures éloignées de la température de fusion, c'est-à-dire tant que les atomes se déplacent dans la proximité de leur position d'équilibre. Dans des études récentes (Blanchard et al., 2009; Méheut et al., 2009; Schauble, 2011), le calcul des propriétés de fractionnement isotopique dans cette approximation ont montré un très bon accord avec les mesures pour plusieurs types de cristaux et plusieurs éléments.

Concernant les liquides, au contraire, on s'attend à ce que l'anharmonicité joue un rôle important dans les propriétés de fractionnement isotopique. Néanmoins, dans des études récentes, différentes méthodes ont été proposées pour calculer tout de même les facteurs de fractionnement dans l'approximation harmonique (Yamaji et al., 2001; Domagal-Goldman et Kubicki, 2008; Hill et Schauble, 2008; Zeebe, 2009, 2010; Hill et al., 2010; Rustad et al., 2010b,a; Rustad et Bylaska, 2007). On doit à Beard et al. (2010) une discussion très intéressante sur les effets de l'anharmonicité. Cette étude souligne que les calculs DFT des facteurs de fractionnement  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}_{\text{aq}}^{3+}$  sont en bon accord avec les valeurs expérimentales tandis que les

facteurs de fractionnement liquide-solide calculés tendent à être sur-estimés. Ces résultats suggèrent que l'erreur amenée par l'approximation harmonique pouvait se compenser entre deux phases similaires (deux espèces dissoutes ou alors deux solides). Cela met également en avant le fait que le traitement de l'anharmonicité doit être fait de façon prudente lorsque l'on s'intéresse à un équilibre entre deux phases différentes. Dans le chapitre 4, nous présentons l'application de la méthode TI-PIMD au cas du lithium, qui permet d'aller au-delà de l'approximation harmonique. En suivant l'étude de Beard et al. (2010), nous faisons ici deux hypothèses : la première est que pour l'équilibre H4-H3, les effets de l'anharmonicité s'annulent ; la seconde est que les facteurs de fractionnement liquide-quartz, où le quartz sert simplement de référence, surestiment la valeur réelle du fractionnement isotopique à cause de l'approximation harmonique. Notons que la tendance de l'anharmonicité à réduire le  $\beta$ -facteur est suggérée par d'autres observations. Premièrement, l'approximation harmonique tend à sur-estimer les fréquences de vibration, ce qui augmente le  $\beta$ -facteur des solides ou des molécules (cf. Méheut et al. (2007), Balan et al. (2009), Richet et al. (1977)). D'autre part, les distances Si-O sont légèrement plus longues avant relaxation (voir section 3.4.1.a). Cela peut être vu comme un effet de l'anharmonicité, qui est correctement pris en compte dans la dynamique *ab initio* mais qui est perdu lors de la relaxation. Si l'on suit les résultats observés dans la figure 3.16, cela peut être vu comme une augmentation du facteur de fractionnement liquide-quartz dans l'approximation harmonique.

Pour conclure, nous allons considérer que : (1) la fonctionnelle BLYP tend à sous-estimer la valeur absolue de  $\ln \alpha^{30}\text{Si}$  de 0% à 10% (à 25°C, de 0 à 0.2‰ pour H4 typiquement); (2) que l'incohérence de pression mène à une sur-estimation du  $\beta$ -facteur dans le liquide d'environ +0.3‰, et donc du facteur de fractionnement liquide-quartz à 300 K ; (3) que les effets de l'anharmonicité se compensent pour l'équilibre solution-solution mais que cela mène à une sur-estimation du facteur

de fractionnement liquide-solide. Puisque le liquide est toujours plus léger que le solide, en ce qui concerne nos calculs, ces effets vont tous dans le même sens, c'est-à-dire que l'on estime que le liquide est isotopiquement plus lourd que le liquide réel.

### 3.3.3.d. Modes de phonon partiels

Comme cela est discuté dans la section 3.4.1.d, la matrice dynamique peut être tronquée en supposant que seulement un faible nombre d'atomes participe aux propriétés de fractionnement. Cette approche a été testée sur deux IS : une pour le liquide H4 l'autre pour le liquide H3 (voir tableau 3.7). Nous avons appliqué différentes troncations à leurs matrices dynamiques : nous n'avons gardé que l'atome de silicium, nous n'avons conservé que la molécule H4 ou H3 entière, ou alors nous n'avons gardé que la molécule plus la première couche de solvation.

IS du liquide H4		IS du liquide H3		différence [‰]
atomes	$\ln \beta^{30}\text{Si}_{\text{IS}}$ [‰]	atomes	$\ln \beta^{30}\text{Si}_{\text{IS}}$ [‰]	
$\text{H}_4\text{SiO}_4 + 62\text{H}_2\text{O}$	65.44	$\text{H}_3\text{SiO}_4^- + 62\text{H}_2\text{O}$	64.17	+1.28
$\text{H}_4\text{SiO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$	66.56	$\text{H}_3\text{SiO}_4^- + 9\text{H}_2\text{O}$	64.58	+1.98
$\text{H}_4\text{SiO}_4$	67.63	$\text{H}_3\text{SiO}_4^-$	67.09	+0.54
Si	83.99	Si	77.00	+6.99

**Table 3.7.:**  $\beta^{30}\text{Si}_{\text{IS}}$ -facteurs obtenus pour différentes troncatures de la matrice dynamique.

Malgré un gain significatif en temps de calcul, cette approximation mène à de trop grandes erreurs pour nos systèmes. Pour le fractionnement solide-liquide, l'erreur associée à cette approximation va de  $\sim 15\%$  lorsque l'on utilise uniquement le Si à  $\sim 1\%$  avec la première couche de molécules d'eau. Cependant, pour le calcul du facteur de fractionnement liquide-liquide, on peut s'attendre à ce qu'une partie des erreurs s'annule lorsque l'on utilise le même niveau d'approximation pour les deux phases. La colonne 5 du tableau 3.7 correspond au calcul du facteur de frac-

tionnement en utilisant le même niveau d'approximation. Ces résultats montrent que l'erreur va de 6‰ (en n'utilisant qu'un seul atome) à 0.7‰ en utilisant la première couche de solvatation. Bien que cette erreur soit très inférieure à celle pour le calcul du facteur de fractionnement solide-liquide, elle reste bien trop large pour pouvoir la considérer de façon pratique dans nos systèmes à 300 K.

## 3.4. Discussion

### 3.4.1. Dispersion statistique et corrélation entre la structure et les propriétés de fractionnement

La figure 3.16 montre (i) que les propriétés de fractionnement des IS sont dispersées pour un liquide donné, et (ii) qu'elles sont corrélées avec  $\bar{d}_{\text{SiO}}$ . Cette corrélation est raisonnable, sachant que l'on s'attend à ce que les liaisons les plus longues soit les plus faibles — ce qui favorise la présence d'isotopes légers (voir par exemple, Schauble (2004), et voir la discussion dans Méheut et Schauble (2014)).

Dans la première partie de cette section, nous analyserons la distribution statistique de la valeur moyenne des distances Si-O dans les IS et les propriétés de fractionnement correspondantes. Nous discuterons des méthodes permettant d'obtenir une valeur pour le fractionnement isotopique d'un liquide à partir de plusieurs IS. En particulier, il est possible d'utiliser la corrélation entre les distances Si-O et  $\ln \alpha^{30}\text{Si}_{\text{IS-quartz}}$  (Fig. 3.16) pour choisir astucieusement les configurations que l'on souhaite calculer pour calculer les propriétés de fractionnement, et ainsi réduire le coût numérique.

Puisque la valeur moyenne des distances Si-O est fortement corrélée avec les propriétés de fractionnement isotopique, nous pouvons analyser les autres paramètres qui pourraient influencer le fractionnement isotopique en observant leur corrélation par rapport aux distances moyennes Si-O. La seconde partie de cette section présentera un exemple de cette approche ; nous montrerons l'influence de la première couche de molécules d'eau sur les propriétés de fractionnement. Dans la troisième partie, nous analyserons la contribution de chaque mode vibrationnel au fractionnement isotopique dans différentes IS, dans le but d'essayer de comprendre l'effet d'une modification de la structure de H4 ou H3 en terme de vibration.

### 3.4.1.a. La problématique du désordre configurationnel

Comme cela est montré dans la section 3.3, les valeurs de  $\ln \alpha^{30}\text{Si}_{\text{IS-quartz}}$  peuvent varier de façon significative d'une configuration à l'autre. Pour obtenir une valeur pour le liquide, nous avons besoin de calculer la valeur moyenne de  $\ln \alpha^{30}\text{Si}_{\text{IS-quartz}}$  de façon statistique sur la trajectoire du liquide. Puisque les propriétés de fractionnement et la distance moyenne Si-O sont fortement corrélées, et puisque obtenir la distance Si-O est beaucoup plus rapide en ce qui concerne les temps de calcul que de calculer le  $\beta$ -facteur, nous allons utiliser cette corrélation pour discuter de la distribution statistique des propriétés de fractionnement. En d'autres termes, nous allons considérer que la corrélation observée dans la figure 3.16 permet d'extrapoler les observations faites sur les distances Si-O aux propriétés de fractionnement.

**Table 3.8.:** Liste des propriétés structurales et de fractionnement des systèmes H4 et H3 pour différents sets de configurations.  $\langle \bar{d}_{\text{SiO}}(\text{traj}) \rangle$  fait référence à la valeur moyenne des distances Si-O avant relaxation.  $\langle \bar{d}_{\text{SiO}}(\text{IS}) \rangle$  fait référence à la valeur moyenne des distances Si-O après relaxation.

			tétraèdre SiO <sub>4</sub>				Nb. de liaisons hydrogène sur le O du silanol $O_H$		Propriétés de fractionnement	
Échantillonnage			$\langle \bar{d}_{\text{SiO}}(\text{traj}) \rangle$	$\sigma$	$\langle \bar{d}_{\text{SiO}}(\text{IS}) \rangle$	$\sigma$	1 H <sub>2</sub> O	2 H <sub>2</sub> O	$\langle \ln \alpha \rangle$	$\sigma$
Type		Nb. de conf.	[ Å ]				[%]		[‰]	
<b>H4</b>	Trajectoire	8000	1.6522	0.0178	-	-	79	18	-	-
	Arbitraire <sup>[1]</sup>	50	1.6523	0.0167	1.6492	0.0020	75	19	-	-
	Périodique <sup>[2]</sup>	20	1.6537	0.0177	1.6494	0.0022	76	19	-	-
	Périodique <sup>[2]</sup>	10	1.6545	0.0152	1.6493	0.0020	75	20	-2.09	0.42
	Sélectionnés <sup>[3]</sup>	4	1.6573	0.0081	1.6492	0.0004	-	-	-2.06	0.24
	Sélectionnés <sup>[3]</sup>	1	1.6516	-	1.6491	-	-	-	-2.01	-
<b>H3</b>	Trajectoire	8000	1.6575	0.0171	-	-	71	24	-	-
	Périodique <sup>[2]</sup>	20	1.6590	0.0160	1.6569	0.0021	72	23	-	-
	Périodique <sup>[2]</sup>	10	1.6581	0.0157	1.6571	0.0020	73	20	-3.69	0.33
	Sélectionnés <sup>[3]</sup>	4	1.6532	0.0196	1.6572	0.0004	66	33	-3.69	0.17
	Sélectionnés <sup>[3]</sup>	1	1.6378	-	1.6577	-	66	33	-3.62	-

<sup>1</sup> Toutes les configurations échantillonnées, de façon périodique ou arbitraires le long de la trajectoire ;

<sup>2</sup> Configurations échantillonnées périodiquement le long de la trajectoire.

<sup>3</sup> Configurations choisies parmi toutes celles calculées par rapport à leur distance moyenne  $\bar{d}_{\text{SiO}}$  qui est proche de celle du liquide.

Le résultat de notre analyse est présenté dans le tableau 3.8. Les valeurs pour  $\langle \bar{d}_{\text{SiO}}(\text{traj}) \rangle$  et pour  $\langle \bar{d}_{\text{SiO}}(\text{IS}) \rangle$  sont obtenues en moyennant sur les différents échantillons d'IS extraites de la trajectoire de la dynamique moléculaire :

$$\langle \bar{d}_{\text{SiO}}(\text{traj}) \rangle = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \bar{d}_{\text{SiO}}(\text{traj}) \quad (3.153)$$

$$\langle \bar{d}_{\text{SiO}}(\text{IS}) \rangle = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \bar{d}_{\text{SiO}}(\text{IS}) \quad (3.154)$$

où  $n$  fait référence au nombre d'IS sélectionnées : 50 pour H4 et 20 pour H3 au total.

Comme cela a été mentionné précédemment (voir section 3.3.3.b), nous discutons des différents types d'échantillonnage pour extraire les configurations de la trajectoire des liquides. Des configurations ont été extraites de façon régulière le long de la trajectoire (échantillonnage "périodique"), d'autres configurations ont été extraites de façon arbitraire (échantillonnage "arbitraire") et d'autres ont été sélectionnées par rapport à la valeur de leur distance moyenne  $\bar{d}_{\text{SiO}}$ , qui est proche de la valeur moyenne calculée pour toute la trajectoire (échantillonnage "sélectif"). Si nous regardons toutes les distances moyennes Si-O dans le tétraèdre avant relaxation ( $\bar{d}_{\text{SiO}}(\text{traj})$ ), nous pouvons observer que les différents échantillonnages ( $n=50, 20$ , et  $10$  pour H4;  $n=20$  et  $10$  pour H3) ne peuvent pas être distingués les uns des autres ni de la trajectoire totale, en ce qui concerne les valeurs moyennes et le  $\sigma$  de leurs distances Si-O. Le même résultat est observé après relaxation ( $\bar{d}_{\text{SiO}}(\text{IS})$ ). Cela suggère fortement que notre échantillonnage avec  $n=10$  est statistiquement représentatif de la solution globale. Plus précisément, la distance Si-O varie au cours de la relaxation de  $\langle \bar{d}_{\text{SiO}}(\text{traj}) \rangle = 1.652 \pm 0.018 \text{ \AA}$  à  $\langle \bar{d}_{\text{SiO}}(\text{IS}) \rangle = 1.649 \pm 0.002 \text{ \AA}$  pour H4, et de  $\langle \bar{d}_{\text{SiO}}(\text{traj}) \rangle = 1.658 \pm 0.017 \text{ \AA}$  à  $\langle \bar{d}_{\text{SiO}}(\text{IS}) \rangle = 1.657 \pm 0.002 \text{ \AA}$  pour H3. La largeur de la distribution statistique est également diminuée d'un facteur 10, tandis que leur valeur moyenne reste quasi-identique ou

diminue légèrement.

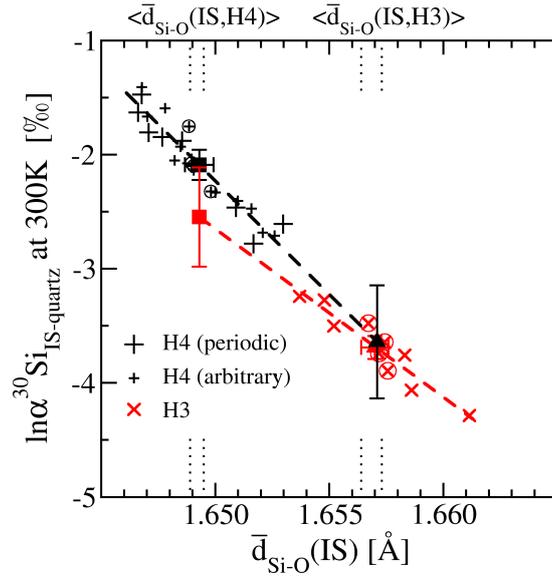
Nous pouvons donc supposer que les échantillonnages avec  $n=10$  sont représentatifs de la distribution totale et les utiliser pour calculer les propriétés de fractionnement des IS à partir de leurs propriétés vibrationnelles, en suivant le protocole présenté dans la section 3.4.1.d. Les propriétés de fractionnement isotopique des liquides sont alors obtenues en moyennant sur les IS, et leur incertitude est donnée par la moyenne de l'erreur standard ( $SE = \sigma/\sqrt{n}$ ), ce qui donne :  $\ln \alpha^{30}\text{Si}_{\text{H4-quartz}} = -2.09 \pm 0.13\text{‰}$  (SE,  $n=10$ ), et  $\ln \alpha^{30}\text{Si}_{\text{H3-quartz}} = -3.69 \pm 0.10\text{‰}$  (SE,  $n=10$ ).

#### **3.4.1.b. Utilisation de la corrélation entre $\bar{d}_{\text{SiO}}$ et $\ln \alpha^{30}\text{Si}$**

Il est préférable de profiter de la corrélation entre  $\ln \alpha^{30}\text{Si}_{\text{IS-quartz}}$  et  $\bar{d}_{\text{SiO}}$  pour limiter le nombre d'IS sur lesquelles on calcule les propriétés de fractionnement. En effet, une simple relaxation des IS, qui donne  $\bar{d}_{\text{SiO}}(\text{IS})$ , est typiquement 50 fois plus rapide à calculer qu'un calcul de vibrations donnant accès à  $\ln \alpha^{30}\text{Si}_{\text{IS-quartz}}$ .

Une première possibilité est de considérer que la corrélation observée sur la figure 3.16 sera la même quelque soit l'espèce en solution du silicium que l'on considère. Comme cela a été observé dans la section 3.3.3.b, la corrélation obtenue pour H4 et H3 ne peut être distinguée, cette supposition est donc valide statistiquement. Une fois que la corrélation est établie, les propriétés de fractionnement de toutes les IS supplémentaires peuvent être simplement déduites à partir de leur corrélation avec les distances moyennes Si-O  $\bar{d}_{\text{SiO}}(\text{IS})$ .

Cette approche est illustrée sur la figure 3.18. Nous supposons que le fractionnement isotopique a été calculé pour des IS de H4 et que la régression est établie pour la trajectoire de H4 (Eq. (3.150)). Pour H3, seules les trajectoire de dynamique moléculaire ont été simulées et des configurations ont été extraites et relaxées. Par conséquent nous avons accès à la valeur moyenne sur les configura-



**Figure 3.18.:** Principe des deux méthodes proposées pour réduire le coût numérique du calcul des propriétés de fractionnement dans les solutions, en utilisant la corrélation observée entre  $\ln \alpha^{30}\text{Si}_{\text{IS-quartz}}$  et  $\bar{d}_{\text{SiO}}(\text{IS})$ . Première approche : la loi de régression pour H4 (Eq. (3.150)) est extrapolée à  $\langle \bar{d}_{\text{SiO}}(\text{IS}, \text{H3}) \rangle$  (lignes noires, triangle noir), et vice-versa (ligne rouge, carré rouge). Les barres d'erreurs représentent l'intervalle de confiance sur la valeur prédite pour une régression linéaire (Equation 4.39 de Davis (2002)). Seconde approche : les IS ayant la plus proche valeur moyenne  $\bar{d}_{\text{SiO}}$  ont été choisis. Les petits signes + représentent les 12 IS extraites arbitrairement de la trajectoire H4, alors que les grands + (et x) représentent les IS échantillonnées périodiquement sur les trajectoires de H4 (resp. H3) (voir section 3.3.3.b). Le carré noir et le triangle rouge représentent les valeurs obtenues en faisant la moyenne sur les 10 IS de  $\ln \alpha^{30}\text{Si}_{\text{IS-quartz}}$ .

tions relaxées des distances Si-O,  $\langle \bar{d}_{\text{SiO}}(\text{IS}, \text{H3}) \rangle = 1.657 \text{ \AA}$  (voir tableau 3.8). Pour calculer  $\ln \alpha^{30}\text{Si}_{\text{H3-quartz}}$ , nous appliquons l'équation (3.150) à  $\langle \bar{d}_{\text{SiO}}(\text{IS}, \text{H3}) \rangle$ , ce qui donne  $\ln \alpha^{30}\text{Si}_{\text{H3-quartz}} = -3.64 \pm 0.50\%$  (triangles noirs dans la figure 3.18), au lieu de  $-3.69 \pm 0.10\%$  (triangles rouges dans la figure 3.18). Dans l'autre sens — en appliquant l'équation (3.151) à  $\langle \bar{d}_{\text{SiO}}(\text{IS}, \text{H4}) \rangle = 1.649 \text{ \AA}$  - on obtient  $\ln \alpha^{30}\text{Si}_{\text{H4-quartz}} = -2.51 \pm 0.43\%$  (carrés rouges sur la figure 3.18) au lieu de  $-2.09 \pm 0.13\%$  (carrés noirs sur la figure 3.18). Comme nous pouvons le voir, l'incertitude associée à cette méthode est environ 3 fois plus grande qu'en calculant la valeur moyenne sur les 10 IS, mais le coût en terme de temps de calcul est environ 500 fois plus court.

D'après cette approche, si on veut étudier d'autres espèces (par exemple  $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$ ), on doit appliquer l'équation (3.152) à  $\langle \bar{d}_{\text{SiO}}(\text{IS}, \text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}) \rangle$  obtenu à partir de la trajectoire d'une dynamique moléculaire de  $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$ . Une second approche consiste à choisir les IS pour lesquelles on calcule les propriétés de fractionnement à partir de cette corrélation. Puisque la relation entre  $\ln \alpha^{30}\text{Si}_{\text{IS-quartz}}$  et  $\bar{d}_{\text{SiO}}(\text{IS})$  est linéaire, si l'on choisit des IS particulières qui ont la distance moyenne Si-O égale (ou proche) de la distance moyenne statistique ( $\bar{d}_{\text{SiO}}(\text{IS}) \approx \langle \bar{d}_{\text{SiO}}(\text{IS}, \text{liquid}) \rangle$ ), alors, la valeur des propriétés de fractionnement sera proche ( $\ln \alpha^{30}\text{Si}_{\text{liquid-quartz}} = \langle \ln \alpha^{30}\text{Si}_{\text{IS-quartz}} \rangle$ ). En d'autres termes, en choisissant les IS ayant une distance Si-O proche de la moyenne statistique pour calculer leurs  $\ln \alpha^{30}\text{Si}_{\text{IS-quartz}}$ , on doit obtenir un ensemble de valeurs qui a la même valeur moyenne que celle de l'ensemble global, mais avec une plus petite dispersion. Si on considère que  $\langle \bar{d}_{\text{SiO}}(\text{IS}) \rangle$  est connue précisément, et que l'on peut choisir des IS avec  $\bar{d}_{\text{SiO}}(\text{IS})$  très proche de  $\langle \bar{d}_{\text{SiO}}(\text{IS}) \rangle$ , alors l'écart type de cet ensemble sélectionné doit simplement correspondre à l'erreur moyenne quadratique de la régression (0.14% pour la régression (3.152)), ce qui est trois fois plus petit que pour l'ensemble global (cela signifie qu'il faut 9 fois moins de configurations pour calculer les propriétés

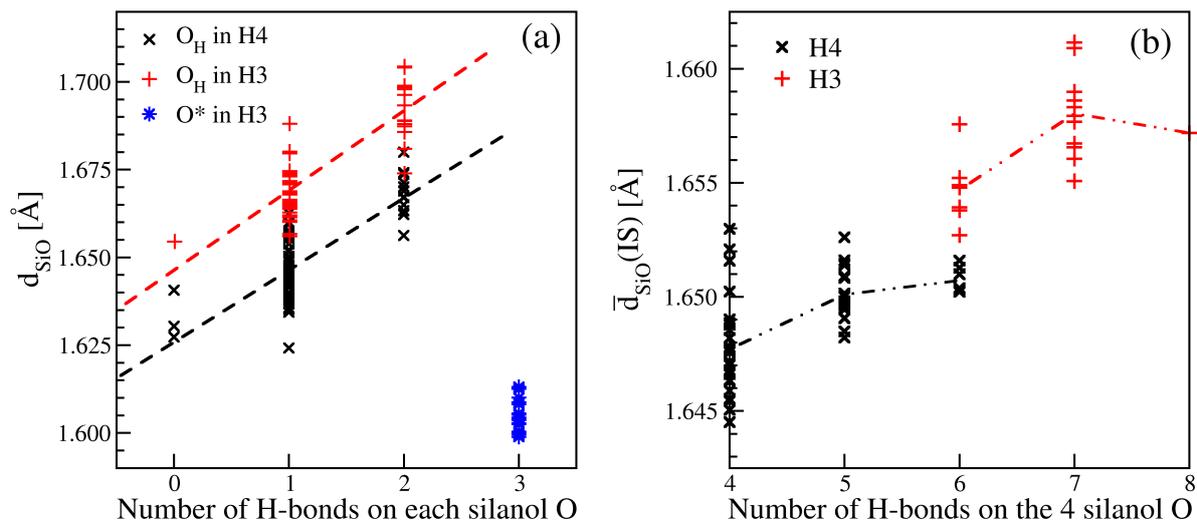
de fractionnement avec la même précision).

Par exemple, pour chaque liquide, nous avons choisi 4 IS avec  $\bar{d}_{\text{SiO}}(\text{IS})$  proche de la valeur moyenne  $\langle \bar{d}_{\text{SiO}}(\text{IS}) \rangle$  (points entourés sur la figure 3.18), et nous avons calculé la valeur moyenne de  $\ln \alpha^{30}\text{Si}_{\text{IS-quartz}}$  (voir tableau 3.8). Le résultat est très proche de la valeur de référence obtenue avec 10 IS, avec une dispersion légèrement supérieure à ce qui était attendu, mais qui est environ la moitié (au lieu du tiers) de la dispersion pour tout l'ensemble. Cela peut être dû au fait que l'échantillonnage est trop petit, ou à cause de la dispersion de  $\bar{d}_{\text{SiO}}(\text{IS})$  qui est non-négligeable (voir tableau 3.8).

#### **3.4.1.c. Relation entre les distances Si-O et la première couche de solvation**

Puisque la distance moyenne Si-O est fortement corrélée avec les propriétés de fractionnement isotopique, il est intéressant de regarder en détails la relation entre la structure du liquide et les distances Si-O. Un paramètre potentiellement important est la nature de la première couche de solvation. Dans ce travail, nous avons regardé le nombre de molécules d'eau liées par une liaison hydrogène à un atome O ou H des silanols (voir section 3.3.1.c). Nous avons vu que, dans les trajectoires des liquides H4 et H3, le nombre moyen de liaisons hydrogène était essentiellement de 1 avec un atome H d'un silanol et de 3 avec un atome O\* d'un silanol de H3. Les variations de la couche de solvation sont dues à des modifications du nombre de liaisons hydrogène avec un atome O<sub>H</sub> d'un silanol.

La figure 3.19(a) montre que chaque distance Si-O<sub>H</sub> augmente en moyenne avec le nombre de liaisons hydrogène. Plus précisément, ce nombre de liaisons hydrogène varie de 0 à 2 ; l'ajout d'une liaison hydrogène augmente  $\bar{d}_{\text{SiO}}(\text{IS})$  de 0.020 Å (voir la légende de la figure 3.19). Notons que la distance Si-O\* est toujours plus courte que



**Figure 3.19.:** Influence de l'environnement des atomes d'oxygène des silanols sur la longueur de la liaison Si-O ( $d_{\text{Si-O}}$ ). (a) distance Si-O en fonction du nombre de liaisons hydrogène autour d'un atome O :  $\text{O}_H$  sont des groupes hydroxyle de H4 (croix noires) ou H3 (signe plus rouge),  $\text{O}^*$  représente l'atome chargé négativement dans H3 (étoiles bleues). Les lignes en pointillés correspondent aux régressions linéaires. H4:  $d_{\text{Si-O}} = 1.626 + 0.0203 * N_{\text{H-bonds}}$  ( $R^2=0.59$ ,  $p=2.3*10^{-16}$ ); H3:  $d_{\text{Si-O}} = 1.646 + 0.0224 * N_{\text{H-bonds}}$  ( $R^2=0.69$ ,  $p=2.7*10^{-16}$ ) (b) distance moyenne Si-O dans le tétraèdre ( $\bar{d}_{\text{Si-O}}(\text{IS})$ ) en fonction du nombre total de liaisons hydrogène sur les atomes O des silanols ( $\text{O}_H$  ou  $\text{O}^*$ ). Les lignes en alternance points-tirets correspondent aux valeurs statistiques moyennes  $\langle \bar{d}_{\text{Si-O}}(\text{IS}) \rangle$  sur les IS ayant le même nombre de liaisons hydrogène.

les autres distances Si-O<sub>H</sub> malgré le nombre plus important de liaisons hydrogène. D'autre part, les distances Si-O<sub>H</sub> dans H3 sont systématiquement plus longues que dans H4 pour un nombre donné de liaisons hydrogène (voir 3.12(c)). Un test de comparaison Wilcoxon entre les distances Si-O<sub>H</sub> de H4 et H3 indique que les deux échantillons sont significativement différents ( $p < 2.210^{-6}$ ). Ces deux remarques sont en accord avec la discussion sur les structures minérales de Méheut et Schauble (2014). D'après cette étude, le partage d'un électron d'un atome d'aluminium ou de magnésium avec un atome d'oxygène provoque le raccourcissement de la liaison Si-O associée, et une élongation des autres distances Si-O dans le tétraèdre. Dans notre cas, l'atome d'oxygène est chargé négativement, ce qui réduit la distance Si-O\*. Nous observons également une élongation des distances Si-O<sub>H</sub>.

Un nombre plus important de molécules d'eau dans la première couche de solvation, et par conséquent un plus grand nombre de liaisons hydrogène sur une espèce (H4 ou H3), devrait tendre à augmenter la distance moyenne  $\bar{d}_{\text{SiO}}$ . La figure 3.19(b) montre effectivement la corrélation positive entre  $\bar{d}_{\text{SiO}}$  et le nombre total de liaisons hydrogène sur les 4 atomes O des silanols (O<sub>H</sub> and O\* confondus :  $R^2=0.59$ ,  $p=1.9*10^{-6}$  pour H4 et  $R^2=0.61$ ,  $p=3.9*10^{-3}$  pour H3). L'augmentation de  $\bar{d}_{\text{SiO}}$  de 4 à 5 liaisons hydrogène pour H4, et de 6 to 7 liaisons hydrogène pour H3 est significatif d'après un test de Wilcoxon ( $p=1.7*10^{-5}$  and  $p=7.5*10^{-4}$ , respectivement), mais l'augmentation du facteur de fractionnement avec le nombre de liaisons hydrogène est moins évident.

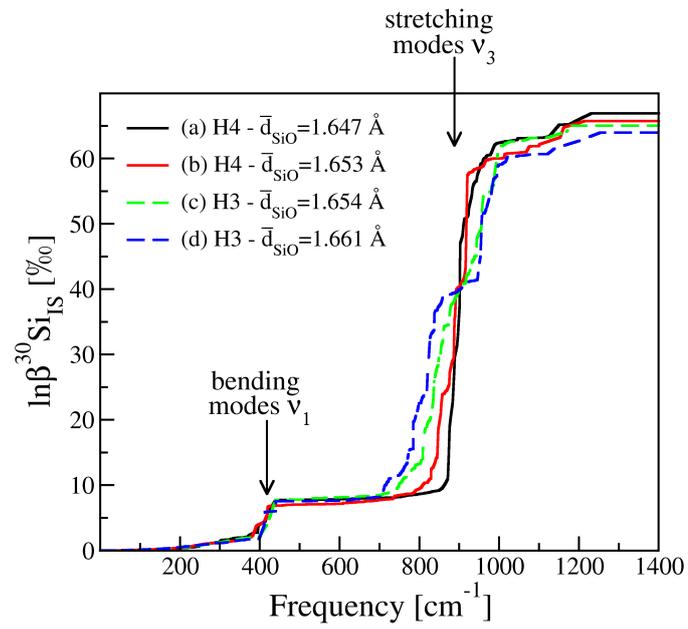
Notons également que, bien que nous ayons trouvé des IS avec des silanols n'ayant aucune liaison hydrogène, nous n'avons pas trouvé de H4 ayant 3 liaisons hydrogène au total autour des 4 atomes O<sub>H</sub> des silanols. Cela indique que le silanol sans liaisons hydrogène est toujours compensé par un autre silanol ayant au moins 2 liaisons hydrogène.

Cette relation entre la forme du tétraèdre et le nombre de molécules d'eau dans la première couche de solvation donne une idée de l'importance de cette couche sur les propriétés de fractionnement isotopique. Au final, le nombre de molécules d'eau dans la première couche de solvation modifie les distances Si-O, et par conséquent les propriétés de fractionnement isotopique. En conclusion, les propriétés de fractionnement sont modifiées par la structure locale du liquide autour de H4 ou H3.

#### 3.4.1.d. Vibrational analysis

Les données présentées précédemment relient la valeur moyenne des distances Si-O  $\bar{d}_{\text{SiO}}$  dans le tétraèdre, le nombre de molécules d'eau dans la première couche de solvation et le facteur de fractionnement, ce qui suggère que la plupart des contributions au facteur de fractionnement sont dues aux modes de vibration des atomes du tétraèdre  $\text{SiO}_4$ . Méheut et al. (2009) ont calculé la contribution de chaque mode pour plusieurs minéraux, en particulier la forsterite qui a un degré de polymérisation ( $Q^0$ ), qui peut être considéré égal à celui de H4 et H3. Ils ont observé une contribution importante des modes  $\nu_3$  (modes du tétraèdre de type out-of-phase stretching) avec des fréquences allant de 700 à 1000  $\text{cm}^{-1}$ .

La même méthode a été utilisée dans cette étude pour les IS de H4 et H3. Dans la figure 3.20, la contribution de chaque mode au  $\beta^{30}\text{Si}_{\text{IS}}$  total est tracée pour deux configurations différentes de chaque liquide : la configuration avec la distance moyenne  $\bar{d}_{\text{SiO}}$  la plus courte ((a) et (c)) et la plus longue ((b) et (d)). De plus, les vecteurs propres de la matrice dynamique ont été observés pour déterminer le type de mode associé à chaque fréquence contribuant de manière importante aux propriétés de fractionnement (voir Méheut et al. (2009)). Nous pouvons distinguer une première contribution autour de 400  $\text{cm}^{-1}$ , qui correspond à des modes du

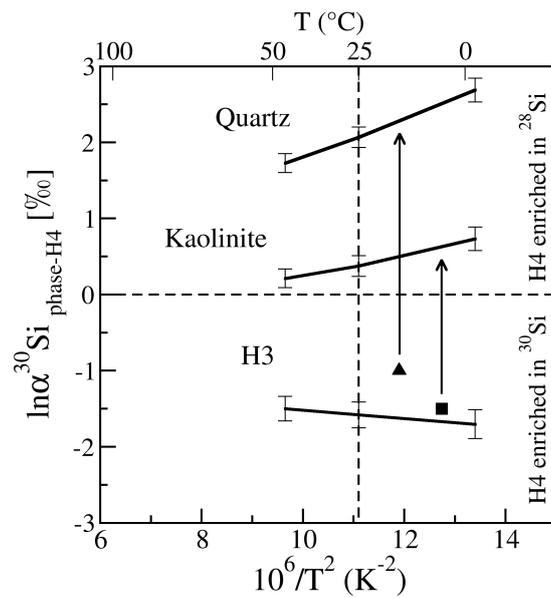


**Figure 3.20.:** Contribution des modes de vibration au  $\ln \beta^{30}\text{Si}_{\text{IS}}$ -facteur total pour deux configurations de H4 (lignes pleines : (a) avec la plus courte distance  $\bar{d}_{\text{SiO}}$  et (b) avec la plus longue distance  $\bar{d}_{\text{SiO}}$ ) et H3 (lignes en tirets: (c) avec la plus courte distance  $\bar{d}_{\text{SiO}}$  et (d) avec la plus longue distance  $\bar{d}_{\text{SiO}}$ ).

tétraèdre de type bending appelés  $\nu_1$ . Cette contribution est très similaire pour tous les systèmes et sera donc ignorée car elle contribuera peu au facteur de fractionnement. Le domaine de fréquences contribuant le plus est situé entre 700 et 1100  $\text{cm}^{-1}$ , et il représente 75% de toutes les contributions vibrationnelles. Ces contributions sont essentiellement dues à des modes  $\nu_3$ . Pour les IS de H4, on observe principalement une seule contribution dans ce domaine. Pour les IS ayant une distance  $\bar{d}_{\text{SiO}}$  plus longue, on observe un décalage vers les plus basses fréquences de cette contribution, ce qui se traduit par un plus petit  $\beta$ -factor total. Dans le cas de H3, on distingue une séparation des modes  $\nu_3$  en deux contributions : une autour de 750 et l'autre autour de 950  $\text{cm}^{-1}$ . Cette séparation est accentuée lorsque la différence entre la distance moyenne  $\bar{d}_{\text{SiOH}}$  et la distance  $d_{\text{SiO}^*}$  augmente (dans (c), 0.065 Å et dans (d), 0.082 Å ). Il est intéressant de voir que les modes à  $\sim 750 \text{ cm}^{-1}$  sont toujours associés à des modes de stretching des liaisons Si-O<sub>H</sub> (où O\* bouge très peu dans les vecteurs propres correspondants) tandis qu'à plus haute fréquence ( $\sim 950 \text{ cm}^{-1}$ ) seuls des modes de stretching Si-O\* sont observés. Ces observations sont en accord avec la dépendance observée entre les propriétés de fractionnement et  $d_{\text{SiO}}$ .

### 3.4.2. Implications en géologie

Dans les environnements de surface, le silicium en solution est quasi-exclusivement sous forme H4. H3 est la seconde espèce la plus abondante et le rapport H3/H4 varie typiquement de  $10^{-1}$  à  $10^{-5}$  ( $\text{pKa}(\text{H4}/\text{H3}) = 9.9$  à  $30^\circ\text{C}$ , Lide (2004); valeurs typiques du pH pour des eaux naturelles en surface : 5.5 à 8.5). Par conséquent, on peut considérer que l'équilibre minéral-H4 est représentatif de l'équilibre minéral-solution. Avec ces considérations, nos calculs prédisent un facteur de fractionnement de +2.1‰ entre le quartz et la solution, et de +0.4‰ entre la kaolinite et



**Figure 3.21.:** Facteurs de fractionnement calculés entre un minéral et H4, et au sein d'une solution entre les espèces H3 et H4. Comparaison avec les valeurs naturelles ou expérimentales estimées du facteur de fractionnement du silicium associé à une précipitation inorganique. Carrés : facteurs de fractionnement estimés pour des argiles dissous naturels (Georg et al., 2007) (la température est choisie comme une valeur moyenne des données de Georg et al. (2007), c'est-à-dire 7 °C). Triangles : facteurs de fractionnement estimés par des expériences pour de la silice inorganique dissoute (Li et al., 1995).

la solution, à 25 °C (fig. 3.21). Ces valeurs montrent un désaccord total avec les observations naturelles. Dans les sols, les argiles sont souvent enrichies en isotopes légers du silicium par rapport au silicate parent (Opfergelt et Delmelle, 2012, et références incluses), et Georg et al. (2007) ont estimé un facteur de fractionnement de -1.5‰ associé à la précipitation d'argiles (carrés dans la figure 3.21), ce qui peut être comparé à notre valeur de +0.4‰. Concernant la silice, des échantillons naturels, en particulier des silcrètes, sont aussi enrichis en isotopes légers (Opfergelt et Delmelle, 2012, et références incluses). En se basant sur les expériences de précipitation de silice (Li et al., 1995), le facteur de fractionnement estimé est de -1‰ lors de la précipitation. Si l'on fait l'hypothèse que la silice amorphe et le quartz ont des propriétés d'équilibre similaires, on peut comparer cette valeur à celle que nous avons calculée de +2.1‰ pour l'équilibre quartz-H<sub>4</sub>. Par rapport au cas de l'argile, le désaccord avec l'expérience est encore plus significatif.

Ce dernier peut être expliqué par (1) un processus de fractionnement hors-équilibre dans les processus de fractionnement naturels, et (2) des erreurs de calculs. Les erreurs issues de notre procédure sont discutées dans la section 3.3.3.c. Dans le cas d'un équilibre solide-solution, notre calcul devrait sous-estimer et non sur-estimer le facteur de fractionnement réel. De plus, notons que si l'équilibre gouvernait le mécanisme de fractionnement, les argiles et la silice devraient avoir des comportements assez différents, avec un facteur de fractionnement quartz-argile de +1.7‰. Les observations naturelles (Opfergelt et Delmelle, 2012, et références incluses), suggèrent au contraire que la silice et les argiles précipitent avec un mécanisme de fractionnement isotopique très similaire. Il est intéressant de noter que les isotopes du silicium se comportent différemment de ceux de l'oxygène pour les mêmes systèmes du point de vue du mécanisme fractionnement isotopique. Pour les isotopes de l'oxygène, les calculs du fractionnement isotopique quartz-eau et kaolinite-eau, basés sur la même méthode (Méheut et al., 2007), ou basés sur des

estimations des fréquences de vibration à partir de mesures expérimentales pour le quartz et l'eau (Kawabe, 1978), ont montré un bon accord avec les valeurs naturelles, à haute et basse températures. Étant donné ces arguments, nous proposons que l'équilibre entre les espèces H4 et H3 en solution donne lieu à un échange isotopique au sein de la solution, en raison du fait que le passage de H4 à H3 (et inversement) est un processus de déprotonation (protonation), qui est un processus simple et rapide. D'après les résultats de nos calculs, le facteur de fractionnement H3-H4 est significatif ( $-1.6 \pm 0.3\%$ ). Malgré la petite concentration d'espèces autres que H4 pour une solution commune, ce large effet de fractionnement isotopique suggère un impact potentiellement important des effets de spéciation sur le fractionnement du silicium. Par conséquent, une variation du pH de la solution, ou la présence d'autres espèces interagissant avec H4 devraient induire des effets de fractionnement importants.

### 3.5. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons développé une méthodologie pour calculer les propriétés de fractionnement entre espèces en solution. Cette méthode est basée sur une modélisation réaliste des espèces en solution. Premièrement, les liquides sont simulés avec une dynamique moléculaire *ab initio*, ensuite des configurations individuelles de la trajectoire sont extraites et relaxées, ce qui donne des structures inhérentes (IS). Les propriétés de fractionnement de ces IS sont calculées. Cette étude montre l'importance des effets de désordre configurationnel dans les liquides pour le calcul des propriétés de fractionnement. Ces effets doivent être pris correctement en compte pour que l'estimation des propriétés soit précise. D'autre part, la corrélation linéaire entre les propriétés de fractionnement et les autres propriétés des IS, telles que la longueur des liaisons Si-O, peuvent être exploitées pour

réduire efficacement les temps de calcul, en limitant le nombre d'IS sur lesquelles on calcule les spectres de vibrations.

Nous avons estimé les propriétés de fractionnement du quartz, de la kaolinite et d'espèces en solutions ( $\text{H}_4\text{SiO}_4$  et  $\text{H}_3\text{SiO}_4^-$ ). Nous trouvons que quartz- $\text{H}_4\text{SiO}_4$ , kaolinite- $\text{H}_4\text{SiO}_4$  et  $\text{H}_3\text{SiO}_4^-$ - $\text{H}_4\text{SiO}_4$  fractionnent respectivement de  $+2.1 \pm 0.2\text{‰}$ ;  $+0.4 \pm 0.2\text{‰}$  et  $-1.6 \pm 0.3\text{‰}$ . Les deux premières valeurs sont incohérentes avec les données mesurées sur des échantillons naturels. Enfin, l'important effet de fractionnement entre  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  et  $\text{H}_3\text{SiO}_4^-$  en solution souligne l'importance potentielle des effets de spéciation pour les isotopes du silicium dans des environnements naturels.



# Chapitre 4. Calcul du fractionnement du lithium entre une espèce en solution et un minéral

## 4.1. Introduction

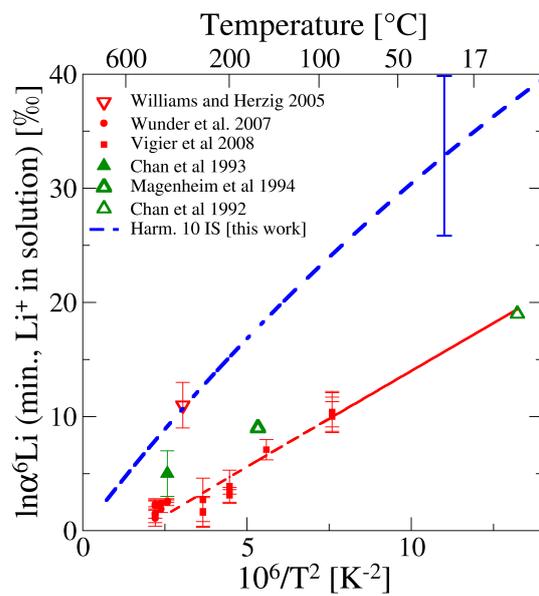
Le lithium est un métal présent en solution sous forme ionique ( $\text{Li}^+$ ) et sous forme d'oxyde dans les minéraux (notamment dans de nombreux silicates tels que la pétalite, la staurolite, la lépidolite, etc.). Il existe de nombreux réservoirs isotopiques dont la composition a été mesurée et qui s'étale de -20‰ (péridotite et pyroxénites) à +40‰ (eau de mer, Tang et al., 2007; Tomascak, 2004). De nombreuses études ont montré le potentiel des isotopes du lithium pour devenir des traceurs isotopiques en géologie (Tang et al., 2007; Huh et al., 2001; Lui-Heung et Edmond, 1988; Moriguti et Nakamura, 1998; Tomascak, 2004; White, 2013, chapitre 11).

Les isotopes du lithium sont utilisés pour étudier l'altération des roches en surface (Huh et al., 1998; Henderson, 2002; Raymo et al., 1988). L'enrichissement des eaux en  $^7\text{Li}$  par rapport aux roches avec lesquelles elles sont en équilibre (Huh et al., 1998, 2001; Pistiner et Henderson, 2003) conduit à une forte disparité des

mesures de fractionnement observées sur la croûte continentale (Raymo et al., 1988). D'autre part, les isotopes du lithium peuvent potentiellement être utilisés pour tracer le cycle du manteau dans les zones de subduction (Tang et al., 2007). Pour cette application, ce sont les propriétés de diffusion du lithium qui sont mises en avant (Jr. et al., 1984; You et al., 1996). De façon générale, les isotopes du lithium sont des marqueurs prometteurs puisqu'ils diffusent rapidement et en raison de la grande différence de masse entre les deux isotopes  ${}^6\text{Li}$  et  ${}^7\text{Li}$ .

Tang et al. (2007) mentionnent la nécessité de comprendre les facteurs influant le facteur de fractionnement isotopique pour les équilibres entre des minéraux et une solution. Dans cet article de revue, les auteurs insistent sur le fait qu'il s'agit d'un point clef pour développer l'utilisation des isotopes du lithium comme marqueurs géologiques. En effet, l'équilibre minéral/liquide est impliqué dans de nombreux processus géologiques (formation de roches, altération par une solution, etc.).

Dans ce travail, nous souhaitons développer une méthodologie pour calculer le fractionnement isotopique entre une phase minérale et une espèce en solution. Pour confronter les résultats obtenus à des données expérimentales, on s'intéresse aux isotopes du lithium. La première raison, d'un point de vue pratique, est que l'on cherche à calculer des variations de l'énergie libre associées à un changement de masse (voir chapitre 1) et que cette variation sera d'autant plus grande que la variation de masse est importante. La seconde raison est que l'on souhaite comprendre le processus de fractionnement lors d'un équilibre entre une phase liquide et une phase solide. Pour présenter le système géologique auquel on s'intéresse, plusieurs mesures réalisées sur des échantillons expérimentaux et naturels sont représentées dans la figure 4.22. Il existe une variabilité non négligeable entre ces données qui traduit des systèmes et des conditions thermodynamiques différentes. Avec les simulations numériques, il est possible de travailler sur des systèmes dont la composition et la structure sont connues et qui peuvent apporter des informations



**Figure 4.22.:** En trait plein bleu : valeur moyenne calculée de  $\ln \alpha^6 Li$  dans l'approximation harmonique sur 10 configurations (voir 4.3.7). En rouge, les valeurs mesurées sur des échantillons expérimentaux de Wunder et al. (2007), Vigier et al. (2008) et Williams et Hervig (2005). En vert, les valeurs mesurées sur des échantillons naturels de Chan et al. (1992), Chan et al. (1993) et Magenheim et al. (1995)

sur un équilibre liquide/minéral défini. Dans cette étude, on s'est principalement intéressé aux fractionnements expérimentaux estimés par Vigier et al. (2008) car ils ont été réalisées sur des systèmes expérimentaux bien contrôlés et parce qu'ils s'étendent sur une plage de température assez basse (400-600 K).

Sur la figure 4.22, on a représenté la courbe (en bleu) correspondant aux calculs obtenus dans l'approximation harmonique avec des potentiels empiriques (plus de détails sont donnés en section 4.3.7) pour un système similaire à celui de Vigier et al. (2008). Il s'agit de l'équilibre entre l'ion  $\text{Li}^+$  en solution et un minéral de type mica. Plus précisément, l'étude de Vigier et al. (2008) considère des smectites (hectorites : mica trioctaédrique magnésien) tandis que nous avons modélisé de la polyolithionite (mica trioctaédrique alumineux). On s'aperçoit que les données sont très mal reproduites et que l'on surestime l'enrichissement en  $^6\text{Li}$  du minéral (ce qui correspond à un enrichissement artificiel de la phase liquide). Ceci est cohérent avec l'idée que l'anharmonicité, qui est plus importante dans la phase liquide, a tendance à diminuer la valeur du  $\beta$ -facteur. Autrement dit, dans l'approximation harmonique, on favorise la présence d'isotopes lourds dans les systèmes où les effets de l'anharmonicité sont significatifs. Ainsi, si l'on calcule le fractionnement entre un liquide (anharmonique) et un minéral (peu anharmonique), on surestime la concentration en isotopes lourds dans la solution. Récemment, d'autres études ont été menées pour comprendre le fractionnement entre un minéral et une solution. Dans l'approximation harmonique, les calculs, basés le plus souvent sur les modes de vibration de clusters contenant seulement quelques molécules d'eau entourant le cation, donnent des résultats très variables et souvent en désaccord avec les données expérimentales. Beard et al. (2010) constatent en particulier sur les isotopes du fer, que les fractionnements minéral-solution expérimentaux sont systématiquement plus positifs que la plupart des estimations théoriques, en cohérence avec l'idée proposée ci-dessus. Notons toutefois que Rustad et al. (2010b) semblent parvenir

à corriger ce désaccord dans le cas du fer. Cet auteur note cependant que le problème reste entier pour d'autres éléments.

À partir de ce constat, il est nécessaire d'utiliser une méthode allant au-delà de l'approximation harmonique. Cette problématique est rendue plus compliquée par le fait que l'on s'intéresse notamment à une phase liquide. Une méthode de choix pour traiter les noyaux de façon quantique sans se placer dans l'approximation harmonique est la méthode des intégrales de chemins (voir sec. 2.4). Pour calculer les propriétés de fractionnement isotopique, il est nécessaire d'avoir accès à la variation d'énergie libre associée à un changement de masse (voir Perez et Tuckerman (2011)). Pour cela, on utilise la méthode de l'intégration thermodynamique (TI, voir sec. 1.4.2.b). Cette méthode, couplée à la PIMD sera dénotée TI-PIMD dans la suite.

Rappelons que cette méthode est très coûteuse en terme de temps de calcul. Pour alléger les calculs, et pour pouvoir tester la méthode et les nouveaux développements sur nos systèmes, nous avons réalisé les calculs en utilisant des potentiels empiriques (excepté pour le système  $\text{Li}_2\text{O}$  où l'on a également réalisé des calculs avec des méthodes *ab initio*).

Récemment, plusieurs travaux ont porté sur le calcul des propriétés de fractionnement isotopique dans le système eau-vapeur pour améliorer l'efficacité de la méthode (Ceriotti et Markland, 2013; Marsalek et al., 2014; Markland et Berne, 2012 et Pinilla et al. (2014)). Dans le travail que nous avons publié en collaboration avec M. E. Tuckerman (Marsalek et al., 2014), nous nous sommes également intéressés aux isotopes du lithium dans un cluster pour tester les nouveaux développements (estimateur du 4<sup>ème</sup> ordre viriel et échantillonnage de la masse, voir secs. 2.5.1.b et 2.5.1.a).

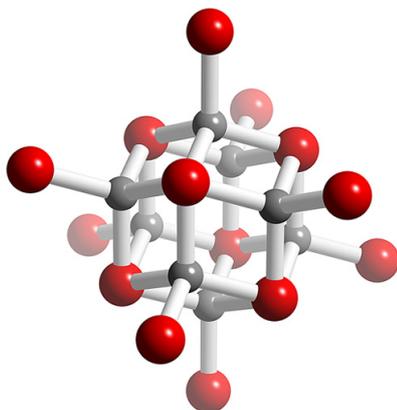
Dans l'étude présentée ici, nous nous sommes attachés à l'application de cette

méthode et de ses derniers développements pour l'étude d'un système géologique réaliste. D'un point de vue méthodologique, on cherche à donner des outils pour optimiser la convergence en fonction des paramètres de la simulation (nombre de répliques par exemple). On souhaite également comprendre l'effet de l'anharmonicité sur les propriétés de fractionnement isotopique. Pour cela, les calculs ont été menés en parallèle dans l'approximation harmonique et par la méthode TI-PIMD. Enfin, les résultats étant calculés pour des systèmes réalistes, ils permettent également de discuter de leur validité et de leur intérêt quant aux informations qui peuvent être apportées.

L'organisation de ce chapitre suit l'ordre suivant. Les paramètres de simulation sont présentés (structure initiale des boîtes de simulation, paramètres), les propriétés vibrationnelles du solide et structurales du liquide sont étudiées avec des potentiels empiriques. Ensuite, les résultats obtenus pour le calcul des estimateurs sont présentés pour chaque paramètre choisi et sont traités pour définir des critères de convergence sur chacun des paramètres. Dans la dernière partie de la section 4.3, les calculs des propriétés de fractionnement d'une part dans l'approximation harmonique et d'autre part avec la méthode TI-PIMD sont présentés. Dans cette partie, des calculs *ab initio* sont également présentés à titre de comparaison. Enfin, nous avons discuté les résultats obtenus et nous les avons comparés aux données expérimentales.

## 4.2. Paramètres des simulations

Dans cette section, nous allons présenter les différentes phases étudiées.



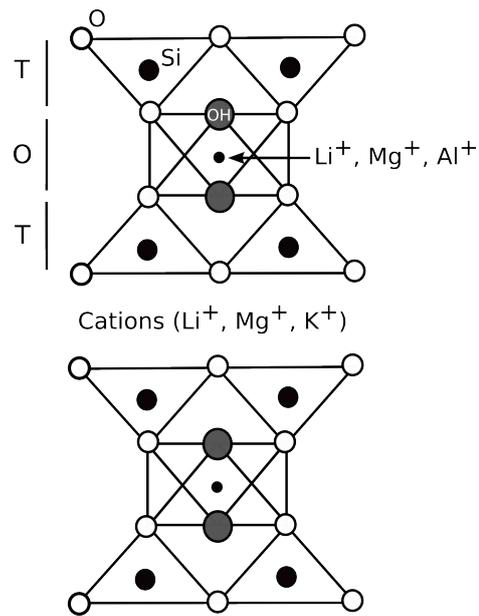
**Figure 4.23.:** Représentation schématique de la structure de la structure de  $\text{Li}_2\text{O}$ . Les atomes d'oxygène sont représentés en rouge et ceux de lithium en gris.

**$\text{Li}_2\text{O}$**  Nous avons étudié le minéral  $\text{Li}_2\text{O}$  qui est un minéral simple de structure cubique face centrée. La maille conventionnelle comporte 8 atomes de lithium et 4 atomes d'oxygène et a un paramètre de maille de  $4.61\text{\AA}$  (Bijvoet et al., 1926).  $\text{Li}_2\text{O}$  est un cristal ionique dans lequel les atomes de lithium sont situés dans des sites tétraédriques formés par 4 atomes d'oxygène. La distance expérimentale Li-O est de  $2\text{\AA}$  (Bijvoet et al., 1926). En plus de la maille conventionnelle  $\text{Li}_8\text{O}_4$ , nous avons modélisé les supercellules  $2\times 2\times 2$   $(\text{Li}_2\text{O})_{32}$  et  $3\times 3\times 3$   $(\text{Li}_2\text{O})_{108}$  afin d'étudier les effets de taille (voir sec. 4.3.6).

**Polyolithionite** Nous avons choisi de nous baser en priorité sur l'ensemble de données de Vigier et al. (2008) car les températures de l'étude sont proches de celles auxquelles on s'intéresse (basses températures de l'ordre de 300 à 400 K). Dans ces travaux, les minéraux synthétisés sont des smectiques dont les sites octaédriques sont soit occupés par des atomes de magnésium soit pour des atomes de lithium

(voir figure 4.24). Leur composition s'écrit  $(\text{Mg}_{3-x}\text{Li}_x)\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{Li}_x^{\text{ech}}$ , où  $\text{Li}^{\text{ech}}$  correspond aux atomes de lithium interstitiels interchangeables. La structure est difficilement modélisable du fait de la structure désordonnée des atomes de lithium et de leur faible concentration. Par exemple, pour les échantillons les plus concentrés de Vigier et al. (2008),  $x = 0.24$ . Nous avons préféré considérer un minéral de composition octaédrique bien définie, la polyolithionite, pour confronter nos résultats à des données expérimentales ou naturelles. Guggenheim et Bailey (1975) ont déterminé sa structure expérimentalement. Ils proposent un modèle ordonné (de symétrie C2) pour lequel les atomes de lithium ont des positions bien définies. Notons cependant que la composition chimique de la polyolithionite commune est  $\text{KLi}_2\text{Al}(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{F}, \text{OH})_2$  avec des teneurs en F pouvant être importantes. Par souci de simplicité nous avons choisi une polyolithionite sans fluor. L'analogie entre la polyolithionite modélisée et la smectite n'est pas évidente ; Kowalski et Jahn (2011) ont notamment montré des variations non négligeables entre les propriétés de fractionnement de différents polytypes de la polyolithionite. Cependant, la comparaison des données impliquant des micas alumineux et magnésiens montre peu de différence entre les deux (voir discussion en 4.4.3 et figure 4.41).

Dans ces deux minéraux modélisés et synthétisés, les atomes de lithium sont situés dans une couche de sites octaédriques (voir figure 4.24) formés par 6 atomes d'oxygène. Cette couche est située entre deux couches de tétraèdres  $\text{SiO}_4$ . L'ensemble (Tetra-Octa-Tetra) est organisé en feuillets, séparés soit par des atomes de potassium (polyolithionite), soit par des atomes de magnésium ou lithium (smectite synthétisée par Vigier et al. (2008)). Afin de mesurer la composition isotopique du lithium dans les sites octaédriques uniquement, Vigier et al. (2008) ont procédé d'abord à une substitution des  $\text{Li}^+$  interfoliaires par des cations  $\text{NH}_4^+$ . Dans la structure modélisée, les sites octaédriques qui ne sont pas occupés par un atome de lithium sont occupés par des atomes d'aluminium tandis qu'ils sont occupés par des atomes de magnésium dans les minéraux synthétisés.



**Figure 4.24.:** Représentation schématique de la structure du minéral smectite et polyolithionite. Les sites tétraédriques de la smectite synthétisée par Vigier et al. (2008) sont remplis par les ions  $\text{Li}^+$  ou  $\text{Mg}^+$  et les sites tétraédriques de la polyolithionite sont remplis par les ions  $\text{Al}^+$  ou  $\text{Li}^+$ . La structure en feuillets comprend trois étages T (tétraédre,  $\text{SiO}_4$ ) O (octaédrique) et T. Dans chacune des structures, les cations inter-feuillets sont présents pour compenser la charge. Dans la polyolithionite, les ions inter-feuillets sont des ions  $\text{K}^+$ .

**Liquide** La phase liquide est construite à partir d'une boîte de 64 molécules d'eau dont les positions ont été extraites d'une dynamique moléculaire à 300 K dans une boîte de dimension 12.41 Å (correspondant à une densité de 1.005). Dans cette boîte, deux molécules d'eau ont été remplacées par 1 atome de lithium et un atome de chlore (pour conserver la neutralité du système). Dans cette étude, le système obtenu est dénoté  $\text{Li}^+$  et tous les résultats discutés sont obtenus avec ce système. À partir de cette configuration, une autre boîte de simulation a été construite pour étudier les effets de taille ( $\text{Li}_4[\text{H}_2\text{O}]_{510}$ ). Les résultats sont présentés dans la section 4.3.6.

**Calcul du fractionnement** Dans ce chapitre, deux méthodes sont utilisées pour calculer le fractionnement isotopique. La première méthode consiste à utiliser l'approximation harmonique (voir sec. 2.5.2) pour calculer le spectre vibrationnel puis le  $\beta$  facteur du système. La seconde méthode consiste à utiliser la TI-PIMD (voir sec. 2.5.1) pour calculer directement la variation d'énergie libre associée à un changement de masse.

**Modélisation des interactions** Les calculs empiriques sont réalisés en utilisant les potentiels présentés en section 2.2.1. Pour  $\text{Li}_2\text{O}$  et  $\text{Li}^+\text{-O}$  (dans la solution), il s'agit de potentiels de type Buckingham. Pour la molécule d'eau, le potentiel utilisé est le potentiel q-SPC/Fw, la liaison Li-O est modélisée avec un potentiel de type Buckingham et les autres interactions sont traitées en utilisant des potentiels de type Lennard-Jones adaptés pour les liaisons faibles (voir sec. 2.2.1).

Pour les calculs *ab initio*, les pseudopotentiels utilisés sont de type Troullier-Martins (Troullier et Martins, 1991) et ont été générés avec la fonctionnelle BLYP. Le cutoff en énergie utilisé est de 160 Ry en accord avec la courbe de convergence de la pression calculée sur le système  $\text{Li}_2\text{O}$  (voir sec. 2.2.2.f).

**Dynamique Moléculaire** Pour les dynamiques moléculaires empiriques et *ab initio*, la température est contrôlée avec des chaînes de thermostats de type Nosé-Hoover (Martyna et al., 1992). Chaque PIMD est précédée d'une MD équilibrée, à température finie, durant 20 ps. La configuration finale sert de point initial pour mettre en place les répliques (voir sec. 2.4) puis le système est à nouveau équilibré durant 20 ps. Enfin, une trajectoire PIMD est simulées. La longueur de la trajectoire dépend de la convergence des estimateurs (voir sec. 4.3.6).

## 4.3. Résultats

Dans cette partie, nous présentons les résultats que nous avons obtenus lors de cette étude. Dans un premier temps, nous avons vérifié que les potentiels empiriques utilisés étaient bien adaptés pour le calcul des fréquences de vibration pour le solide. Ensuite, nous avons étudié la structure du liquide. Puis, nous avons étudié la convergence des estimateurs de la méthode TI-PIMD en fonction des paramètres de simulation et pour des nouveaux développements (choix d'une seule masse et 4ème estimateur viriel).

### 4.3.1. Structure Li<sub>2</sub>O et polyolithionite

Dans le tableau 4.9, nous présentons les paramètres de maille calculés et expérimentaux pour Li<sub>2</sub>O et pour la polyolithionite. Notons que les calculs *ab initio* ont été réalisés avec la fonctionnelle PBE et avec la fonctionnelle BLYP.

	BLYP	PBE	Emp.	Exp.
Polyolithionite, Guggenheim et Bailey (1975)				
a	-	5.25	-	5.20
b	-	9.09	-	9.01
c	-	10.50	-	10.12
angle $\beta$	-	100.24	-	100.77
Li <sub>2</sub> O, Goel et al. (2004)				
a	4.62	4.63	4.62	4.60

**Table 4.9.:** Paramètres structuraux calculés et expérimentaux de la polyolithionite et de Li<sub>2</sub>O

### 4.3.2. Spectre vibrationnel de Li<sub>2</sub>O

Dans cette partie, les propriétés vibrationnelles du système Li<sub>2</sub>O calculées avec des potentiels empiriques (Goel et al., 2004) et des méthodes *ab initio* sont comparées

aux fréquences expérimentales.

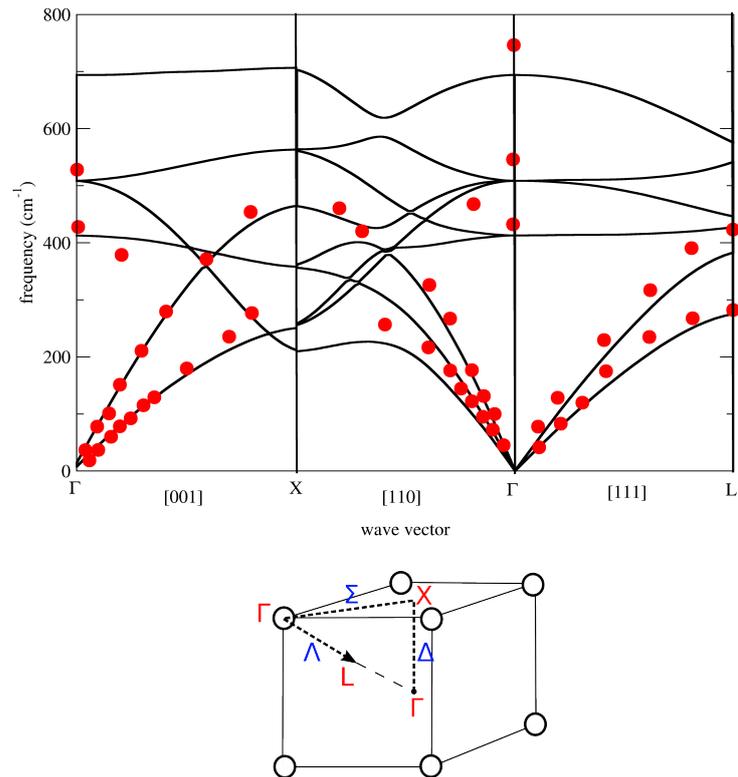
Goel et al. (2004) ont utilisé des potentiels empiriques de type Buckingham (voir sec. 2.2.1) afin de reproduire les mesures expérimentales des fréquences de vibrations. Les fréquences mesurées correspondent aux fréquences selon les axes de plus haute symétrie ( $\Delta$ ,  $\Sigma$  et  $\Lambda$ ) de la zone de Brillouin (voir figure 4.25, à droite). En utilisant la DFPT (Baroni et al., 2001) en *ab initio*, nous avons calculé les courbes de dispersion correspondant aux mesures expérimentales (Osaka et Shindo, 1984, figure 4.25). Les calculs sont réalisés sur la maille  $\text{Li}_8\text{O}_4$  en utilisant la méthode DFPT.

Le spectre vibrationnel a été également calculé (voir sec 4.3.2). D'autre part, les calculs empiriques réalisés par Goel et al. (2004) ont été reproduits afin de calculer l'accord entre les fréquences calculées avec un potentiel empirique et les mesures expérimentales (Fayler et al., 1987).

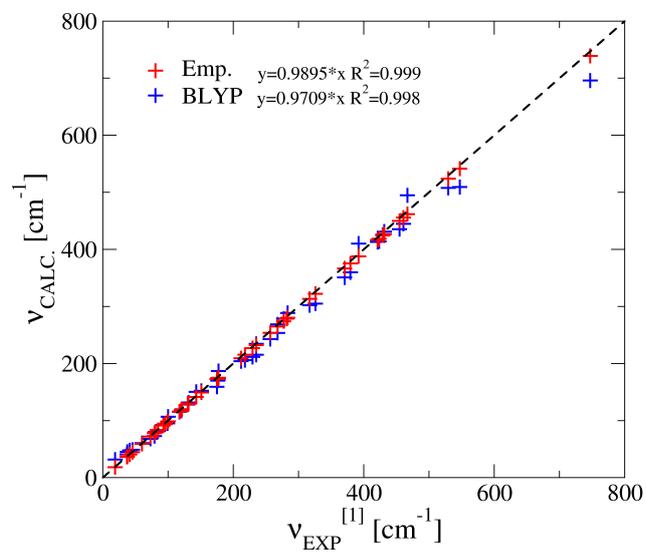
Dans la figure 4.26, les valeurs des fréquences calculées par des méthodes *ab initio* et empiriques ont été tracées en fonction de la valeur expérimentale. L'erreur sur le calcul des fréquences empiriques est de 1% tandis qu'elle est de 3% en utilisant la fonctionnelle BLYP.

### 4.3.3. Fonctions de distribution radiales du liquide

Afin de vérifier que le liquide est correctement simulé par les potentiels empiriques que nous avons utilisés (modèle de l'eau q-SPC/Fw, Buckingham et Lennard-Jones, voir sec. 2.2.1), nous avons étudié les fonctions de distribution radiales du système  $\text{Li}^+$ . De plus, afin d'étudier l'effet de la prise en compte des effets quantiques nucléaires sur la structure de notre liquide, nous avons comparé les RDF calculées avec la méthode PIMD et la MD classique (voir figures 4.28 (a), (b) et (c)). D'autre part, ces résultats sont comparés aux données expérimentales de Soper (2000)



**Figure 4.25.:** À gauche : fréquences de  $\text{Li}_2\text{O}$  expérimentales (points rouges) et courbes de dispersion calculées par des méthodes *ab initio* avec la fonctionnelle BLYP. À droite : chemins parcourus pour le calcul des propriétés vibrationnelles dans l'espace réciproque. Les points de symétrie ( $\Gamma$ , X et L) sont indiqués en rouge et les directions de symétrie ( $\Delta$ ,  $\Sigma$  et  $\Lambda$ ) en bleu.



**Figure 4.26.:** Calcul de la variation des fréquences de  $\text{Li}_2\text{O}$  calculées (en rouge BLYP, en bleu potentiels empiriques, Goel et al. (2004)) par rapport aux valeurs mesurées expérimentalement par Fayler et al. (1987))

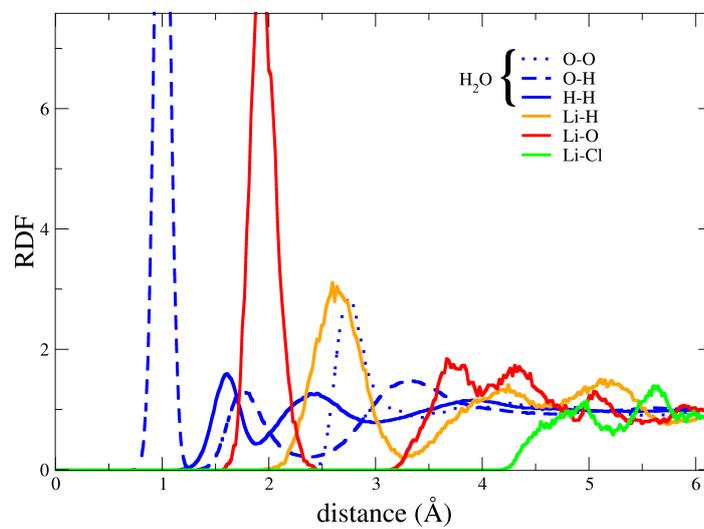
et aux calculs de Stern et Berne (2001), pour de l'eau liquide, réalisés avec des potentiels empiriques MCDHO (mobile charge densities in harmonic oscillators), qui, bien qu'ils soient différents de ceux que nous avons utilisés, séparent également les effets quantiques nucléaires pour ne pas les prendre en compte plusieurs fois.

Dans la figure 4.27, les fonctions de distribution radiales (RDF), calculées avec les potentiels empiriques à 300 K obtenues sur une trajectoire PIMD sont présentées pour le système  $\text{Li}^+$ . Pour simplifier, les courbes correspondant aux fonctions de distribution des molécules d'eau sont en bleu et les RDF associées au lithium sont d'une autre couleur. Comme le suggèrent Lyubartsev et al. (2001), seule la première couche de solvatation, composée de 4 molécules d'eau à température ambiante, est influencée par la présence du cation  $\text{Li}^+$ . En effet, pour l'eau liquide, on observe le pic caractéristique des liaisons covalentes O-H centré en  $1\text{\AA}$  ainsi que le pic de la liaison hydrogène entre  $1.4$  et  $2.4\text{\AA}$ , ce qui est similaire à ce qui est observé pour de l'eau liquide (Soper, 2000; Stern et Berne, 2001).

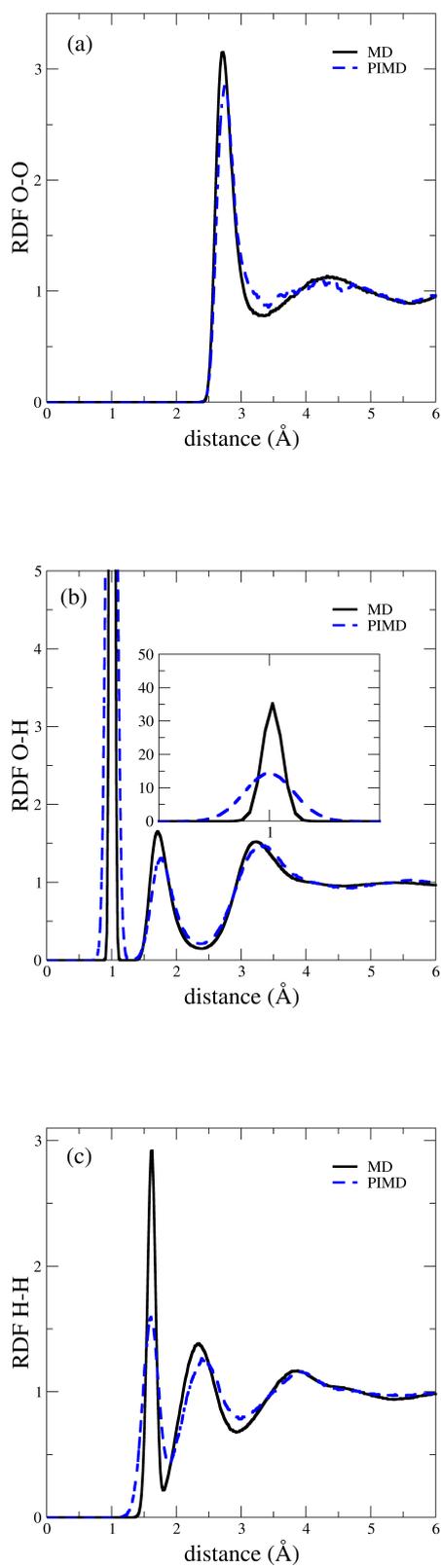
Sur la distribution des distances entre les atomes Li-Cl, on vérifie qu'il n'y a pas de recombinaison entre les deux ions au cours de la trajectoire (dans LiCl,  $d(\text{LiCl})=2.7\text{\AA}$  et sur la figure 4.27  $d(\text{LiCl})>4\text{\AA}$ ).

Sur la RDF Li-O, on remarque que le premier pic est situé à environ  $2\text{\AA}$ , ce qui correspond aux distances calculées pour les atomes d'oxygène des molécules d'eau de la première couche autour du lithium obtenu par des méthodes *ab initio* (Lyubartsev et al., 2001).

Dans les figures 4.28 (a), (b) et (c), nous avons tracé les RDF associées aux atomes des molécules d'eau afin d'observer l'effet de la prise en compte des effets quantiques nucléaires et afin de comparer cet effet aux calculs de Stern et Berne (2001) et aux données expérimentales de Soper (2000). Rappelons que le modèle empirique que nous avons utilisé pour l'eau (q-SPC/Fw) a été choisi pour que les



**Figure 4.27.:** Fonctions de distribution radiales (RDF) calculées sur une trajectoire PIMD du liquide  $\text{Li}^+$  à 300 K. Les RDF associées aux molécules d'eau sont représentées en bleu (en pointillés O-O, en tirets O-H et en trait plein H-H). En orange : RDF Li-H ; en rouge : RDF Li-O ; et en vert : RDF Li-Cl).



**Figure 4.28.:** Comparaison des RDF calculées sur une trajectoire PIMD et MD à 300 K. (a), RDF O-O. (b), RDF O-H. (c), RDF H-H.

effets quantiques nucléaires ne soient pas déjà inclus dans le potentiel (voir sec. 2.2.1).

Dans la figure 4.28 (a), on observe que le premier pic correspondant aux distances O-O est situé autour de  $2.7\text{\AA}$  pour les deux trajectoires. Néanmoins, comme le montrent les calculs de Stern et Berne (2001), la prise en compte des effets quantiques nucléaires élargit légèrement ce pic et décale son maximum vers les plus grandes distances.

La RDF O-H est intéressante (voir fig. 4.28 (b)) car elle décrit à la fois les liaisons covalentes dans la molécule d'eau et les liaisons hydrogène. Dans l'eau, le pic des liaisons covalentes est situé autour à  $1\text{\AA}$  et celui des liaisons hydrogène, plus large, est situé entre  $1.4$  et  $2.4\text{\AA}$ . Stern et Berne (2001) ont montré que, en utilisant une méthode prenant en compte les effets quantiques nucléaires (avec la méthode PIMD) mais en utilisant des potentiels excluant les effets quantiques, le pic de la liaison covalente s'élargissait pour avoir une forme similaire à celui mesuré par Soper (2000). Dans nos calculs, avec le modèle q-SPC/Fw, nous observons également un élargissement de ce pic. De plus, la valeur du maximum d'intensité ( $\approx 15$ ) s'accorde avec les mesures expérimentales. Ce résultat traduit le fait qu'en prenant en compte les effets nucléaires quantiques, les atomes d'hydrogène peuvent se déplacer plus loin des minima d'énergie du système. Pour les plus grandes distances, l'effet de la prise en compte des effets quantiques nucléaires est moins significative mais on remarque tout de même un décalage vers les plus grandes distances.

Pour la liaison H-H (voir fig. 4.28 (c)), on retrouve des variations similaires entre nos calculs et les résultats de Stern et Berne (2001). À nouveau, l'effet le plus marqué se situe sur le premier pic, pour lequel l'intensité est divisée par 2. De façon générale, pour les RDF associées aux atomes des molécules d'eau, on observe

une légère déstructuration du liquide (diminution des maxima et augmentation des minimums) en PIMD.

#### 4.3.4. Notations

Afin de calculer le facteur de fractionnement  $\alpha$  d'un équilibre solide-solution, nous allons utiliser la méthode TI-PIMD qui permet d'avoir accès aux valeurs des  $\beta$ -facteur de solides et de liquides. Nous rappelons que l'on peut définir un b-facteur (voir sec. 1.4.1) tel que :

$$\ln b(M) = \frac{F(M)}{k_B T} - \frac{3}{2k_B T} \ln(M) \quad (4.155)$$

Et que le b-facteur est relié au  $\beta$ -facteur par :

$$\ln \beta = \ln b(M^*) - \ln b(M) \quad (4.156)$$

où  $M^*$  et  $M$  sont les masses des deux isotopes.

Le  $\beta$ -facteur est donc relié à la variation d'une fonction thermodynamique avec le facteur masse. Dans le cadre de la méthode de l'intégration thermodynamique, on peut écrire :

$$\ln \beta = \int_0^1 \frac{\ln b(\lambda)}{d\lambda} \quad (4.157)$$

où  $\lambda$  est un paramètre fonction de la masse de l'atome, variant entre 0 et 1 lorsque la masse varie de  $M$  à  $M^*$ .

Le lien entre  $d \ln b / d\lambda$  et l'énergie libre du système est donné par :

$$\frac{d \ln b(\lambda)}{d\lambda} = \frac{1}{k_B T} \left[ \frac{dF}{d\lambda} - \frac{3}{2} \frac{dM(\lambda)}{d\lambda} \right] \quad (4.158)$$

On peut calculer  $d\ln b(\lambda)/d\lambda(t)$  pour un pas donné d'une trajectoire PIMD à partir de différents estimateurs de  $dF(\lambda)/d\lambda$ . Les différents estimateurs sont le primitif du  $2^{nd}$  (Primitive  $2^{nd}$ ) et du  $4^{ème}$  ordre (primitive  $4^{th}$ ), ainsi que les deux estimateurs viriels correspondants (virial  $2^{nd}$  et  $4^{th}$ ). Dans la méthode PIMD, les estimateurs instantanés fluctuent sensiblement au cours de l'échantillonnage de l'espace des phases. Le  $d\ln b(\lambda)/d\lambda$  du système sera donné par la moyenne temporelle de cet estimateur sur la trajectoire PIMD. Énoncé autrement, la méthode PIMD permet d'échantillonner l'énergie libre sur l'espace des phases du système.

Pour simplifier les écritures, nous définissons une grandeur B tel que :

$$B(Li_2O) = \langle d\ln b(t)/d\lambda \rangle_t (Li_2O) \quad (4.159)$$

$$B(Li^+) = \langle d\ln b(t)/d\lambda \rangle_t (Li^+Cl^-[H_2O]_{62}) \quad (4.160)$$

B est une moyenne temporelle d'un estimateur pour une trajectoire de dynamique moléculaire PIMD caractérisée par une durée, un nombre de répliques (P), une température (T) et une masse ou un paramètre  $\lambda$ . Dans cette partie, nous allons étudier la dépendance de B par rapport à ces paramètres et pour les différents estimateurs possibles, de manière à obtenir une valeur convergée et associée à une erreur bien définie. Dans la suite, on appellera B "l'estimateur", par simplification. Pour alléger la notation, on omettra volontairement d'indiquer les paramètres qui seront précisés dans le texte. Notons que les masses du lithium sont données en unité de masse protonique (a. m. u.).

Dans cette étude, le paramètre de masse  $\lambda$  a été choisi proportionnel à  $\frac{1}{\sqrt{(M)}}$  (Marsalek et al., 2014, voir sec. 2.5.1.a). Dans ces conditions, on peut montrer que :

$$\ln \beta \approx B_{\lambda=0.5} \quad (4.161)$$

Ceci permet d'obtenir une bonne approximation du  $\beta$ -facteur en n'effectuant qu'une seule dynamique, pour la masse  $M=6.489$  du lithium ( $\lambda = 0.5$ , voir sec. 4.3.6.c).

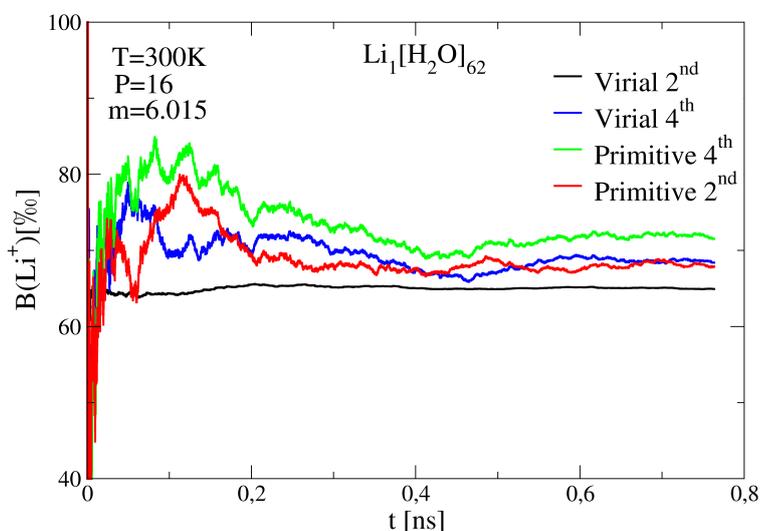
### 4.3.5. Calcul des estimateurs en fonction du temps

Dans cette section, nous présentons l'ensemble de nos calculs de  $B$  en fonction du temps pour tous les paramètres à considérer. Ces résultats bruts seront ensuite exploités dans la section 4.3.6 afin de rechercher les paramètres optimaux de la PIMD et pour tester les nouveaux développements de la méthode.

**Exemple d'évolution en fonction du temps** La figure 4.29 présente la variation de  $B(\text{Li}^+)$  pour une trajectoire réalisée en utilisant 16 répliques, une masse du lithium 6.015 et une température de 300 K. La longueur de la trajectoire est de 0.75 ns. À l'exception de l'estimateur viriel du  $2^{\text{nd}}$  ordre (en noir), on observe une forte variabilité des estimateurs en début de trajectoire. Notons que les estimateurs primitifs  $4^{\text{ème}}$  ordre (en vert) et viriel  $4^{\text{ème}}$  ordre (en bleu) sont obtenus à partir de l'estimateur primitif du  $2^{\text{nd}}$  ordre (en rouge), dont la variabilité est forte en début de trajectoire.

Notons que dans la suite de ce chapitre, on ne s'intéressera plus qu'aux estimateurs viriels ( $2^{\text{nd}}$  ordre et  $4^{\text{ème}}$  ordre).

**Variation du nombre de répliques** Dans les figures 4.30 (a) et 4.30 (b), l'évolution des estimateurs viriels du  $2^{\text{nd}}$  ordre et du  $4^{\text{ème}}$  ordre de  $B(\text{Li}^+)$  est calculée pour plusieurs trajectoires correspondant à des nombres de répliques différents. On note qu'en augmentant le nombre de répliques, les fluctuations de l'estimateur du  $4^{\text{ème}}$  ordre sont moins importantes pour le liquide (voir figure 4.30 (b)). Notamment, pour 8 et 16 répliques, la convergence est significativement moins rapide qu'avec 32 et 64 répliques. Dans la partie 4.3.6, un critère pour caractériser la convergence

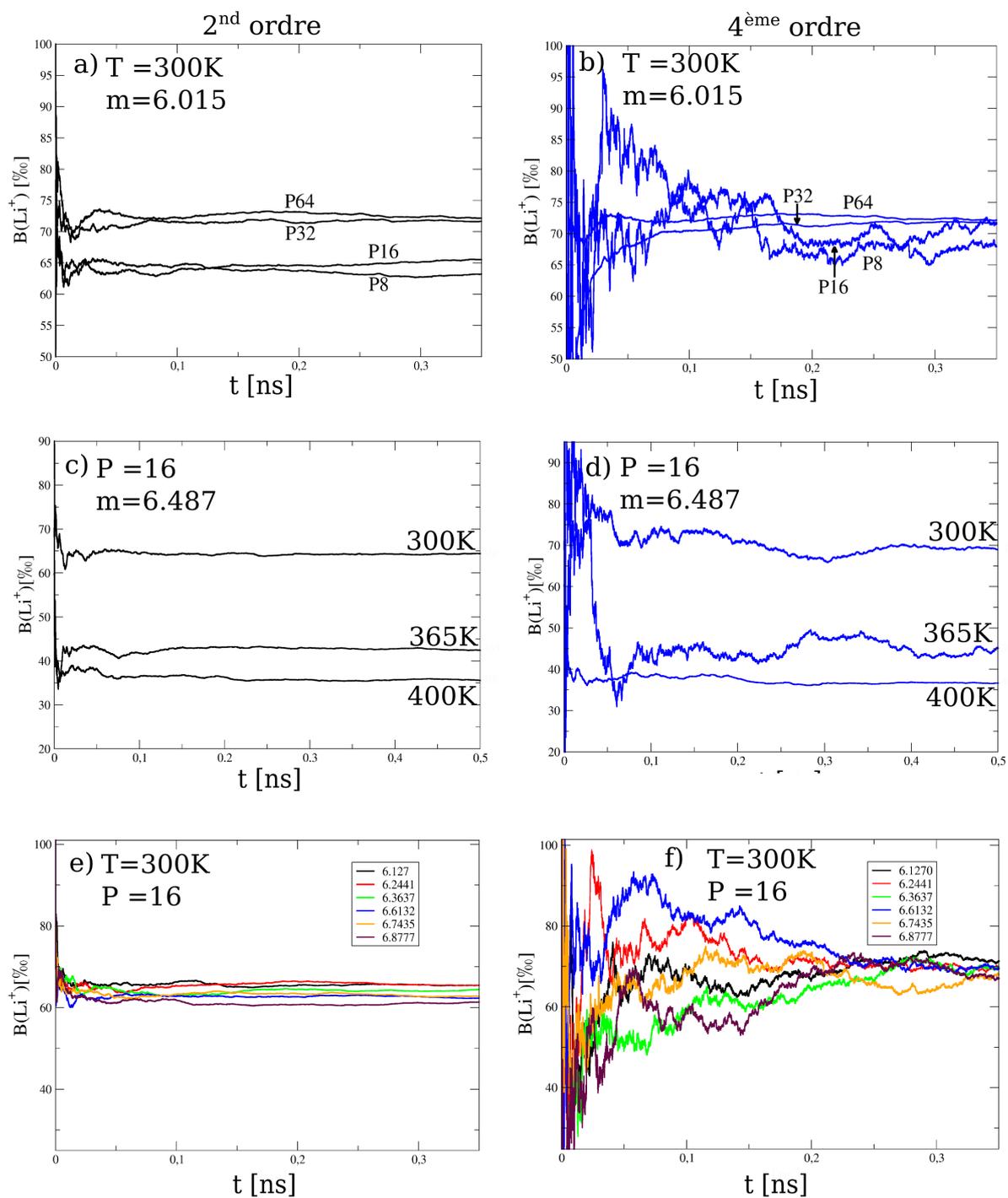
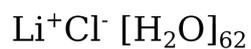


**Figure 4.29.:** Calcul de  $B(\text{Li}^+)$  [%], obtenu à partir de différents estimateurs (viriel 2<sup>nd</sup> ordre, en noir ; viriel 4<sup>ème</sup> ordre, en bleu ; primitif 2<sup>nd</sup> ordre, en rouge ; primitif 4<sup>ème</sup> ordre, en vert) en fonction du temps sur une trajectoire de 0.75ns.

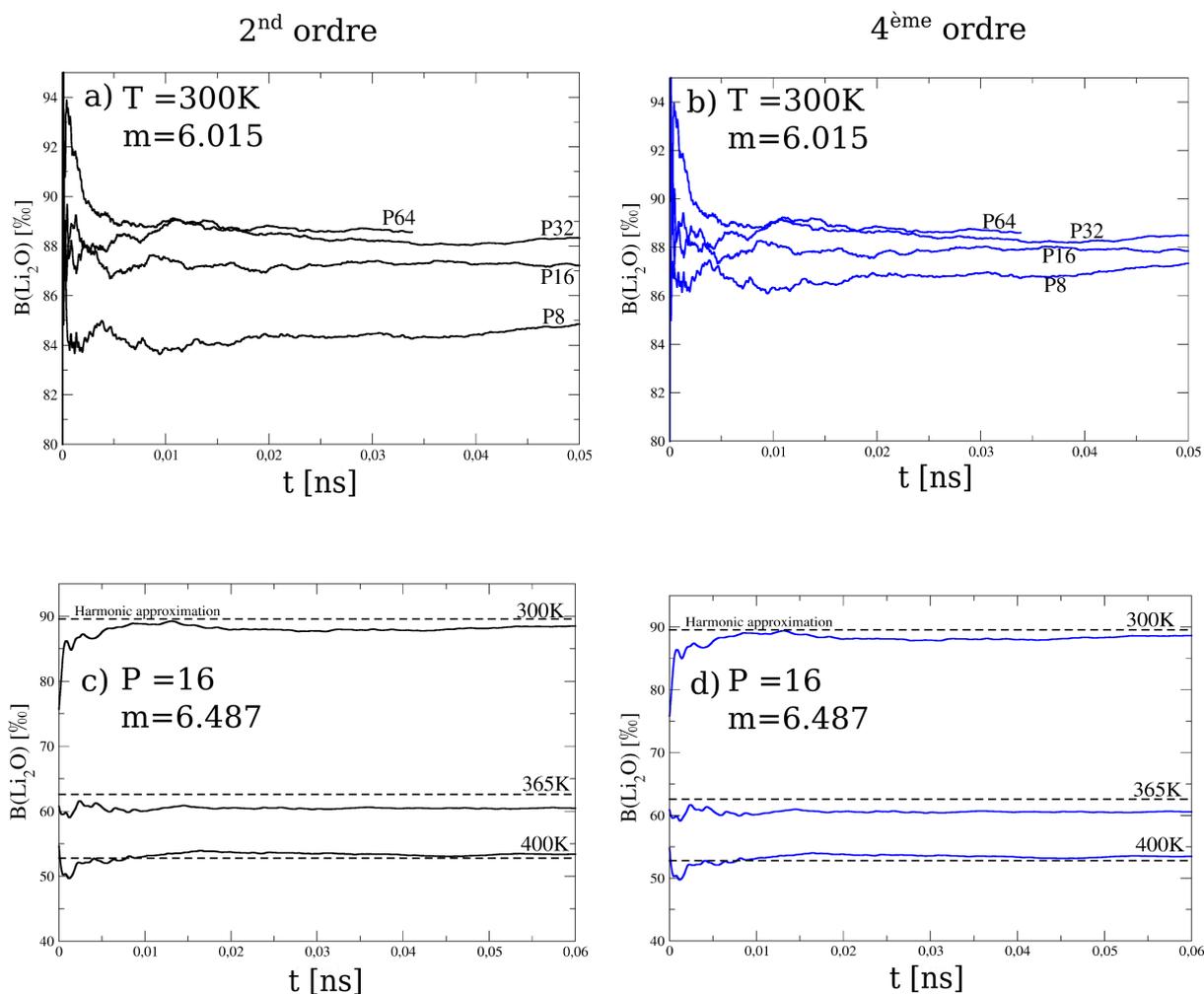
est proposé et testé sur les estimateurs viriels en utilisant une trajectoire réalisée avec 16 répliques. La convergence en fonction du nombre de répliques sera discutée en section 4.4.

Pour  $B(\text{Li}_2\text{O})$  (figures 4.31 (a) et 4.31 (b)), les fluctuations sont de faible amplitude et rapidement amorties par rapport aux fluctuations relatives au système liquide. Cela est dû au fait que les atomes sont localisés et donc que l'espace des phases à explorer est significativement réduit par rapport à celui du liquide.

**Variation de la température** Les courbes 4.30 (c) et 4.30 (d) montrent l'évolution de  $B(\text{Li}^+)$  pour plusieurs températures (à 300 K, 365 K et 400 K). Les courbes 4.31 (c) et 4.31 (d) montrent l'évolution de  $B(\text{Li}_2\text{O})$  en fonction de la température (à 300 K, 365 K et 400 K). La masse utilisée est  $m=6.4866$  et correspond à  $\lambda=0.5$ .



**Figure 4.30.:** Évolution des estimateurs de  $B(\text{Li}^+)$  en fonction du temps pour un nombre de répliques variable ( $P$ ), pour trois températures et pour 6 masses différentes. La colonne de gauche correspond aux calculs avec l'estimateur viriel du 2<sup>nd</sup> ordre et la colonne de droite correspond aux calculs avec l'estimateur viriel du 4<sup>ème</sup> ordre.



**Figure 4.31.:** Évolution des estimateurs de  $B(\text{Li}_2\text{O})$  en fonction du temps pour un nombre de répliques variable ( $P$ ) et pour trois températures. La première colonne correspond aux calculs avec l'estimateur viriel du  $2^{\text{nd}}$  ordre et la seconde colonne avec l'estimateur viriel du  $4^{\text{ème}}$  ordre. Les pointillés représentent une valeur équivalente obtenue dans l'approximation harmonique (calcul à  $\Gamma$  sur  $(\text{Li}_2\text{O})_{32}$ , voir texte 4.3.5).

Dans la figure 4.31 (c) et (d), les pointillés représentent la valeur obtenue pour  $\ln\beta^7 Li_{Li_2O}$  dans l'approximation harmonique en utilisant des potentiels empiriques (voir 4.13) à 300 K, 365 K et 400 K. Cette valeur est comparable à la valeur de  $B(Li_2O)$  pour  $\lambda=0.5$  obtenue en TI-PIMD (voir sec. 4.3.6.c).

**Variation de la masse** L'évolution des valeurs de  $B(Li^+)$  est tracée pour différentes masses pour l'estimateur viriel du  $2^{nd}$  ordre dans la figure 4.30 (e) et l'estimateur viriel du  $4^{ème}$  ordre dans la figure 4.30 (f). Dans le cadre de ce travail, on s'intéresse aux trajectoires réalisées pour plusieurs masses comprises en  ${}^6Li$  et  ${}^7Li$ . L'objectif est d'optimiser l'intégration thermodynamique (associée à un changement de masse), en vue d'obtenir la variation d'énergie libre et le  $\beta$  facteur (voir sec. 4.3.6.c). On observe que pour toutes les masses choisies, les fluctuations sont très importantes avec l'estimateur viriel du  $4^{ème}$  ordre en comparaison avec l'estimateur viriel du  $2^{nd}$  ordre.

### 4.3.6. Convergence des estimateurs

Le coût computationnel augmente proportionnellement au nombre de répliques, à la longueur des trajectoires et au nombre de masses nécessaires pour réaliser l'intégration thermodynamique :

$$t_{TI-PIMD} = t_{PIMD} \cdot N_m = t_{DM} \cdot P \cdot N_m$$

où  $t_{DM}$  correspond au coût en temps de calcul d'une dynamique moléculaire classique,  $P$  est le nombre de répliques, et  $N_m$  est le nombre de masses choisies pour l'intégration thermodynamique. Pour calculer les propriétés de fractionnement à l'aide de la méthode TI-PIMD, il est essentiel d'optimiser les paramètres (nombre de répliques et nombre de masses) ainsi que la longueur des trajectoires pour minimiser les temps de calcul. Dans cette section, les tests (réalisés à l'aide de potentiels empiriques, voir sec. 2.2.1) de la convergence en fonction de ces paramètres sont présentés. D'autre part, l'étude des effets de taille et de la concentration en lithium dans la solution sur le calcul des propriétés de fractionnement est présentée. Les calculs ont été réalisés à 300 K. En accord avec l'idée que l'effet de l'anharmonicité est plus important pour les isotopes les plus légers (Marsalek et al., 2014), la masse du lithium utilisée dans cette section est de 6.015 a.m.u.

#### 4.3.6.a. Convergence temporelle

**Paramètre de convergence** On définit un paramètre de convergence qui permet de calculer l'écart maximum entre toutes les valeurs de  $B$  durant les 100 dernières

picosecondes et l'instant  $t'$ .

$$B_{100}(t') = B(t') - \max(B(t) - B(t')) \quad (4.162)$$

$$\forall t \in [t' - 100, t'] \quad (4.163)$$

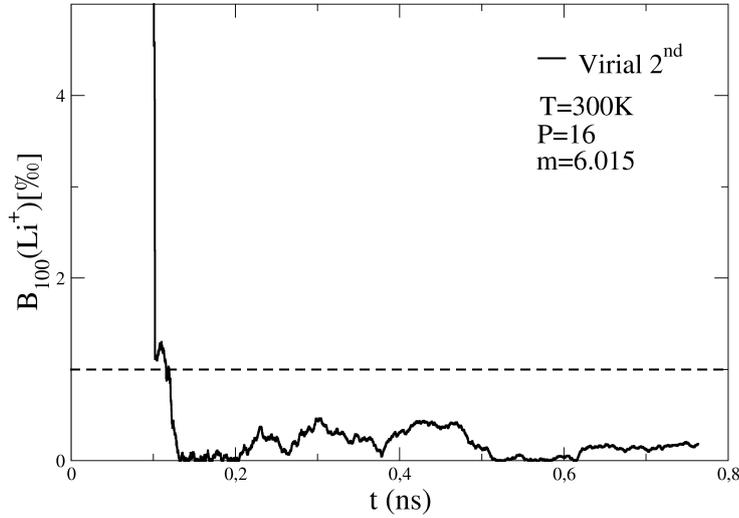
où  $B(t \in [t_n - 100, t_n])$  correspond à toutes les valeurs prises par  $B$  dans l'intervalle des 100 dernières ps.

**Critère de convergence** Pour caractériser la convergence du liquide en fonction du temps des estimateurs de  $B$ , nous avons choisi arbitrairement un critère tel que le paramètre de convergence  $B_{100}$  doit valoir moins de 1‰ durant 100ps. Ce critère correspond à l'ordre de grandeur des oscillations qui perdurent le long de la trajectoire.

**Cas du liquide** Une trajectoire de 0.8 ns a été calculée pour le système  $\text{Li}^+$  avec 16 répliques (voir figure 4.29). Afin de vérifier le critère proposé ci-dessus, on trace l'évolution du paramètre proposé dans l'équation (4.163) le long de la trajectoire. Puisque l'on souhaite que le critère soit vérifié durant au moins 100 ps, la trajectoire doit durer au moins 100 ps de plus que le premier instant auquel le critère est vérifié.

Dans la figure 4.32, nous avons représenté l'évolution de  $B_{100}(\text{Li}^+)$  (eq. (4.163)) pour l'estimateur viriel du 2<sup>nd</sup> ordre. Afin de vérifier que l'estimateur est bien convergé, on souhaite également que le critère de convergence soit respecté durant au moins 100 ps. Pour l'estimateur viriel du 2<sup>nd</sup> ordre, on observe que la convergence est atteinte pour 125ps.

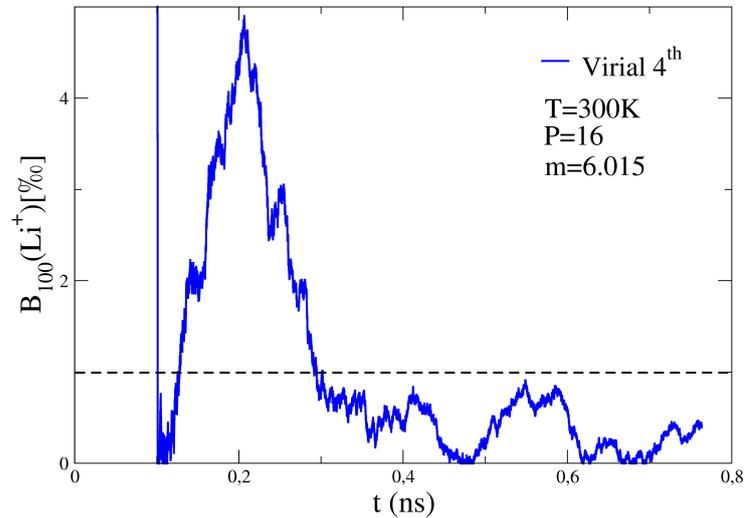
Dans la figure 4.33,  $B_{100}(\text{Li}^+)$ , obtenu en utilisant l'estimateur viriel du 4<sup>ème</sup> ordre, est présenté en fonction du temps. Sur cette figure, on remarque que le critère est



**Figure 4.32.:** Evolution de  $B_{100}(\text{Li}^+)$  en fonction du temps, calculée avec le viriel du 2<sup>nd</sup> ordre, pour une trajectoire de 750 ps produite à 300 K, avec 16 répliques et  $m=6.015$  a.m.u. Le trait en pointillés correspond au critère de convergence de 1%.

atteint environ à 125 ps puis n'est plus respecté entre 150 ps et 300 ps. Après 300 ps, le critère est respecté durant au moins 100 ps. Ce résultat est en accord avec les variations que l'on observe sur la figure 4.30 (b), où l'on remarque que les fluctuations de l'estimateur viriel du 4<sup>ème</sup> ordre sont importantes pour 16 répliques. Les plus fortes fluctuations de l'estimateur du 4<sup>ème</sup> ordre peuvent être dues à l'utilisation des forces au carré (voir eq. (2.140)). D'autre part, il est possible que le ré-échantillonnage de la trajectoire (2.132) soit une source d'erreurs numériques. En particulier, Ceriotti et al. (2012) discutent de l'efficacité du ré-échantillonnage pour les systèmes de grandes taille. Celui-ci fait intervenir une exponentielle qui tend vers 0 lorsque le nombre de particules augmente (somme sur le nombre de particules dans l'équation (2.132)). Il est donc possible que les fluctuations observées soient dues au fait que la limite numérique soit atteinte pour le calcul de l'exponentielle. Cette idée est soulignée par le fait que, pour un plus grand nombre de répliques,

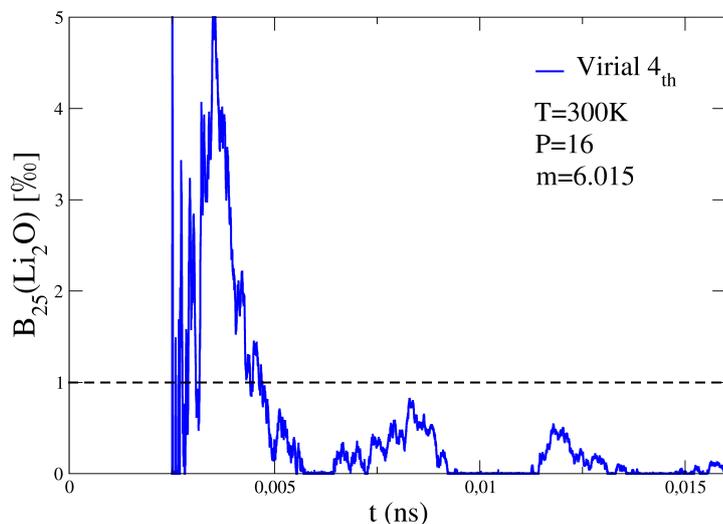
les fluctuations sont diminuées. En effet, l'exponentielle est également dépendante du nombre de répliques.



**Figure 4.33.:** Evolution de  $B_{100}(\text{Li}^+)$  en fonction du temps, calculée avec le viriel du 4<sup>ème</sup> ordre, pour une trajectoire de 750 ps produite à 300 K, avec 16 répliques et  $m=6.015$  a.m.u. Le trait en pointillés correspond au critère de convergence de 1%.

**Cas de  $\text{Li}_2\text{O}$**  Pour le minéral  $\text{Li}_2\text{O}$ , nous avons utilisé le paramètre de convergence  $B_{25}$  avec un critère tel que  $B_{25}$  soit inférieur à 1‰ durant un temps de 25ps car les fluctuations des estimateurs enregistrées (voir figure 4.31 (b)) sont très inférieures à celles obtenues pour le liquide (voir 4.30 (b)).

La figure 4.34 montre la variation de  $B_{25}(\text{Li}_2\text{O})$  (voir eq. 4.163). Avec un critère de convergence de 1‰ durant au moins 25ps, cet estimateur est convergé dès 50 ps. La vitesse de convergence, très différente de celle pour les liquides, peut être expliquée par la localisation des atomes dans les cristaux, ce qui implique que l'espace des phases à explorer est réduit.

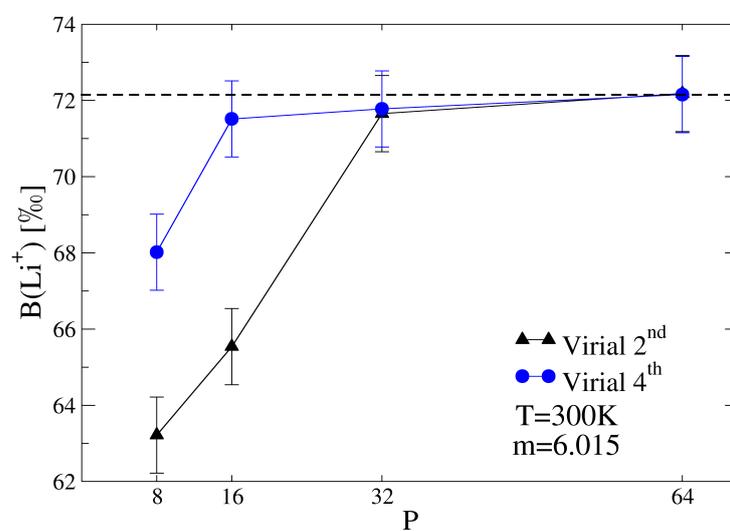


**Figure 4.34.:** Evolution de  $B_{25}(\text{Li}_2\text{O})$  en fonction du temps, calculée avec le viriel du 4<sup>ème</sup> ordre, pour une trajectoire de 16ps produite à 300 K, avec 16 répliques et  $m=6.015$  a.m.u. Le trait en pointillés correspond au critère de convergence de 1‰.

#### 4.3.6.b. Convergence en fonction du nombre de répliques

L'augmentation du nombre de répliques permet de mieux prendre en compte l'aspect quantique des noyaux (augmentation du degré de factorisation dans l'approximation de Trotter (voir section 2.4)). Cependant, afin de réduire les temps de calcul, on cherche à estimer le nombre de répliques minimum nécessaires pour chacun des systèmes.

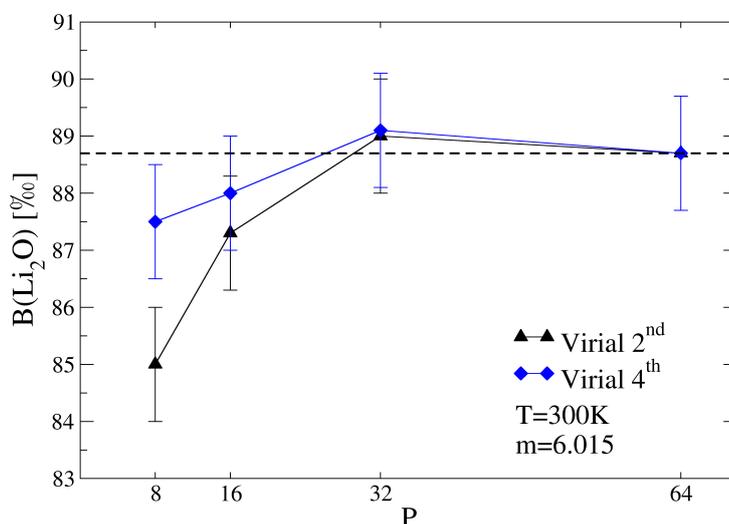
Dans la figure 4.35, on observe la convergence des estimateurs viriels (2<sup>nd</sup> ordre et 4<sup>ème</sup> ordre) en fonction du nombre  $P$  de répliques pour le liquide. La valeur calculée pour 64 répliques est considérée comme étant la valeur convergée. En utilisant le théorème du viriel au 2<sup>nd</sup> ordre, l'écart est inférieur à 1‰ à partir de 32 répliques tandis qu'en utilisant le théorème du viriel au 4<sup>ème</sup> ordre, l'écart est inférieur à 1‰ à partir de 16 répliques.



**Figure 4.35.:** Evolution de  $B(\text{Li}^+)$  en fonction du nombre de répliques utilisées, calculée avec le viriel du 2<sup>nd</sup> et 4<sup>ème</sup> ordre, pour des trajectoires de 350 ps produites à 300 K, avec 16 répliques et  $m=6.015$ . Les traits sont tracés pour guider la lecture. La ligne en pointillés représente la valeur convergée à 64 répliques.

Dans la figure 4.36, on observe la convergence des estimateurs viriels ( $2^{nd}$  ordre et  $4^{ème}$  ordre) en fonction du nombre  $P$  de répliques pour le minéral  $\text{Li}_2\text{O}$ . À nouveau, la convergence est atteinte à moins de 1‰ en utilisant 32 répliques pour l'estimateur viriel du  $2^{nd}$  ordre et 16 répliques pour l'estimateur viriel du  $4^{ème}$  ordre.

Le viriel du  $4^{ème}$  ordre permet donc d'améliorer la description quantique d'un système, ce qui offre l'opportunité d'utiliser un nombre de répliques réduit.



**Figure 4.36.:** Evolution de  $B(\text{Li}_2\text{O})$  en fonction du nombre de répliques utilisées, calculée avec le viriel du  $2^{nd}$  et  $4^{ème}$  ordre, pour des trajectoires de 50 ps produites à 300 K, avec 16 répliques et  $m=6.015$ . Les traits sont tracés pour guider la lecture. La ligne en pointillés représente la valeur convergée à 64 répliques.

Notons que ces résultats correspondent également à ce que nous avons pu observer sur d'autres systèmes tels que l'eau ou un cluster simple comprenant 1 Li et 4 molécules d'eau (voir Marsalek et al. (2014)).

### 4.3.6.c. Échantillonnage de la masse

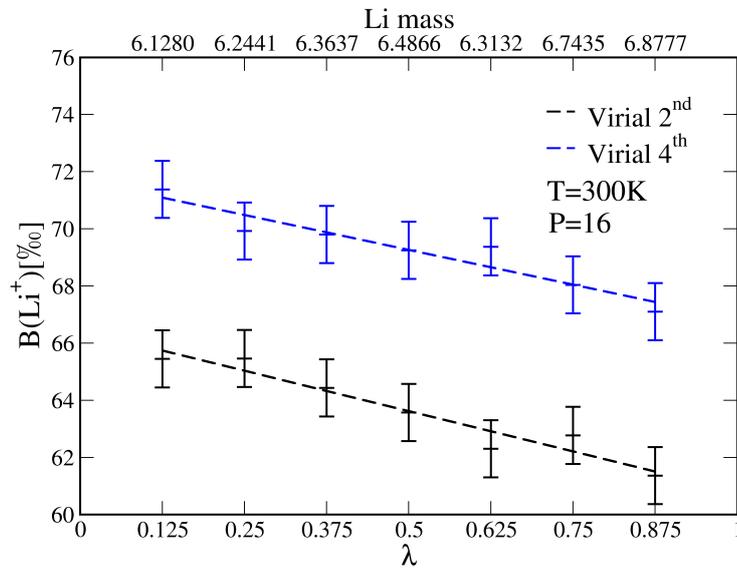
L'échantillonnage de la masse (voir sec. 2.5.1.a) peut être choisi arbitrairement dans l'Intégration Thermodynamique pour un échange isotopique. Dans ce chapitre, nous avons utilisé un paramètre  $\lambda$  qui est proportionnel à l'inverse de la racine carrée de la masse (voir sec. 2.5.1.a et Marsalek et al. (2014)).

Dans ce travail, nous avons testé cet échantillonnage en fonction du nombre de masses considérées (voir figure 4.37). Pour cela, des intégrations thermodynamiques différentes sont calculées : une sur l'intervalle subdivisé en deux parts égales ( $\lambda = 0.5$ ,  $m=6.4866$ ) ; la seconde sur trois masses correspondant à une nouvelle subdivision ( $\lambda = 0.25; 0.5; 0.75$ ) ; et une dernière sur 7 masses à nouveau réparties régulièrement ( $\lambda = 0.125; 0.25; 0.375; 0.5; 0.625; 0.75; 0.875$ ). Notons que les masses sont choisies régulièrement de façon à réaliser une intégration équipondérée.

Dans la figure 4.37, les valeurs de  $B(\text{Li}^+)$  sont calculées pour 7 masses suivant un échantillonnage en racine carrée de la masse. La température est fixée à 300 K et nous avons utilisé 16 répliques. Pour cet échantillonnage, les valeurs obtenues avec les estimateurs viriels au  $2^{\text{nd}}$  et  $4^{\text{ème}}$  ordre sont calculées. Notons que le fait que le viriel du  $2^{\text{nd}}$  ordre ne soit pas complètement convergé à  $P=16$  ne change pas les résultats sur l'échantillonnage de la masse (on observe toujours la corrélation, décalée vers les valeurs inférieures). On remarque tout de même que l'écart entre le viriel du  $2^{\text{nd}}$  et du  $4^{\text{ème}}$  ordre varie en fonction des masses choisies.

nombre de masses pour la TI	$\ln\beta$ [% <sub>00</sub> ]	
	Viriel $2^{\text{nd}}$	Viriel $4^{\text{ème}}$
1	63.6	69.2
3	63.9	69.1
7	63.6	69.3

**Table 4.10.:** Valeurs de  $\ln\beta$  pour des intégrations thermodynamiques à 1, 3 ou 7 points (ou masses) calculées avec les estimateurs viriels du  $2^{\text{nd}}$  et du  $4^{\text{ème}}$  ordre.



**Figure 4.37.:**  $B(\text{Li}^+)$  obtenus à l'aide des estimateurs viriels du 2<sup>nd</sup> et 4<sup>ème</sup> ordre en fonction du paramètre de masse  $\lambda$  pour un échantillonnage  $m(\lambda)$  inversement proportionnel à la racine carrée de la masse (voir sec. 2.5.1.a). Les barres d'erreurs de  $\pm 1\%$  correspondent au critère choisi pour la convergence en temps. Les traits en pointillés correspondent à la régression linéaire calculée pour les 7 masses.

Dans le tableau 4.10, nous avons répertorié les valeurs de  $\ln\beta$  obtenues en intégrant  $B$  en utilisant 1, 3 ou 7 masses dans l'intégration thermodynamique (TI). L'erreur commise en utilisant une unique masse est de 0.2‰ par rapport à la valeur obtenue en réalisant une intégration thermodynamique avec 7 masses ce qui est inférieur à l'incertitude due à la convergence temporelle (1 ‰). Cet échantillonnage de la masse pour étudier le lithium en solution est donc très intéressant pour réduire le nombre de calculs nécessaires pour évaluer les propriétés de fractionnement.

#### 4.3.6.d. Effets de taille et de dispersion

Pour un solide, on a montré que les phénomènes de dispersion phononique devaient être correctement pris en compte afin de calculer ses propriétés de fractionnement (e.g. Méheut et Schauble (2014)). Ceci revient à considérer les interactions de paire à une distance suffisante (un maillage  $2\times 2\times 2$  de la zone de Brillouin équivaut par exemple à un calcul considérant les interactions jusqu'à 2 paramètres de maille de distance). Dans les codes de dynamique moléculaire en général, les effets de dispersion ne sont pas pris en compte, et le seul échantillonnage possible est le point  $\Gamma$ . Pour compenser, il est nécessaire de considérer une maille suffisamment grande. Dans le cadre de cette étude, il est donc nécessaire de s'assurer que les propriétés de fractionnement calculées sont bien convergées par rapport à la taille du système. Dans le tableau 4.11, nous avons répertorié les valeurs du fractionnement (soit  $B_{\lambda=0.5}$  qui est obtenu avec la méthode TI-PIMD soit  $\ln\beta$  que l'on calcule directement dans l'approximation harmonique) en fonction de la taille (colonne) et des paramètres du calcul (ligne: traitement des interactions et échantillonnage de la zone de Brillouin).

Pour les calculs harmoniques sur  $\text{Li}_2\text{O}$  (partie supérieure droite du tableau 4.11), le calcul sur une maille unitaire avec un maillage très fin de 888 peut servir de

Système	TI-PIMD		Harmonique					
	$B_{\lambda=0.5} (\approx \ln\beta)$ [%]		$\ln\beta$ [%]					
	Empirique	<i>ab initio</i>	Empirique			<i>ab initio</i>		
			$\Gamma$	222	888	$\Gamma$	222	888
(Li <sub>2</sub> O)	-	-	52.2	50.7	51.5	-	-	54.9
(Li <sub>2</sub> O) <sub>4</sub>	61.0	53.7	-	-	-	52.1	-	-
(Li <sub>2</sub> O) <sub>32</sub>	53.0	52.4	51.2	-	-	54.8	-	-
(Li <sub>2</sub> O) <sub>108</sub>	52.2	-	-	-	-	-	-	-
Li <sub>1</sub> [H <sub>2</sub> O] <sub>62</sub>	45.4	-	52.5	54.0	-	-	-	-
Li <sub>4</sub> [H <sub>2</sub> O] <sub>496</sub>	45.1	-	-	-	-	-	-	-

**Table 4.11.:** Tableau des valeurs du  $\beta$ -facteur obtenues avec la méthode TI-PIMD ou dans l'approximation harmonique, avec des potentiels empiriques ou des méthodes *ab initio*, pour plusieurs tailles de boîte, et plusieurs maillages des points q de la zone de Brillouin pour le calcul du spectre vibrationnel. Notons que les résultats donnés pour le système Li<sub>2</sub>O sont calculés à 400 K tandis que pour le liquide, la température est de 365 K. Dans les calculs TI-PIMD, nous avons utilisé 16 répliques et la masse est telle que  $\lambda = 0.5$  (pour plus de détails voir 4.3.6.c).

référence pour étudier la convergence. On peut voir qu'en *ab initio* comme en empirique, un calcul limité au point gamma sur une supermaille (Li<sub>2</sub>O)<sub>32</sub> (maille cubique 2x2x2) donne une valeur parfaitement convergée. Pour le liquide, on observe que l'effet de la dispersion est non-négligeable ( $\approx 2\%$ ). Néanmoins, cette erreur est faible en comparaison de l'incertitude due à la dispersion des valeurs du  $\beta$ -facteur, pour différentes IS (voir sec. 4.3.7.a).

Regardons ensuite les effets de taille en TI-PIMD (partie gauche du tableau 4.11). Pour Li<sub>2</sub>O, le calcul devrait être convergé pour (Li<sub>2</sub>O)<sub>32</sub> d'après le calcul harmonique. En effet, les calculs avec potentiel empirique sur (Li<sub>2</sub>O)<sub>32</sub> et (Li<sub>2</sub>O)<sub>108</sub> donnent le même résultat aux incertitudes près ( $\pm 1\%$  pour la PIMD). Toujours pour (Li<sub>2</sub>O) mais en *ab initio* cette fois, nous pouvons comparer les calculs harmoniques à  $\Gamma$  sur (Li<sub>2</sub>O)<sub>4</sub> et (Li<sub>2</sub>O)<sub>32</sub> aux calculs équivalents en TI-PIMD. Le calcul harmonique donne un effet de 1.7% dû à la taille insuffisante de (Li<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>. Pour le calcul TI-PIMD, on observe une variation similaire, proche de l'incertitude de la méthode. Notons que ces calculs *ab initio* PIMD sont préliminaires et pro-

bablement insuffisamment convergés.

Avec des potentiels empiriques en revanche (colonne 1), la valeur de B est très différente dans  $(\text{Li}_2\text{O})_4$ , par rapport à sa valeur convergée dans  $(\text{Li}_2\text{O})_{32/108}$ . Cet effet de taille ne se retrouve pas sur les calculs *ab initio*. Il est très probable qu'il soit dû à des problèmes de rayon de coupure des potentiels empiriques. Notons que, lorsque nous avons réalisé ces calculs, nous avons choisi un rayon de coupure tel que  $r_c = a/2$  où  $a$  est la longueur des arêtes de la boîte de simulation cubique. Ceci est nécessaire afin d'éviter une sur-structuration artificielle du liquide (voir sec 2.2.2.f). Pour cette raison, il est essentiel de considérer des systèmes suffisamment grands quand on utilise des potentiels empiriques.

Entre les deux liquides, on constate que le calcul est bien convergé pour  $\text{Li}_1[\text{H}_2\text{O}]_{62}$ . Notons que ce système est plus grand que  $(\text{Li}_2\text{O})_{32}$  (paramètres de maille: 12.4 vs 9.2 Å), ce qui confirme l'idée qu'il est bien convergé en taille. D'après ces résultats, et afin d'être le plus cohérent possible entre les calculs harmoniques et la TI-PIMD, nous avons choisi de toujours utiliser les systèmes  $(\text{Li}_2\text{O})_{32}$  et  $\text{Li}_1[\text{H}_2\text{O}]_{62}$ ; les calculs harmoniques ont pour leur part été réalisés en échantillonnant uniquement les fréquences à  $\Gamma$ .

### **4.3.7. Calcul des propriétés de fractionnement isotopique**

#### **4.3.7.a. Liquides dans l'approximation harmonique**

Le calcul des propriétés de fractionnement a été réalisé dans l'approximation harmonique en suivant le protocole établi dans le chapitre 3 sur le silicium en solution. Avec les potentiels empiriques, 10 configurations ont été extraites de la trajectoire de dynamique moléculaire classique réalisée à 365 K. Les valeurs du fractionnement sont calculées sur les structures relaxées (IS, inherent structures) données dans le

tableau 4.12.

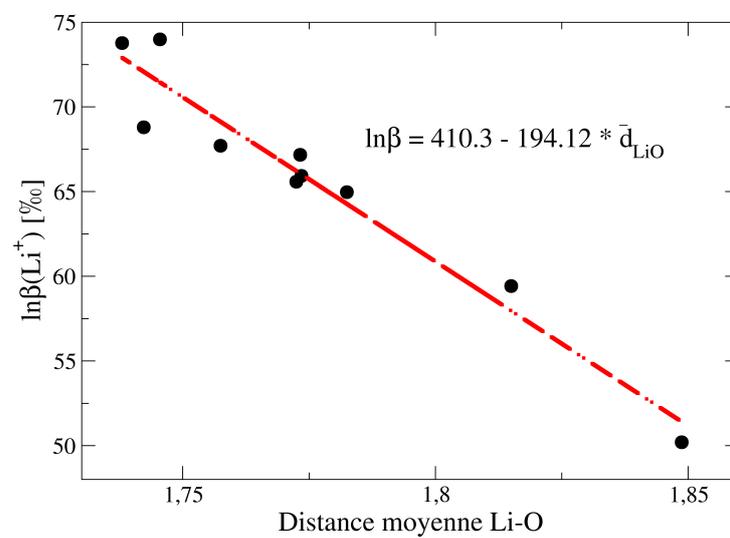
Numéro de la configuration	$\bar{d}_{LiO}$ [Å]	$\ln\beta^7 Li_{Li^+}$ [%]
1	1.758	67.70
2	1.773	65.58
3	1.746	73.98
4	1.742	68.75
5	1.774	65.96
6	1.738	73.77
7	1.815	59.42
8	1.773	67.17
9	1.849	50.20
10	1.783	64.96
Valeur moyenne	1.78	65.73
Erreur standard (SE)	0.04	7.33

**Table 4.12.:** Distance moyenne Li-O, calculée par rapport aux 4 atomes d'oxygène les plus proches du lithium, et valeurs de  $\ln\beta^7 Li_{Li^+}$  calculées dans l'approximation harmonique sur 10 configurations extraites aléatoirement le long de la trajectoire de MD classique (365 K).

Dans la figure 4.38, les valeurs du  $\beta$ -facteur logarithmique ( $\ln\beta$ ) sont calculées en fonction de la distance moyenne  $\bar{d}_{LiO}$  entre le lithium et les 4 molécules d'eau de la couche de solvatation. La valeur moyenne de la distance Li-O sur les 10 configurations relaxées  $\langle d_{LiO}(IS) \rangle$  est  $1.78 \pm 0.04(SE)$  Å, ce qui est inférieur au maximum du pic calculé à 365 K ( $\approx 1.9$ Å, voir 4.28). Ceci est dû à la relaxation à 0 K.

L'écart entre les deux valeurs extrêmes du  $\beta$ -facteur est de  $\approx 24\%$  et la valeur moyenne est de  $65.7 \pm 7.3 (SE) \%$ . On observe une corrélation entre la distance moyenne  $\bar{d}_{LiO}$  et le  $\beta$ -facteur. La pente correspondant à cette corrélation est  $\ln\beta = -194.12(\bar{d}_{LiO} - 2.1136)$  et le coefficient de corrélation  $R^2$  vaut 0.81.

Ce type de corrélation entre les propriétés de fractionnement et la structure locale a été observée et discutée pour le cas du silicium en solution (au sein de  $H_4SiO_4$  et  $H_3SiO_4^-$ , voir sec. 3.4.1) et sous forme minérale (Méheut et Schauble, 2014).



**Figure 4.38.:** Evolution de la valeur de  $\ln\beta_{Li_2O}$  en fonction de la distance moyenne Li-O, calculée par rapport aux 4 atomes d'oxygène les plus proches du lithium. La ligne rouge, de pente -194.12 et d'ordonnée à l'origine 410.3, correspond à la courbe de régression linéaire pour les 10 configurations utilisées.

Ces résultats confirment que le fractionnement est principalement influencé par la structure locale autour des isotopes.

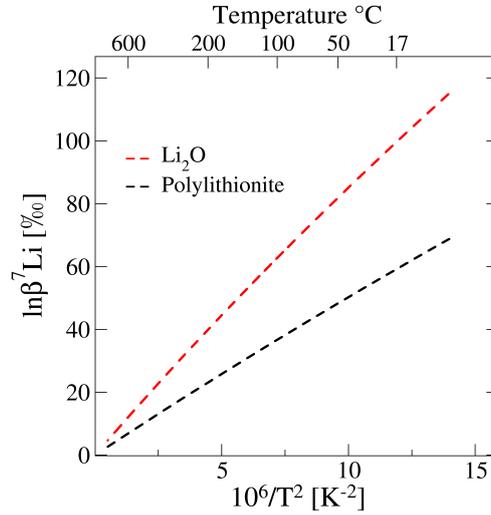
De plus, il faut remarquer que, dans le cas du lithium en solution, la variation de distance entre les deux configurations extrêmes est environ 10 fois plus importante que dans le cas du silicium en solution. Ceci est probablement dû au fait que le lithium est lié à 4 atomes d'oxygène (appartenant à des molécules d'eau) par des liaisons faibles, tandis que le silicium forme des liaisons covalentes avec les 4 atomes d'oxygène. Par conséquent, la structure autour du lithium est moins rigide, ce qui peut mener à des configurations très différentes. L'effet du désordre configurationnel étant très important, l'incertitude sur le calcul de la valeur moyenne du  $\beta$ -facteur dans l'approximation harmonique est donc de l'ordre de 7‰, ce qui correspond à l'erreur standard. Cela peut également expliquer pourquoi le coefficient de corrélation est moins bon que pour le cas du silicium.

#### **4.3.7.b. Solides dans l'approximation harmonique**

Dans cette étude, nous avons calculé le  $\beta$  facteur de  $\text{Li}_2\text{O}$  dans l'approximation harmonique avec des méthodes *ab initio* sur la maille primitive (2Li, 1O) avec une grille 8x8x8 (Monkhorst et Pack, 1976). Les résultats sont présentés sur la figure 4.39 (*ab initio* : tirets rouges).  $\text{Li}_2\text{O}$  est utilisé ici comme référence pour permettre de comparer nos résultats. La valeur du  $\beta$ -facteur de  $\text{Li}_2\text{O}$  calculée avec des méthodes *ab initio* sera utilisée afin de comparer les résultats avec un minéral plus complexe (polyolithionite, voir sec. 4.3.7.b).

Avec des potentiels empiriques, il est difficile de reproduire correctement les propriétés structurales et vibrationnelles de minéraux complexes. Par conséquent, la polyolithionite a été étudiée en utilisant des méthodes *ab initio*. Les calculs ont été réalisés dans l'approximation harmonique en accord avec le fait que l'on observe

peu d'effets anharmoniques dans le minéral  $\text{Li}_2\text{O}$  dans la plage de températures à laquelle on s'intéresse (voir sec. 4.3.7).



**Figure 4.39.:**  $\beta$  facteurs calculés dans l'approximation harmonique pour les minéraux  $\text{Li}_2\text{O}$  et polyolithionite (voir sec. 4.2). Le  $\beta$  facteur de  $\text{Li}_2\text{O}$  calculé en *ab initio* peut être approximé par la loi  $\ln \beta = 8.47 \pm 0.05 \frac{10^6}{T^2}$ . Le  $\beta$  facteur de la polyolithionite (voir figure 4.39) peut être approximé par la loi  $\ln \beta = 5.01 \pm 0.03 \frac{10^6}{T^2}$ .

Aux températures correspondant aux dynamiques PIMD des liquides (de 300 à 400 K), le  $\beta$ -facteur de la polyolithionite est compris entre 32‰ et 57‰. À partir des valeurs du  $\beta$ -facteur calculées pour la polyolithionite et  $\text{Li}_2\text{O}$ , nous avons modélisé la variation par une loi de régression linéaire du facteur de fractionnement telle que :  $\ln \alpha^6 \text{Li}_{\text{polyolithionite-Li}_2\text{O}} = 5.36 \frac{10^6}{T^2} - 0.278 \frac{10^9}{T^3}$ . Aux trois températures auxquelles nous nous sommes intéressés, il varie de +37.9‰ à 300 K, puis +27.0‰ à 365 K et enfin +22.8‰ à 400 K. Dans la suite de cette étude, nous utiliserons ces valeurs comme un intermédiaire pour avoir accès au facteur de fractionnement polyolithionite- $\text{Li}^+$ .

### 4.3.7.c. Propriétés de partage isotopique

Le tableau 4.13 regroupe toutes les propriétés de fractionnement calculées à différentes températures (300 K, 365 K et 400 K), avec ou sans approximation harmonique et avec des méthodes empiriques ou *ab initio*.

Le bloc supérieur du tableau regroupe les résultats obtenus avec des potentiels empiriques tandis que le bloc inférieur comprend les résultats obtenus avec des méthodes *ab initio*. Pour chacun de ces blocs, les trois lignes principales rassemblent les résultats obtenus à trois températures (300, 365 et 400 K). Pour chaque température, nous avons réalisé des calculs dans l'approximation harmonique ou en utilisant la méthode TI-PIMD puis nous avons calculé la différence  $\Delta_{anh}$  entre ces deux calculs. Les deux premières colonnes correspondent au calcul du  $\beta$ -facteur de  $\text{Li}_2\text{O}$  et du  $\beta$ -facteur de  $\text{Li}^+$ . Enfin, la dernière colonne correspond au calcul du facteur de fractionnement  $\alpha$  entre le minéral et la solution. Cette valeur correspond à la différence entre les deux  $\beta$ -facteurs.

Dans la section 4.4, nous allons utiliser uniquement les résultats obtenus avec des potentiels empiriques. En effet, la méthode TI-PIMD étant très lourde en terme de temps de calcul, nous n'avons pu obtenir les résultats pour toutes les phases en utilisant ces potentiels. Ci-dessous, nous allons discuter des difficultés pour transférer et comparer les résultats obtenus avec différentes méthodes.

En ce qui concerne le minéral, nous avons vu dans la partie 4.3.2, que les fréquences de vibrations sont sous-estimées lorsque l'on utilise la fonctionnelle BLYP par rapport à l'expérience ainsi qu'aux calculs empiriques. L'erreur entre le calcul réalisé avec la fonctionnelle BLYP et les calculs empiriques est ici de 6 à 7 %.

Pour le liquide, avec les potentiels empiriques les résultats sont obtenus en moyennant sur 10 IS tandis qu'en utilisant des méthodes *ab initio* seules 1 IS a été utilisée. Il est difficile d'estimer l'erreur entre les deux calculs avec un nombre d'IS différent.

Le fait de négliger l'anharmonicité introduit des erreurs que nous évaluerons dans la partie suivante. De plus, il n'est pas possible à partir des résultats obtenus avec des potentiels empiriques d'estimer l'erreur faite dans l'approximation harmonique avec les méthodes *ab initio*.

Le choix de discuter les résultats obtenus avec les potentiels empiriques est motivé par le fait que nous disposons des données pour chaque système et chaque méthode. Notons malgré tout que la transférabilité de ces potentiels entre le liquide et le minéral n'est pas possible. Par conséquent, les potentiels utilisés sont différents pour les deux phases et l'erreur due à cette non-transférabilité ne peut être évaluée.

		$\ln\beta^7 Li_{Li_2O}$ [‰]	$\ln\beta^7 Li_{Li^+}$ [‰]	$\ln\alpha^7 Li_{Li_2O-Li^+}$ [‰]
Empirique				
300 K	Approx. Harm.	+87.8	+93.9 ± 7	-6.1 ± 7
	TI-PIMD	+88.6 ± 1	+69.0 ± 1	+19.6 ± 1
	$\Delta_{anh}$	-0.8 ± 1	+24.9 ± 8	+25.7 ± 8
365 K	Approx. Harm.	+60.8	+65.8 ± 7	-5.0 ± 7
	TI-PIMD	+60.5 ± 1	+45.4 ± 1	+15.1 ± 1
	$\Delta_{anh}$	+0.3 ± 1	+20.0 ± 8	+20.1 ± 8
400 K	Approx. Harm.	+51.2	+55.9 ± 7	-4.7 ± 7
	TI-PIMD	+53.0 ± 1	+35.6 ± 1	+17.4 ± 1
	$\Delta_{anh}$	-1.8 ± 1	+20.3 ± 8	+22.1 ± 8
<i>ab initio</i>				
300 K	Approx. Harm.	+92.9	+75.5	+17.4
	TI-PIMD	-	-	-
	$\Delta_{anh}$	-	-	-
365 K	Approx. Harm.	+65.1	+53.3	+11.8
	TI-PIMD	-	-	-
	$\Delta_{anh}$	-	-	-
400 K	Approx. Harm.	+54.9	+44.6	+10.3
	TI-PIMD	+52.4 ± 1	-	-
	$\Delta_{anh}$	+2.5 ± 1	-	-

**Table 4.13.:** Propriétés de fractionnement calculées dans l'approximation harmonique ou pour un calcul en TI-PIMD à 300 K, 365 K et 400 K pour l'équilibre entre le minéral  $Li_2O$  et la solution. La différence correspond à la part de fractionnement négligée dans l'approximation harmonique.  $\Delta_{anh}$  voir texte sec. 4.4.

## 4.4. Discussion

Dans cette étude, nous avons testé la convergence des estimateurs utilisés dans la méthode TI-PIMD. Ensuite, nous avons réalisé des calculs dans l'approximation harmonique et en TI-PIMD sur le minéral  $\text{Li}_2\text{O}$  et la solution  $\text{Li}^+$ . Les résultats sont répertoriés dans le tableau récapitulatif 4.13. On aborde dans un premier temps l'incertitude associée à la méthode TI-PIMD. Ensuite, afin de discuter de l'effet de l'anharmonicité dans le minéral  $\text{Li}_2\text{O}$ , nous discutons les hypothèses suivantes :

**1- dans les solides**, le  $\beta$ -facteur est correctement calculé en utilisant l'approximation harmonique.

**2- dans les liquides**, l'approximation harmonique ne permet pas d'obtenir une bonne estimation du  $\beta$ -facteur.

En fin de section, les résultats, obtenus pour le facteur de fractionnement ( $\alpha$ ) de l'équilibre entre la polyolithionite et un ion  $\text{Li}^+$  in solution, sont discutés. Pour ce système réaliste, les valeurs obtenues à 300 K, 365 K et 400 K sont comparées aux résultats obtenus dans l'approximation harmonique ainsi qu'aux valeurs mesurées (voir fig. 4.41).

### 4.4.1. Incertitude de la méthode TI-PIMD

Dans ce chapitre, nous avons montré que la convergence des estimateurs B dépend des paramètres utilisés pour calculer la trajectoire PIMD (voir sec. 4.3.6). Comme nous avons vu, le critère de convergence en temps a été choisi à  $\pm 1\%$ , en utilisant 16 répliques et l'estimateur du 4<sup>ème</sup> ordre. D'autre part, l'écart entre  $B(\text{Li}^+)$  (ou  $B(\text{Li}_2\text{O})$ ) calculé avec 16 et 64 répliques est inférieur à 1%. De même, en utilisant une seule masse,  $B(\text{Li}^+)$  n'est pas significativement différent de celui calculé en

réalisant l'intégration thermodynamique sur 7 masses. Pour calculer le  $\beta$ -facteur, on a vu dans la section 4.3.6 que l'on pouvait utiliser une seule masse telle que  $\lambda=0.5$  (pour un échantillonnage inversement proportionnel à la racine carrée de la masse) en utilisant la relation suivante :

$$\ln\beta \approx B_{\lambda=0.5} \quad (4.164)$$

Par conséquent, on peut estimer que l'incertitude sur le  $\beta$ -facteur calculé en TI-PIMD est de l'ordre de 1‰. On note que cette incertitude est relativement faible par rapport à l'incertitude obtenue pour le calcul de  $\ln\beta_{Li^+}$ , réalisé sur 10 configurations prises au hasard et calculé dans l'approximation harmonique. L'incertitude sur  $\alpha_{Li_2O-Li^+}$  est donc de l'ordre de  $\pm 1.4\%$  (voir 4.41).

Cette incertitude totale peut être réduite en utilisant des trajectoires plus longues, mais comme cela a été discuté en section 4.3.6, la convergence est limitée par les fluctuations des estimateurs.

#### 4.4.2. Anharmonicité de la liaison Li-O

Pour étudier l'anharmonicité des liaisons, nous définissons  $\Delta_{anh}$  qui correspond à la différence entre la valeur du  $\beta$ -facteur obtenu par un calcul anharmonique (dans notre cas avec la méthode TI-PIMD) et un calcul harmonique :

$$\Delta_{anh} = \ln\beta[\text{TI} - \text{PIMD}] - \ln\beta[\text{Harmonique}] \quad (4.165)$$

En d'autres termes,  $\Delta_{anh}$  est la part anharmonique du  $\beta$ -facteur. Cela signifie que plus  $\Delta_{anh}$  est important, plus il est nécessaire de réaliser des calculs en prenant à la fois en compte les effets nucléaires quantiques et l'anharmonicité. Notons que pour un solide, le  $\beta$ -facteur harmonique est bien défini. Pour un liquide en revanche,

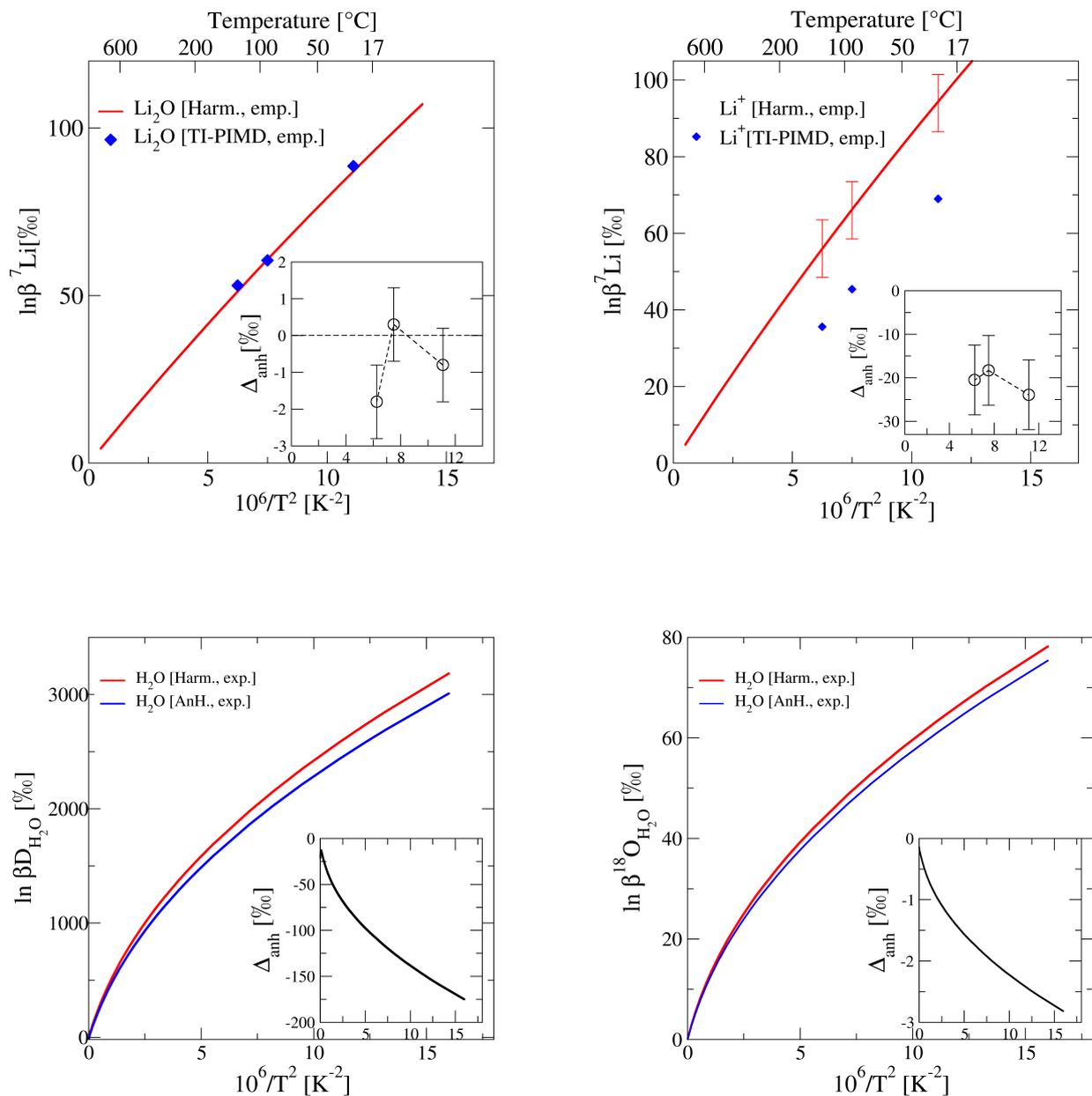
nous l'avons défini arbitrairement comme la valeur moyenne sur plusieurs IS (voir sec. 4.3.7.a).

Dans les figures 4.40 (a) et (b), nous avons représenté le  $\Delta_{\text{anh}}$  pour les  $\beta$ -facteurs ( $^{18}\text{O}$  et D) de la molécule d'eau, estimés par Richet et al. (1977). Ces calculs sont basés d'une part sur un modèle de Morse (anharmonique) pour le potentiel de la molécule d'eau, et d'autre part sur des données spectroscopiques mesurées par Khachkuruzov (1959) sur la molécule d'eau.

Les figures 4.40 (c) ( $\text{Li}_2\text{O}$ ) et 4.40 (d) ( $\text{Li}^+$ ) correspondent à nos calculs (cf tableau 4.13) pour les isotopes du lithium.

**Effets de l'anharmonicité dans  $\text{Li}_2\text{O}$**  Dans la littérature, les minéraux sont toujours traités dans l'approximation harmonique (par exemple, Méheut et al. (2007); Balan et al. (2005); Schauble et al. (2006)) et les résultats obtenus sont en bon accord avec les expériences. En effet, pour des températures très inférieures à la température de fusion (*quasi-harmonic approximation*, Goel et al. (2007)), les effets de l'anharmonicité sont négligeables dans les solides. En particulier, Goel et al. (2007) ont montré que la capacité calorifique (qui, comme les propriétés de fractionnement isotopique, est liée aux vibrations des phonons dans les cristaux) de  $\text{Li}_2\text{O}$  était correctement calculée dans l'approximation harmonique pour des températures inférieures à 1100 K.

Dans la figure 4.40 (b), on remarque que le  $\Delta_{\text{anh}}$  est inférieur à 1‰ excepté à 400 K, où il est de l'ordre de 2‰. Néanmoins, en comparant avec le  $\Delta_{\text{anh}}$  obtenu pour la solution, cette valeur reste relativement faible. De plus, les potentiels que nous avons utilisés ont été créés pour des systèmes à 300 K, on peut donc considérer que **l'hypothèse 1**, formulée dans l'introduction de cette section, est valide.



**Figure 4.40.:** Comparaison des  $\beta$ -facteurs harmoniques et anharmoniques (voir texte) pour l'eau (isotopes de H et O),  $\text{Li}_2\text{O}$  et  $\text{Li}^+$  (isotopes de Li). En rouge : calculs harmoniques, en bleu : calculs anharmoniques. Encart : contribution anharmonique  $\Delta_{\text{anh}}$  (eq. (4.165)). Pour les calculs TI-PIMD ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$ ), la taille des symboles correspond à l'incertitude sur les estimateurs (sec. 4.4.1). Pour le calcul harmonique de  $\text{Li}^+$  elles représentent la dispersion des valeurs sur les différentes IS (4.3.7.a)

**Effets de l'anharmonicité dans le liquide** Dans la figure 4.40 (c),  $\Delta_{\text{anh}}(\text{Li}^+)$  génère des barres d'erreurs de l'ordre de 8‰ à cause de l'incertitude sur le calcul dans l'approximation harmonique (qui provient de la très grande dispersion des valeurs de  $\ln\beta$  observée sur les 10 IS). Néanmoins, à 300 K, 365 K et 400 K, on remarque que  $\Delta_{\text{anh}}$  est de l'ordre de 20‰, ce qui est très significatif. La part anharmonique du  $\beta$ -facteur est d'environ 60% à 400 K (20.3‰ pour  $\ln\beta = 35.6‰$ ) et d'environ 30% à 300 K (24.9‰ pour  $\ln\beta = 69.0‰$ ). Cela signifie que sur la plage de températures étudiée, l'approximation harmonique ne peut pas être utilisée. Ce résultat confirme **l'hypothèse 2** formulée dans l'introduction de cette section.

Si l'on compare au cas de la molécule d'eau à 300 K, l'anharmonicité de la liaison OH correspond à un effet de 150‰ sur le fractionnement de l'hydrogène, et de seulement 3‰ pour l'oxygène. Le lithium est donc situé entre les deux en valeur absolue. Cependant, cet effet est très important relativement au  $\beta$ -facteur du lithium (30-60%). Il le sera encore plus relativement au fractionnement solide- $\text{Li}^+$  (voir figure 4.41). Ceci est dû au fait que cette contribution est négligeable dans le cas du solide (cf ci-dessus). Dans le cas de la molécule d'eau, la contribution anharmonique représente 5% du  $\beta$ -facteur. Pour un fractionnement minéral-solution, elle semble rester d'environ 3‰ dans le cas de l'oxygène (partage quartz-eau, Méheut et al. (2007)). Par contre, dans le cas de l'hydrogène, une importante compensation d'erreur se produit, car solide et solution contiennent en général la même liaison OH, avec une anharmonicité similaire. La contribution sur le fractionnement brucite- $\text{H}_2\text{O}$  par exemple, semble être de l'ordre de 15‰ (Méheut et al., 2009). L'importance déterminante de la prise en compte des effets anharmoniques pour un calcul correct des propriétés de fractionnement de ( $\text{Li}^+$ ) provient d'une part de la masse légère de ( $\text{Li}^+$ ), mais aussi et surtout de la très grande variabilité de l'environnement de ( $\text{Li}^+$ ) dans la solution.

**Effet de la température** Les courbes de la figure 4.40 (a) montrent une décroissance significative de la part anharmonique lorsque la température augmente (elle est typiquement divisée par 2 entre 25 et 100°C). Dans nos systèmes, nous constatons au contraire une relative constance de la valeur absolue de  $\Delta_{\text{anh}}$ . Les barres d'erreur associées à notre calcul sont cependant trop importantes pour nous permettre d'être plus précis. Cependant, cette observation semble en accord avec l'idée que la relative importance de l'anharmonicité doit augmenter avec la température. Si l'on réalise les calculs dans l'approximation harmonique, on constate en effet que l'erreur relative à la valeur de  $\ln\beta$  pour les températures 300 K, 365 K et 400 K est significativement différente. Dans le paragraphe précédent, nous avons vu que l'erreur à 400 K était environ 2 fois plus importante que celle à 300 K.

#### **4.4.3. Facteur de fractionnement minéral-Li<sup>+</sup> calculé et expérimental**

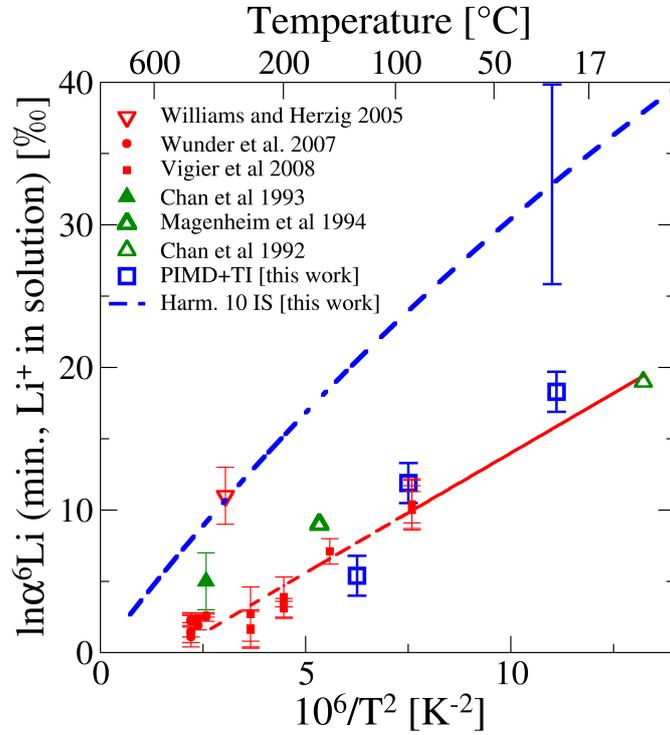
En introduction, nous avons montré que les calculs dans l'approximation harmonique ne reproduisaient pas les résultats expérimentaux du fractionnement entre une phase liquide et un minéral (voir figure 4.41). Dans le but d'être plus réaliste, nous avons utilisé la méthode TI-PIMD, permettant d'intégrer l'aspect quantique des noyaux sans avoir à se placer dans l'approximation harmonique. Cela permet de prendre en compte les effets anharmoniques pour les propriétés de fractionnement des liquides. Dans cette étude, nous avons vérifié les deux hypothèses de l'introduction de cette section.

**1- l'approximation harmonique** est adaptée pour calculer le  $\ln\beta$ -facteur d'un minéral.

**2- pour les liquides**, il est nécessaire de tenir compte de l'anharmonicité pour traiter correctement les effets quantiques des noyaux.

Dans ce travail, nous avons calculé d'une part le fractionnement  $\ln\alpha^6 Li_{\text{minéral-Li}_2\text{O}}$  dans l'approximation harmonique avec des méthodes *ab initio*, et d'autre part, le fractionnement  $\ln\alpha^6 Li_{\text{Li}_2\text{O,liquide}}$  avec des potentiels empiriques, à la fois avec la méthode TI-PIMD et dans l'approximation harmonique. Le fractionnement isotopique minéral-solution est donné par la relation suivante :

$$\ln\alpha^6 Li_{\text{minéral-Li}^+} = \ln\alpha^6 Li_{\text{minéral-Li}_2\text{O}} + \ln\alpha^6 Li_{\text{Li}_2\text{O-liquide}} \quad (4.166)$$



**Figure 4.41.:** En trait plein bleu : valeur moyenne calculée de  $\ln\alpha^6 Li$  dans l'approximation harmonique sur 10 IS (extraites d'une MD à 300 K, voir sec. 4.3.7). En carrés bleus : valeurs de  $\ln\alpha^6 Li$  calculées avec la méthode TI-PIMD à 300 K, 365 K et 400 K. En rouge : les valeurs mesurées sur des échantillons expérimentaux de Wunder et al. (2007), Vigier et al. (2008) et Williams et Hervig (2005). En vert : les valeurs mesurées sur des échantillons naturels de Chan et al. (1992), Chan et al. (1993) et Magenheim et al. (1995)

Dans la figure 4.41, les résultats obtenus par les calculs (harmoniques et TI-PIMD) du fractionnement polyolithionite-Li<sup>+</sup> sont comparés aux résultats obtenus par mesure sur des échantillons expérimentaux et naturels similaires à notre structure modèle. En particulier, les mesures de Wunder et al. (2007) sont celles qui correspondent le mieux, d'un point de vue minéralogique, à notre calcul. Les minéraux précipités sont des mica alumineux — polyolithionite ou trilithionite. Dans la plupart des autres études, qui se concentrent sur les produits d'altération des matériaux magnésiens des fonds des océans, le matériau précipité est principalement constitué de mica magnésiens — smectites, chlorite. On peut comparer les deux expériences de Wunder et al. (2007) et de Vigier et al. (2008) correspondant aux deux types de micas — polyolithionite et smectite — à des températures proches ( $\approx 400$  K). Les valeurs sont sensiblement identiques attestant d'un faible effet de la nature des cations octaédriques autres que le Li<sup>+</sup>, ce qui justifie la comparaison de notre calcul aux données obtenues sur différents mica magnésiens à plus basse température. Ces fractionnements smectite-Li<sup>+</sup> suivent une tendance régulière en fonction de la température (pointillés rouges sur la figure 4.41), à l'exception de la valeur donnée par Williams et Hervig (2005) à 575 K. Néanmoins, dans cette étude, les auteurs ont remarqué une forte disparité dans leurs mesures en fonction de la taille des minéraux synthétisés (entre 2.1‰ et 11.6‰ à 575 K). Ils précisent que l'écart par rapport à d'autres données mesurées, sur des échantillons expérimentaux ou naturels, peut être dû à des effets de taille ou bien à des difficultés expérimentales pour enlever les atomes de lithium présents entre les couches du minéral en feuillets (voir structure smectite 4.24).

On remarque que nos calculs TI-PIMD sont en bon accord avec les valeurs mesurées sur des échantillons expérimentaux (Vigier et al., 2008; Wunder et al., 2007). En particulier, à 365 K, on remarque que nos données sont en très bon accord avec les mesures expérimentales de Vigier et al. (2008). À plus haute température, la

valeur estimée par la méthode TI-PIMD semble être en deçà des mesures réalisées par Vigier et al. (2008) et Wunder et al. (2007), cela peut s'expliquer par le fait que les potentiels utilisés pour la liaison  $\text{Li}^+\text{-O}$  dans le liquide ont été créés pour une température de 300 K.

Dans l'approximation harmonique, on surestime la quantité de  ${}^7\text{Li}$  présent dans la solution, qui est donc plus lourde que la solution réelle. En TI-PIMD, les résultats obtenus avec des potentiels empiriques montrent que la solution est beaucoup plus légère que ce qui est estimé avec la méthode harmonique. Ce résultat est cohérent avec le fait que l'approche harmonique alourdisse artificiellement les phases les plus anharmoniques, c'est-à-dire ici le liquide.

En ce qui concerne les mesures réalisées sur des échantillons naturels, qui sont données pour des températures faibles allant jusqu'à  $15^\circ\text{C}$ , on remarque que nos données TI-PIMD semblent en relativement bon accord -sachant que l'extrapolation de nos données à d'autres températures est simplement qualitative.

Dans leurs travaux de revue, Tang et al. (2007) mettent en avant l'intérêt que représente la compréhension du fractionnement isotopique du lithium entre un minéral et une espèce en solution. Grâce à ces nouvelles méthodes, on dispose ici d'un moyen d'obtenir des informations sur les processus basiques tels qu'une dissolution à l'équilibre d'un minéral dans l'eau. Cela permet de simplifier les systèmes globaux en étudiant mécanisme par mécanisme le fractionnement isotopique qui est associé.

En plus de montrer que l'approximation harmonique ne peut pas être utilisée pour les liquides, ces résultats prometteurs nous encouragent à poursuivre cette étude, dans l'objectif de réaliser tous les calculs avec des méthodes *ab initio*, pour mieux comprendre la méthode et pour être capable de prédire le fractionnement isotopique de façon certaine. Les pistes envisagées pour permettre ces calculs seront présentées dans la section suivante.

#### 4.4.4. Perspectives

Comme nous l'avons évoqué dans l'introduction générale, notre objectif est de réaliser les calculs les plus réalistes possible, c'est-à-dire : en étudiant des systèmes proches des systèmes étudiés expérimentalement, en utilisant des méthodes à la fois adaptées au problème et permettant d'obtenir des résultats dans un temps raisonnable.

Le but pratique est de pouvoir prédire un fractionnement à l'équilibre afin de compléter les mesures expérimentales, et de vérifier en particulier que celles-ci correspondent bien à un fractionnement d'équilibre. Notre approche s'est montrée valide dans le cas du lithium, pour lequel la haute diffusivité de l'élément assure que les données expérimentales correspondent bien à un équilibre. Elle montrera tout son intérêt en étant étendue à d'autres éléments tels que le Fer ou le Nickel, très importants en géochimie.

L'étude présentée ici comporte des résultats qui peuvent être exploités pour mieux comprendre l'intérêt de la méthode et pour développer les calculs du fractionnement isotopique entre un minéral et une solution.

**Convergence de l'estimateur viriel du 4<sup>ème</sup> ordre** Sur la courbe 4.30 (b), on observe que l'estimateur viriel du 4<sup>ème</sup> ordre fluctue beaucoup jusqu'à 16 répliques. Ce résultat est confirmé par la convergence en temps de l'estimateur (voir sec. 4.3.6) qui est de l'ordre de 300 ps tandis que l'estimateur viriel du 2<sup>nd</sup> ordre est convergé à partir de 150 ps pour 16 répliques. D'autre part, sur la figure 4.35, on remarque que l'estimateur viriel du 2<sup>nd</sup> ordre est convergé à 32 répliques à moins de 1‰ par rapport à la valeur à 64 répliques.

D'un point de vue pratique, en terme de temps de calcul, il est sensiblement équivalent de réaliser une PIMD à 32 répliques durant 150 ps ou une PIMD à

16 répliques durant 300 ps. À partir de ces observations, il semble intéressant de comparer ces deux estimateurs plus en détails en fonction des systèmes étudiés. Notamment, il est important d'étudier leur comportement en utilisant des méthodes *ab initio*.

**Calculs *ab initio*** Dans ce travail, nous avons principalement utilisé des potentiels empiriques qui sont peu transférables pour avoir une vue d'ensemble de la problématique, et pour étudier les récents développements de la méthode TI-PIMD afin de préparer les calculs avec les méthodes *ab initio*. D'autre part, les potentiels utilisés ont été créés à partir de données obtenues à 300 K et ne devraient pas être utilisés à d'autres températures. L'utilisation de méthodes *ab initio* semble donc importante pour mieux comprendre et pour prédire le fractionnement isotopique entre un liquide et un minéral.

L'inconvénient des méthodes *ab initio* est qu'elles requièrent un temps de calcul beaucoup plus conséquent que les calculs empiriques.

Au cours de ce travail, nous avons estimé les temps de calcul pour réaliser les mêmes calculs avec des méthodes *ab initio*, en se basant sur les temps de calcul que nous avons constatés pour une trajectoire CPMD réalisée avec le code PINY (que nous utilisons également pour les trajectoires PIMD).

Pour le minéral  $\text{Li}_2\text{O}$  (quelques calculs ont été réalisés en *ab initio*, voir tableau 4.13) la convergence en temps étant atteinte rapidement, il est possible de réaliser les calculs en utilisant environ 20 000 heures de calcul. Pour le liquide  $\text{Li}^+$  cependant, il faudrait environ 200 000 heures de calcul pour chaque TI-PIMD, en utilisant une seule masse ( $\lambda=0.5$ ) et avec 16 répliques, pour chaque température et pour une trajectoire d'au moins 300 ps pour que l'estimateur viriel du 4<sup>ème</sup> ordre soit convergé. Cette estimation dépend principalement de la qualité de la

parallélisation et de l'architecture des processeurs de calculs utilisés.

Dans cette étude, nous avons également remarqué que l'on était fortement contraint par l'énergie de cutoff (très élevée, autour de 180Ry) que l'on doit utiliser pour les calculs *ab initio*. Dans le système  $\text{Li}^+$  cette énergie de cutoff ne peut être réduite à cause du pseudopotentiel très dur du lithium à trois électrons. Afin de réaliser des calculs *ab initio* en TI-PIMD, il semblerait intéressant de pouvoir utiliser des pseudopotentiels plus évolués avec, notamment, des corrections de cœur non-linéaires, qui, comme nous l'avons vu dans la section 2.2.2.f, permettent de faire converger le calcul de la pression en fonction de l'énergie de cutoff autour de 120Ry ou encore des potentiels ultrasofts (Vanderbilt, 1985).

D'autre part, dans cette étude, nous n'avons pas utilisé les thermostats les plus récents (*Generalized Langevin Equation* et bains quantiques en particulier) qui optimisent l'échantillonnage de l'espace des phases. Cela permet de faire converger plus rapidement les estimateurs, et on peut également envisager que cela permette de réduire l'incertitude sur le calcul de  $B(\text{Li}^+)$ .

Enfin, en *ab initio*, on peut imaginer utiliser des systèmes plus petits car on s'affranchit des problèmes de rayon de coupure des potentiels empiriques. L'inconvénient pour les liquides est que l'on risque de sur-structurer artificiellement la solution, mais, on peut nuancer ce problème : on s'intéresse ici au phénomène de fractionnement isotopique qui est principalement influencé par la structure locale.

Une autre possibilité consiste à utiliser des potentiels empiriques adaptés aux conditions de la simulation. Il faut pour cela créer dans un premier temps les potentiels à partir d'une dynamique *ab initio* (comme Lyubartsev et al. (2001)), dans les conditions requises. Dans un deuxième temps seulement, on procédera à la PIMD à partir des potentiels empiriques. Dans un premier temps, on pourrait réaliser une étude de la transférabilité du potentiel proposé par Lyubartsev et al. (2001) à

d'autres conditions de température et pression.

## 4.5. Conclusion

Dans l'étude présentée dans ce chapitre, nous avons cherché à calculer de façon réaliste le facteur de fractionnement entre un minéral ( $\text{Li}_2\text{O}$ ) et une solution ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $[\text{H}_2\text{O}]_{62}$ ). Afin de démontrer l'importance de l'anharmonicité combinée avec la prise en compte de l'aspect quantique des noyaux (en TI-PIMD), nous avons réalisé en parallèle des calculs dans l'approximation harmonique.

D'un point de vue méthodologique, nous avons testé la convergence des calculs en fonction des paramètres de simulation (nombre de répliques, etc) et des conditions (température). Nous avons mis en place les récents développements (Marsalek et al., 2014) qui permettent de réduire les temps de calcul.

Dans  $\text{Li}_2\text{O}$ , l'erreur commise par l'utilisation de l'approximation harmonique s'est avérée négligeable tandis que, dans le liquide, nous avons observé une erreur importante de l'ordre de 20%. La méthode TI-PIMD a donc permis de calculer un facteur de fractionnement réaliste entre la polyolithionite et une solution contenant un ion  $\text{Li}^+$  avec une incertitude de l'ordre de 1.4%.

D'un point de vue géologique, l'accord obtenu entre le facteur de fractionnement calculé et mesuré par Vigier et al. (2008) est très prometteur pour l'utilisation de ces méthodes dans le but de comprendre les processus de fractionnement pour des équilibres minéral/liquide.

## Conclusion générale

Le calcul des propriétés de fractionnement isotopique dans des systèmes à l'équilibre impliquant des phases liquides est un problème au cœur de plusieurs études récentes. Plusieurs aspects de la solution rendent ce problème complexe : contrairement aux solides, les liquides sont désordonnés et évoluent au cours du temps, ce qui implique la nécessité d'utiliser des méthodes statistiques ; d'autre part, les liquides sont anharmoniques, ce qui limite l'utilisation de méthodes, valables dans l'approximation harmonique, qui sont bien maîtrisées pour le calcul du fractionnement isotopique. L'objectif des études récentes est de faire émerger une méthode qui soit à la fois précise, adaptée et pratique, c'est-à-dire abordable numériquement et facile à mettre en place. En ce sens, nous avons axé notre travail autour de la notion de réalisme qui englobe les trois caractères cités ci-dessus. Dans ce travail, nous avons exploré deux types d'équilibre très différents.

Le premier est l'équilibre entre deux espèces en solution, pour lequel nous nous sommes placés dans l'approximation harmonique afin que notre approche soit semblable à celle abordée pour les minéraux. Nous nous sommes intéressés en particulier au fractionnement entre les espèces  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  et  $\text{H}_3\text{SiO}_4^-$  en solution. Les deux systèmes théoriques correspondants sont très semblables, pour cela on s'attend à ce que les erreurs dues à l'approximation harmonique se compensent en partie. De plus, nous avons utilisé une approche statistique en relaxant plusieurs config-

urations extraites d'une trajectoire de dynamique moléculaire afin de prendre en compte le désordre configurationnel.

Nous avons montré que les propriétés de fractionnement dépendent fortement de la configuration étudiée et qu'elles sont corrélées avec la structure du tétraèdre  $\text{SiO}_4$ , en particulier avec la distance moyenne des liaisons Si-O. En exploitant cette corrélation, nous avons montré qu'il était possible d'estimer plus rapidement le fractionnement isotopique de deux manières différentes. La première consiste à extrapoler la loi de régression linéaire à une distance Si-O correspondant à la distance moyenne du liquide global et la seconde consiste à ne sélectionner que des configurations favorables, ayant une distance moyenne Si-O proche de la valeur moyenne statistique du liquide global.

Nous avons pu mettre en évidence un important fractionnement entre les espèces  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  et  $\text{H}_3\text{SiO}_4^-$  en solution, comparable aux fractionnements observés naturellement. Ce résultat est original compte-tendu de la simplicité du processus de déprotonation liant les deux espèces. Ce fractionnement est potentiellement significatif pour expliquer les signatures isotopiques du silicium observées naturellement entre un précipité et une solution.

Le second équilibre auquel nous nous sommes intéressés est l'équilibre entre une espèce en solution et un solide minéral. Les deux phases étant très différentes, nous avons choisi de traiter de la façon la plus réaliste possible ce système en utilisant la méthode TI-PIMD. Dans cette étude, nous avons utilisé des potentiels empiriques afin de tester les nouveaux développements et de choisir les paramètres optimaux pour réaliser les calculs.

Cette méthode nous a permis de montrer qu'en prenant en compte les effets quantiques des noyaux sans négliger l'anharmonicité, le  $\beta$ -facteur pour un solide cristallin est similaire à celui obtenu dans l'approximation harmonique pour les iso-

topes du lithium. Cette constatation est d'ailleurs probablement valide pour la plupart des systèmes isotopiques (à l'exception de l'hydrogène, cf. ??). Cette approximation est donc adaptée pour les minéraux. Dans un second temps, nous avons pu montrer que dans les liquides, il est crucial de prendre en compte l'anharmonicité. En utilisant la méthode TI-PIMD, nous avons calculé le facteur de fractionnement polythionite-Li<sup>+</sup> et nous l'avons comparé à des données obtenues pour des échantillons naturels et expérimentaux ayant une structure minérale proche. Nos résultats sont en très bon accord avec les données mesurées. Ils montrent par ailleurs un effet significatif de l'anharmonicité estimé à 200 % à 300 K pour le calcul du facteur de fractionnement  $\ln\alpha$ .

Nous espérons avoir pu faire transparaître, au travers de ce travail, l'intérêt suscité par les calculs pour comprendre et prédire le fractionnement isotopique. En traitant de façon réaliste des systèmes géologiques, nous avons obtenu des résultats concordants avec les expériences. L'un des avantages de ces calculs est qu'ils peuvent être réalisés sur de nombreux systèmes, et ce pour différentes températures, afin d'étudier les systèmes géologiques. En documentant le facteur de fractionnement isotopique associé à des mécanismes simples, on peut espérer étudier par la suite des modèles plus complexes. Les méthodes les plus avancées, telles que la TI-PIMD, qui permettent de prendre en compte de façon satisfaisante l'anharmonicité pour calculer des effets quantiques des noyaux, sont encore difficiles à mettre en place et demandent des ressources numériques importantes. Néanmoins, les développements les plus récents permettent de réduire de façon significative le coût de ces calculs et laisse espérer la possibilité de les réaliser avec des méthodes *ab initio* sur des systèmes réalistes.

# Bibliographie

- F. Albarede, P. Telouk, A. Lamboux, K. Jaouen, et V. Balter. Isotopic evidence of unaccounted for Fe and Cu erythropoietic pathways. *Metallomics*, 3:926–933, 2011.
- A. Anbar, A. Jarzecki, et T. Spiro. Theoretical investigation of iron isotope fractionation between  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$  and  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ : Implications for iron stable isotope geochemistry. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(4):825–837, 2005.
- H. C. Andersen. Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature. *The Journal of Chemical Physics*, 72(4):2384–2393, 1980.
- E. Balan, M. Lazzeri, A. Marco Saitta, T. Allard, Y. Fuchs, et F. Mauri. First-principles study of OH-stretching modes in kaolinite, dickite, and nacrite. *American Mineralogist*, 90(1):50 – 60, 2005.
- E. Balan, P. Cartigny, M. Blanchard, D. Cabaret, M. Lazzeri, et F. Mauri. Theoretical investigation of the anomalous equilibrium fractionation of multiple sulfur isotopes during adsorption. *Earth and Planetary Science Letters*, 284(1–2): 88–93, June 2009.
- J. A. Barker. A quantum statistical monte ilo method, path integrals with boundary conditions. *The Journal of Chemical Physics*, 70(6):2914–2918, 1979.
- S. Baroni, P. Giannozzi, et I. E. Density-functional perturbation theory for quasi-harmonic calculations. In *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, volume 71. Mineralogical society of america geochemical society, 2004.
- S. Baroni, S. de Gironcoli, A. Dal Corso, et P. Giannozzi. Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory. *Rev. Mod. Phys.*, 73:515–562, Jul 2001.
- I. Basile-Doelsch, J. D. Meunier, et C. Parron. Another continental pool in the terrestrial silicon cycle. *Letters to Nature*, 433(7024):399–402, January 2005.
- B. L. Beard, R. M. Handler, M. M. Scherer, L. Wu, A. D. Czaja, A. Heimann, et C. M. Johnson. Iron isotope fractionation between aqueous ferrous iron and goethite. *Earth and Planetary Science Letters*, 295(1):241 – 250, 2010.

- A. D. Becke. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Phys. Rev. A*, 38(6):3098–3100, September 1988.
- H. J. C. Berendsen, J. R. Grigera, et T. P. Straatsma. The missing term in effective pair potentials. *J. Phys. Chem.*, 91(24):6269–6271, November 1987.
- H. Berendsen, J. Postma, W. van Gunsteren, et J. Hermans. Interaction models for water in relation to protein hydration. In B. Pullman, editor, *Intermolecular Forces*, volume 14 of *The Jerusalem Symposia on Quantum Chemistry and Biochemistry*, pages 331–342. Springer Netherlands, 1981. ISBN 978-90-481-8368-5.
- B. J. Berne et D. Thirumalai. On the simulation of quantum systems: Path integral methods. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 37(1):401–424, October 1986.
- J. Bigeleisen et M. G. Mayer. Calculation of equilibrium constants for isotopic exchange reactions. *The Journal of Chemical Physics*, 15(5):261–267, 1947.
- J. M. Bijvoet, A. Claassen, et A. Karssen. The scattering power of lithium and oxygen, determined from the diffraction-intensities of powdered lithiumoxide. *Proceedings of the Koninklijke Nederlandse Academie van Wetenschappen*, 29:1286–1292, 1926.
- D. L. Bish. Rietveldt refinement of the kaolinite structure at 1.5K. *Clays Clay Miner.*, 41(6):738–744, 1993.
- M. Blanchard, F. Poitrasson, M. Méheut, M. Lazzeri, F. Mauri, et E. Balan. Iron isotope fractionation between pyrite (fes<sub>2</sub>), hematite (fe<sub>2</sub>o<sub>3</sub>) and siderite (feco<sub>3</sub>): A first-principles density functional theory study. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 73(21):6565 – 6578, 2009.
- P. E. Blöchl et M. Parrinello. Adiabaticity in first-principles molecular dynamics. *Phys. Rev. B*, 45:9413–9416, Apr 1992.
- M. Born et R. Oppenheimer. Zur quantentheorie der molekeln. *Annalen der Physik*, 389(20):457–484, 1927.
- Y. Bottinga. Calculation of fractionation factors for iron and oxygen isotopic exchange in the system calcite-iron dioxide-water. *The Journal of Physical Chemistry*, 72(3):800–808, 1968.
- B. J. Braams et D. E. Manolopoulos. On the short-time limit of ring polymer molecular dynamics. *The Journal of Chemical Physics*, 125(12):124105, 2006.

- R. A. Buckingham. The classical equation of state of gaseous helium, neon and argon. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 168(933):264–283, 1938.
- G. Bussi, D. Donadio, et M. Parrinello. Canonical sampling through velocity rescaling. *The Journal of Chemical Physics*, 126(1):014101, 2007.
- J. Cao et G. A. Voth. The formulation of quantum statistical mechanics based on the feynman path centroid density. i. equilibrium properties. *The Journal of Chemical Physics*, 100(7):5093–5105, 1994.
- R. Car et M. Parrinello. Unified approach for molecular dynamics and density-functional theory. *Phys. Rev. Letters*, 55:2471–2474, 1985a.
- R. Car et M. Parrinello. Unified approach for molecular dynamics and density-functional theory. *Phys. Rev. Letters*, 55:2471–2474, 1985b.
- M. Ceriotti et D. E. Manolopoulos. Efficient first-principles calculation of the quantum kinetic energy and momentum distribution of nuclei. *Phys. Rev. Lett.*, 109:100604, Sep 2012.
- M. Ceriotti et T. E. Markland. Efficient methods and practical guidelines for simulating isotope effects. *The Journal of Chemical Physics*, 138(1):014112, 2013.
- M. Ceriotti, M. Parrinello, T. E. Markland, et D. E. Manolopoulos. Efficient stochastic thermostating of path integral molecular dynamics. *The Journal of Chemical Physics*, 133(12):124104, 2010.
- M. Ceriotti, D. E. Manolopoulos, et M. Parrinello. Accelerating the convergence of path integral dynamics with a generalized langevin equation. *The Journal of Chemical Physics*, 134(8):084104, 2011.
- M. Ceriotti, G. A. R. Brain, O. Riordan, et D. E. Manolopoulos. The inefficiency of re-weighted sampling and the curse of system size in high-order path integration. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Science*, 468(2137):2–17, 2012.
- T. Chacko, D. R. Cole, et J. Horita. Equilibrium oxygen, hydrogen and carbon isotope fractionation factors applicable to geologic systems. In *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, volume 43. Mineralogical society of america geochemical society, 2001.

- L. Chan, J. Edmond, G. Thompson, et K. Gillis. Lithium isotopic composition of submarine basalts: implications for the lithium cycle in the oceans. *Earth and Planetary Science Letters*, 108(1–3):151 – 160, 1992.
- L.-H. Chan, J. M. Edmond, et G. Thompson. A lithium isotope study of hot springs and metabasalts from mid-ocean ridge hydrothermal systems. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 98(B6):9653–9659, 1993.
- G. C. Chow. Tests of equality between sets of coefficients in two linear regressions. *Econometrica*, 28:591–605, 1960.
- M. H. Cohen et F. Keffer. Dipolar sums in the primitive cubic lattices. *Phys. Rev.*, 99:1128–1134, Aug 1955.
- D. R. Cole et S. Chakraborty. Rates and mechanisms of isotopic exchange. In *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, volume 43. Mineralogical society of america geochemical society, 2001.
- CPMD. Copyright IMB corp 1990-2006. Copyright MPI für Festkörperforschung Stuttgart, 1997.
- R. E. Criss. *Principles of stable isotope distribution*. 1999.
- R. Criss. Temperature dependence of isotopic fractionation factors. *The Geochemical Society*, 3:11–16, 1991.
- H. Dammak, Y. Chalopin, M. Laroche, M. Hayoun, et J.-J. Greffet. Quantum thermal bath for molecular dynamics simulation. *Phys. Rev. Lett.*, 103:190601, Nov 2009.
- R. Das, V. J. M. Salters, et A. L. Odom. A case for in vivo mass-independent fractionation of mercury isotopes in fish. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 10(11):n/a–n/a, 2009.
- J. C. Davis. *Statistics and Data analysis in Geology*. John Wiley, 2002. ISBN 0471172758.
- C. L. De La Rocha, M. A. Brzezinski, M. J. DeNiro, et A. Shemesh. Silicon-isotope composition of diatoms as an indicator of past oceanic change. *Nature*, 395(6703):680–683, October 1998.
- C. L. de la Rocha, M. A. Brzezinski, et M. J. DeNiro. Fractionation of silicon isotopes by marine diatoms during biogenic silica formation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(23):5051 – 5056, 1997.

- S. Delstanche, S. Opfergelt, D. Cardinal, F. Elsass, L. André, et B. Delvaux. Silicon isotopic fractionation during adsorption of aqueous monosilicic acid onto iron oxide. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 73(4):923 – 934, 2009.
- M. S. Demarest, M. A. Brzezinski, et C. P. Beucher. Fractionation of silicon isotopes during biogenic silica dissolution. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 73(19): 5572 – 5583, 2009.
- S. D. Domagal-Goldman et J. D. Kubicki. Density functional theory predictions of equilibrium isotope fractionation of iron due to redox changes and organic complexation. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 72(21):5201 – 5216, 2008.
- M. H. Engel et S. A. Macko. Isotopic evidence for extraterrestrial non- racemic amino acids in the murchison meteorite. *Nature*, 389(6648):265–268, September 1997.
- T. W. D. Fayler, W. Hayes, S. Hull, R. Ward, M. Hutchings, et M. Alba. The dynamic properties of lithium oxide investigated by neutron scattering techniques. *Solid State Ionics*, 28-30(pt1):189–193, 1987.
- R. P. Feynman. Forces in molecules. *Phys. Rev.*, 56:340–343, Aug 1939.
- J. Finley et P. Stephens. Density functional theory calculations of molecular structures and harmonic vibrational frequencies using hybrid density functionals. *J. mol. struct., Theochem*, 357(3):225 – 235, 1995.
- T. Fujii, F. Moynier, et F. Albarède. The nuclear field shift effect in chemical exchange reactions. *Chemical Geology*, 267(3):139 – 156, 2009. Advances in experimental and theoretical isotope geochemistry.
- J. D. Gale. Gulp - a computer program for the symmetry adapted simulation of solids. *JCS Faraday Trans.*, 93:629, 1997.
- R. Georg, B. Reynolds, A. West, K. Burton, et A. Halliday. Silicon isotope variations accompanying basalt weathering in iceland. *Earth. Planet. Sci. Lett.*, 261 (3):476 – 490, 2007.
- F. Gervais et B. Piriou. Temperature dependence of transverse and longitudinal optic modes in the  $\alpha$  and  $\beta$  phases of quartz. *Phys. Rev. B*, 11(10):3944–3950, May 1975.
- P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G. L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. Dal Corso, S. de Gironcoli, S. Fabris, G. Fratesi, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougoussis, A. Kokalj,

- M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclauzero, A. P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari, et R. M. Wentzcovitch. Quantum espresso: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 21(39):395502 (19pp), 2009.
- P. Goel, N. Choudhury, et S. Chaplot. Lattice dynamics of lithium oxide. *Pramana*, 63:409–412, 2004.
- P. Goel, N. Choudhury, et S. L. Chaplot. Fast ion diffusion, superionic conductivity and phase transitions of the nuclear materials  $Li_2O$  and  $Li_2O$ . *Journal of Physics: Condensed Matter*, 19(38):386239, 2007.
- X. Gonze, D. C. Allan, et M. P. Teter. Dielectric tensor, effective charges, and phonons in  $\alpha$ -quartz by variational density-functional perturbation theory. *Phys. Rev. Lett.*, 68:3603–3606, Jun 1992.
- S. Guggenheim et S. W. Bailey. Cation ordering in lepidolite. *American Mineralogist*, 66:1023–1029, 1975.
- R. W. Hall et B. J. Berne. Nonergodicity in path integral molecular dynamics. *The Journal of Chemical Physics*, 81(8):3641–3643, 1984.
- D. R. Hamann, M. Schlüter, et C. Chiang. Norm-conserving pseudopotentials. *Phys. Rev. Lett.*, 43:1494–1497, Nov 1979.
- J. M. Hayes. Fractionation of carbon and hydrogen isotopes in biosynthetic processes. In *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, volume 43. Mineralogical society of america geochemical society, 2001.
- K. Heinzinger. Computer simulations of aqueous electrolyte solutions. *Physica B et C*, 131(1):196–216, August 1985.
- G. M. Henderson. New oceanic proxies for paleoclimate. *Earth and Planetary Science Letters*, 203(1):1 – 13, 2002.
- K. R. Hendry et L. F. Robinson. The relationship between silicon isotope fractionation in sponges and silicic acid concentration: Modern and core-top studies of biogenic opal. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 81(0):1 – 12, 2012.
- P. S. Hill et E. A. Schauble. Modeling the effects of bond environment on equilibrium iron isotope fractionation in ferric aquo-chloro complexes. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 72(8):1939 – 1958, 2008.

- P. S. Hill, E. A. Schauble, et E. D. Young. Effects of changing solution chemistry on  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  isotope fractionation in aqueous Fe–Cl solutions. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 74(23):6669–6689, December 2010.
- P. Hohenberg et W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, 136:B864–B871, Nov 1964.
- H. Hsu, K. Umemoto, A. Wu, et W. R. M. Spin-state crossover of iron in lower-mantle minerals: results of dft+u investigations. In *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, volume 71. Mineralogical society of america geochemical society, 2004.
- F. Huang, L. Chen, Z. Wu, et W. Wang. First-principles calculations of equilibrium mg isotope fractionations between garnet, clinopyroxene, orthopyroxene, and olivine: Implications for mg isotope thermometry. *Earth. Planet. Sci. Lett.*, 367(0):61–70, April 2013.
- Y. Huh, L.-H. Chan, L. Zhang, et J. M. Edmond. Lithium and its isotopes in major world rivers: implications for weathering and the oceanic budget. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62(12):2039 – 2051, 1998.
- Y. Huh, L.-H. Chan, et J. M. Edmond. Lithium isotopes as a probe of weathering processes: Orinoco river. *Earth and Planetary Science Letters*, 194(1–2):189 – 199, 2001.
- G. Hura, D. Russo, R. M. Glaeser, T. Head-Gordon, M. Krack, et M. Parrinello. Water structure as a function of temperature from x-ray scattering experiments and ab initio molecular dynamics. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 5(10):1981–1991, 2003.
- T. Ichinose, H. Neidhardt, et V. A. Zagrebnov. Trotter Kato product formula and fractional powers of self-adjoint generators. *Journal of Functional Analysis*, 207(1):33–57, February 2004.
- K. Jaouen, V. Balter, E. Herrscher, A. Lamboux, P. Telouk, et F. Albarède. Fe and cu stable isotopes in archeological human bones and their relationship to sex. *American Journal of Physical Anthropology*, 148(3):334–340, 2012.
- M. J. Johnson, B. L. Beard, et F. Albarède. Geochemistry of non-traditional stable isotopes. In *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, volume 55. Mineralogical society of america geochemical society, 2001.
- J. E. Jones. On the determination of molecular fields. ii. from the equation of state of a gas. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A*, 106(738):463–477, 1924.

- W. L. Jorgensen. Quantum and statistical mechanical studies of liquids. 10. transferable intermolecular potential functions for water, alcohols, and ethers. application to liquid water. *Journal of the American Chemical Society*, 103(2): 335–340, 1981.
- W. S. Jr., D. Janecky, et M. Mottl. Alteration of the oceanic crust: Implications for geochemical cycles of lithium and boron. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48(3):557 – 569, 1984.
- I. Kawabe. Calculation of oxygen isotope fractionation in quartz-water system with special reference to the low temperature fractionation. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 42(6, Part A):613 – 621, 1978.
- G. A. Khachkuruzov. Vibration constants for isotopic varieties of water molecules. *Godsudarst. Inst. Prikl. Khimii*, 42:51–131 / 109, 1959.
- S. W. Kieffer. Thermodynamics and lattice vibrations of minerals: 5. applications to phase equilibria, isotopic fractionation, and high-pressure thermodynamic properties. *Reviews of Geophysics*, 20(4):827–849, 1982.
- L. Kleinman et D. M. Bylander. Efficacious form for model pseudopotentials. *Phys. Rev. Lett.*, 48:1425–1428, May 1982.
- W. Kohn et L. J. Sham. Self consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, 140(4):1133–1138, November 1965.
- P. M. Kowalski et S. Jahn. Prediction of equilibrium li isotope fractionation between minerals and aqueous solutions at high p and t: An efficient ab initio approach. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 75(20):6112 – 6123, 2011.
- P. M. Kowalski, B. Wunder, et S. Jahn. Ab initio prediction of equilibrium boron isotope fractionation between minerals and aqueous fluids at high p and t. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 101(0):285 – 301, 2013.
- L. Laffont, J. E. Sonke, L. Maurice, S. L. Monrroy, J. Chincheros, D. Amouroux, et P. Behra. Hg speciation and stable isotope signatures in human hair as a tracer for dietary and occupational exposure to mercury. *Environmental Science and Technology*, 45(23):9910–9916, 2011.
- A. L. Lamb, J. E. Evans, R. Buckley, et J. Appleby. Multi-isotope analysis demonstrates significant lifestyle changes in king richard {III}. *Journal of Archaeological Science*, In press, 2014.

- C. Lee, W. Yang, et R. G. Parr. Development of the colle-salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B*, 37(2): 785–789, January 1988.
- H.-S. Lee et M. E. Tuckerman. Structure of liquid water at ambient temperature from ab initio molecular dynamics performed in the complete basis set limit. *J. Chem. Phys.*, 125(15):154507, 2006.
- H.-S. Lee et M. E. Tuckerman. Dynamical properties of liquid water from ab initio molecular dynamics performed in the complete basis set limit. *J. Chem. Phys.*, 126(16):164501, 2007.
- Y. Li, T. Ding, et D. Wan. Experimental study of silicon isotope dynamic fractionation and its application in geology. *Chinese Journal of Geochemistry*, 14 (3):212–219, 1995.
- D. R. Lide, editor. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press, London, 2004.
- I.-C. Lin, A. P. Seitsonen, I. Tavernelli, et U. Rothlisberger. Structure and dynamics of liquid water from ab initio molecular dynamics – comparison of blyp, pbe, and revpbe density functionals with and without van der waals corrections. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 8(10):3902–3910, 2012.
- Z. Lin. Pulay forces in density functional theory for periodic and molecular systems. *Physics Letters A*, 299(4):413 – 417, 2002.
- S. G. Louie, S. Froyen, et M. L. Cohen. Nonlinear ionic pseudopotentials in spin-density-functional calculations. *Phys. Rev. B*, 26:1738–1742, Aug 1982.
- C. Lui-Heung et J. M. Edmond. Variation of lithium isotope composition in the marine environment: A preliminary report. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52(6):1711 – 1717, 1988.
- A. P. Lyubartsev, K. Laasonen, et A. Laaksonen. Hydration of li+ ion. an ab initio molecular dynamics simulation. *The Journal of Chemical Physics*, 114(7): 3120–3126, 2001.
- A. J. Magenheim, A. J. Spivack, J. C. Alt, G. Bayhurst, L.-H. Chan, E. Zuleger, et J. M. Gieskes. 13. borehole fluid chemistry in hole 504b, leg 137: formation water or in-situ reaction? *Proceeding of the Ocean Drilling Program*, 137/140: 141, 1995.

- T. E. Markland et B. J. Berne. Unraveling quantum mechanical effects in water using isotopic fractionation. *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, 109(21):7988–7991, 2012.
- T. Markland. Lesson at pimd school - path-integral molecular dynamics at thermal equilibrium, 2012.
- O. Marsalek, P.-Y. Chen, R. Dupuis, M. Benoit, M. Meheut, Z. B., et M. E. Tuckerman. Efficient calculation of free energy differences associated with isotopic substitution using path-integral molecular dynamics. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 10(4):1440–1453, 2014.
- R. M. Martin. *Electronic Structure*. Cambridge University Press, 2004.
- G. Martyna, M. Klein, et M. Tuckerman. Nosé-hoover chains: The canonical ensemble via continuous dynamics. *J. Chem. Phys.*, 97:2635, 1992.
- G. J. Martyna et M. E. Tuckerman. The piny-md simulation package. 2005.
- G. J. Martyna, A. Hughes, et M. E. Tuckerman. Molecular dynamics algorithms for path integrals at constant pressure. *The Journal of Chemical Physics*, 110(7):3275–3290, 1999.
- D. Marx et M. Parrinello. Ab initio path integral molecular dynamics: Basic ideas. *The Journal of Chemical Physics*, 104(11):4077–4082, 1996.
- M. Méheut et E. A. Schauble. Silicon isotope fractionation in silicate minerals: Insights from first-principles models of phyllosilicates, albite and pyrope. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 134(0):137–154, June 2014.
- M. Méheut, M. Lazzeri, E. Balan, et F. Mauri. Equilibrium isotopic fractionation in the kaolinite, quartz, water system: Prediction from first-principles density-functional theory. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 71(13):3170 – 3181, 2007.
- M. Méheut, M. Lazzeri, E. Balan, et F. Mauri. Structural control over equilibrium silicon and oxygen isotopic fractionation: A first-principles density-functional theory study. *Chem. Geol.*, 258(1-2):28 – 37, 2009. Applications of non-traditional stable isotopes in high-temperature geochemistry.
- B. Miehlich, A. Savin, H. Stoll, et H. Preuss. Results obtained with the correlation energy density functionals of becke and lee, yang and parr. *Chemical Physics Letters*, 157(3):200 – 206, 1989.
- H. J. Monkhorst et J. D. Pack. Special points for brillonin-zone integrations. *Phys. rev. B*, 13:5188–5192, 1976.

- T. Moriguti et E. Nakamura. Across-arc variation of li isotopes in lavas and implications for crust/mantle recycling at subduction zones. *Earth and Planetary Science Letters*, 163(1–4):167 – 174, 1998.
- A. Muramatsu. Effective-charge tensor and acoustic sum rule for an insulating slab. *Phys. Rev. B*, 24:4831–4834, Oct 1981.
- A. O. Nier. A redetermination of the relative abundances of the isotopes of carbon, nitrogen, oxygen, argon, and potassium. *Phys. Rev.*, 77:789–793, Mar 1950.
- J. R. O’Neil. Theoretical and experimental aspects of isotopic fractionation. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 16(1):1–40, 1986.
- S. Opfergelt et P. Delmelle. Silicon isotopes and continental weathering processes: Assessing controls on si transfer to the ocean. *Comptes Rendus Geoscience*, 344 (11-12):723 – 738, 2012. Erosion-Alteration: from fundamental mechanisms to geodynamic consequences (Ebelmen’s Symposium).
- T. Osaka et I. Shindo. Infrared reflectivity and raman scattering of lithium oxide single crystals. *Solid State Communications*, 51(6):421 – 424, 1984.
- F. Paesani, W. Zhang, D. A. Case, T. E. Cheatham, et G. A. Voth. An accurate and simple quantum model for liquid water. *The Journal of Chemical Physics*, 125(18):184507, 2006.
- M. Parrinello et A. Rahman. Study of an f center in molten kcl. *The Journal of Chemical Physics*, 80(2):860–867, 1984.
- M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias, et J. D. Joannopoulos. Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients. *Rev. Mod. Phys.*, 64:1045–1097, Oct 1992.
- J. P. Perdew, K. Burke, et M. Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.*, 77:3865–3868, Oct 1996.
- A. Perez et M. E. Tuckerman. Improving the convergence of closed and open path integral molecular dynamics via higher order trotter factorization schemes. *The Journal of Chemical Physics*, 135(6):064104, 2011.
- A. Pérez, M. E. Tuckerman, et M. H. Müser. A comparative study of the centroid and ring-polymer molecular dynamics methods for approximating quantum time correlation functions from path integrals. *The Journal of Chemical Physics*, 130 (18):184105, 2009.

- C. Pinilla, M. Blanchard, E. Balan, G. Ferlat, R. Vuilleumier, et F. Mauri. Equilibrium fractionation of h and o isotopes in water from path integral molecular dynamics. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 135(0):203 – 216, 2014.
- J. S. Pistiner et G. M. Henderson. Lithium-isotope fractionation during continental weathering processes. *Earth and Planetary Science Letters*, 214(1–2):327 – 339, 2003.
- M. Pöhlmann, M. Benoit, et W. Kob. First-principles molecular-dynamics simulations of a hydrous silica melt: structural properties and hydrogen diffusion mechanism. *Phys. Rev. B*, 70:184209, Nov 2004.
- V. Polyakov et N. Kharlashina. Effect of pressure on equilibrium isotopic fractionation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58(21):4739 – 4750, 1994.
- R. P. Feynman et A. R. Hibbs. *Quantum Mechanics and Path Integrals*. 1965. ISBN ISBN 0-07-020650-3.
- M. Raymo, W. Ruddiman, et P. Froelich. Influence of late cenozoic mountain building on ocean geochemical cycles. *GEOLOGY*, 16(7):649–653, 1988.
- P. Richet, Y. Bottinga, et M. Javoy. A review of hydrogen, carbon, nitrogen, oxygen, sulphur and chlorine stable isotope fractionation among gaseous molecules. *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.*, 5:65–110, 1977.
- D. Rittenberg et H. C. Urey. The thermal decomposition of deuterium iodide. *Journal of the American Chemical Society*, 56(9):1885–1889, 1934.
- L. Rosso, P. Minary, Z. Zhu, et M. E. Tuckerman. On the use of the adiabatic molecular dynamics technique in the calculation of free energy profiles. *The Journal of Chemical Physics*, 116(11):4389–4402, 2002.
- E. Runge et E. K. U. Gross. Density-functional theory for time-dependent systems. *Phys. Rev. Lett.*, 52:997–1000, Mar 1984.
- J. R. Rustad et E. J. Bylaska. Ab initio calculation of isotopic fractionation in  $\text{b}(\text{oh})_3(\text{aq})$  and  $\text{boh}_4(\text{aq})$ . *Journal of the American Chemical Society*, 129(8): 2222–2223, 2007.
- J. R. Rustad et D. A. Dixon. Prediction of iron-isotope fractionation between hematite ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) and ferric and ferrous iron in aqueous solution from density functional theory. *J. Phys. Chem. A*, 113(44):12249–12255, November 2009.

- J. R. Rustad, E. J. Bylaska, V. E. Jackson, et D. A. Dixon. Calculation of boron-isotope fractionation between  $\text{B}(\text{OH})_{3(aq)}$  and  $\text{B}(\text{OH})_{4(aq)}^-$ . *Geochim. Cosmochim. Acta*, 74(10):2843 – 2850, 2010a.
- J. R. Rustad, W. H. Casey, Q.-Z. Yin, E. J. Bylaska, A. R. Felmy, S. A. Bogatko, V. E. Jackson, et D. A. Dixon. Isotopic fractionation of  $\text{Mg}_{(aq)}^{2+}$ ,  $\text{Ca}_{(aq)}^{2+}$ , and  $\text{Fe}_{(aq)}^{2+}$  with carbonate minerals. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 74(22):6301 – 6323, 2010b.
- E. A. Schauble. Applying stable isotope fractionation theory to new systems. In *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, volume 55. Mineralogical society of america geochemical society, 2004.
- E. A. Schauble. First-principles estimates of equilibrium magnesium isotope fractionation in silicate, oxide, carbonate and hexaaquamagnesium(2+) crystals. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 75(3):844 – 869, 2011.
- E. A. Schauble, P. Ghosh, et J. M. Eiler. Preferential formation of  $^{13}\text{C} - ^{18}\text{O}$  bonds in carbonate minerals, estimated using first-principles lattice dynamics. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 70:2510–2529, 2006.
- E. Schrödinger. An undulatory theory of the mechanics of atoms and molecules. *Phys. Rev.*, 28:1049–1070, Dec 1926.
- D. M. Sherman. Equilibrium isotopic fractionation of copper during oxidation/reduction, aqueous complexation and ore-forming processes: Predictions from hybrid density functional theory. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 118(0):85 – 97, 2013.
- L. S. Sherman, J. D. Blum, K. P. Johnson, G. J. Keeler, J. A. Barres, et T. A. Douglas. Mass-independent fractionation of mercury isotopes in arctic snow driven by sunlight. *Nature Geosci*, 3(3):173–177, 2010.
- P. L. Silvestrelli, M. Bernasconi, et M. Parrinello. Ab initio infrared spectrum of liquid water. *Chem. Phys. Lett.*, 277(5–6):478 – 482, 1997.
- A. K. Soper. The radial distribution functions of water and ice from 220 to 673 k and at pressures up to 400 mpa. *Chemical Physics*, 258:121 – 137, 2000.
- G. Spiekermann, M. Steele-MacInnis, P. M. Kowalski, C. Schmidt, et S. Jahn. Vibrational mode frequencies of  $\text{h4sio4}$ ,  $\text{d4sio4}$ ,  $\text{h6si2o7}$ , and  $\text{h6si3o9}$  in aqueous environment, obtained from ab initio molecular dynamics. *The Journal of Chemical Physics*, 137(16):164506, 2012a.

- G. Spiekermann, M. Steele-MacInnis, C. Schmidt, et S. Jahn. Vibrational mode frequencies of silica species in  $\text{SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$  liquids and glasses from ab initio molecular dynamics. *The Journal of Chemical Physics*, 136(15):154501, 2012b.
- M. Sprik, J. Hutter, et M. Parrinello. Abinitio molecular dynamics simulation of liquid water: Comparison of three gradient corrected density functionals. *The Journal of Chemical Physics*, 105(3):1142–1152, 1996.
- L. Stella, C. D. Lorenz, et L. Kantorovich. Generalized langevin equation: An efficient approach to nonequilibrium molecular dynamics of open systems. *Phys. Rev. B*, 89:134303, Apr 2014.
- H. A. Stern et B. J. Berne. Quantum effects in liquid water: Path-integral simulations of a flexible and polarizable ab initio model. *Journal of chemical physics*, 115(16):7622, 2001.
- M. Takahashi et M. Imada. Monte carlo calculation of quantum systems. ii. higher order correction. *Journal of the Physical Society of Japan*, 53(11):3765–3769, 1984.
- Y.-J. Tang, H.-F. Zhang, et J.-F. Ying. Review of the lithium isotope system as a geochemical tracer. *International Geology Review*, 49(4):374–388, 2007.
- P. B. Tomascak. Developments in the understanding and application of lithium isotopes in the earth and planetary sciences. In *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, volume 55. Mineralogical society of america geochemical society, 2004.
- G. M. Torrie et J. P. Valleau. Monte carlo free energy estimates using non boltzmann sampling: Application to the sub-critical lennard jones fluid. *Chemical Physics Letters*, 28(4):578 – 581, 1974.
- H. F. Trotter. On the product of semi-groups of operators. *Proc. Amer. Math. Soc.*, 10:545–551, 1959.
- N. Troullier et J. L. Martins. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. *Phys. Rev. B*, 43:1993–2006, Jan 1991.
- M. E. Tuckerman, B. J. Berne, G. J. Martyna, et M. L. Klein. Efficient molecular dynamics and hybrid monte carlo algorithms for path integrals. *The Journal of Chemical Physics*, 99(4):2796–2808, 1993.
- M. E. Tuckerman, D. Marx, M. L. Klein, et M. Parrinello. Efficient and general algorithms for path integral car–parrinello molecular dynamics. *The Journal of Chemical Physics*, 104(14):5579–5588, 1996.

- H. C. Urey. The thermodynamic properties of isotopic substances. *J. Chem. Soc.*, pages 562–581, 1947.
- H. C. Urey et L. J. Greiff. Isotopic exchange equilibria. *Journal of the American Chemical Society*, 57(2):321–327, 1935.
- H. C. Urey et D. Rittenberg. Some thermodynamic properties of the  $\text{H}_2$ ,  $\text{D}_2$  molecules and compounds containing the  $\text{H}$  atom. *The Journal of Chemical Physics*, 1(2):137–143, 1933.
- J. W. Valley et D. R. Cole. Stable isotope geochemistry. In *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, volume 43. Mineralogical society of america geochemical society, 2001.
- D. Vanderbilt. Optimally smooth norm-conserving pseudopotentials. *Phys. Rev. B*, 32:8412–8415, Dec 1985.
- L. Verlet. Computer experiments on classical fluids. i. thermodynamical properties of lennard-jones molecules. *Phys. Rev.*, 159:98–103, Jul 1967.
- N. Vigier, A. Decarreau, R. Millot, J. Carignan, S. Petit, et C. France-Lanord. Quantifying li isotope fractionation during smectite formation and implications for the li cycle. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(3):780 – 792, 2008.
- S. Viscardy et P. Gaspard. Viscosity in molecular dynamics with periodic boundary conditions. *Phys. Rev. E*, 68:041204, Oct 2003.
- A. Wallqvist et B. Berne. Path-integral simulation of pure water. *Chemical Physics Letters*, 117(3):214 – 219, 1985.
- R. Wentzcovitch et S. Lars. Theory and computational mineral physics - preface. In *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, volume 71. Mineralogical society of america geochemical society, 2010.
- R. Wentzcovitch et L. Stixrude. Theoretical and computational methods in mineral physics: geophysical applications. In *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, volume 43. Mineralogical society of america geochemical society, 2001.
- W. White. Lesson - isotope geochemistry, 2013. URL <http://www.geo.cornell.edu/geology/classes/Geo656/656notes11>.
- G. Will, M. Bellotto, W. Parrish, et M. Hart. Crystal structures of quartz and magnesium germanate by profile analysis of synchrotron-radiation high-resolution powder data. *J. Appl. Crystallogr.*, 21(2):182–191, 1988.

- L. B. Williams et R. L. Hervig. Lithium and boron isotopes in illite-smectite: The importance of crystal size. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(24):5705 – 5716, 2005.
- Y. Wu, H. L. Tepper, et G. A. Voth. Flexible simple point-charge water model with improved liquid-state properties. *The Journal of Chemical Physics*, 124(2): 024503, 2006.
- B. Wunder, A. Meixner, R. L. Romer, A. Feenstra, G. Schettler, et W. Heinrich. Lithium isotope fractionation between li-bearing staurolite, li-mica and aqueous fluids: An experimental study. *Chemical Geology*, 238:277 – 290, 2007.
- K. Yamaji, Y. Makita, H. Watanabe, A. Sonoda, H. Kanoh, T. Hirotsu, et K. Ooi. Theoretical estimation of lithium isotopic reduced partition function ratio for lithium ions in aqueous solution. *The Journal of Physical Chemistry A*, 105(3): 602–613, 2001.
- C.-F. You, P. Castillo, J. Gieskes, L. Chan, et A. Spivack. Trace element behavior in hydrothermal experiments: Implications for fluid processes at shallow depths in subduction zones. *Earth and Planetary Science Letters*, 140(1–4):41 – 52, 1996.
- E. K. Zakharova, V. G. Zubov, et L. P. Osipova. [sov. phys. crystallogr. 19, 489 (1975)]. *Kristallografiya*, 19:788, 1974.
- R. E. Zeebe. Hydration in solution is critical for stable oxygen isotope fractionation between carbonate ion and water. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 73(18):5283 – 5291, 2009.
- R. E. Zeebe. A new value for the stable oxygen isotope fractionation between dissolved sulfate ion and water. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 74(3):818 – 828, 2010.
- Y. Zhao et T. D. G. The minnesota density functionals and their applications to problems in mineralogy and geochemistry. In *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, volume 71. Mineralogical society of america geochemical society, 2004.
- K. Ziegler, O. A. Chadwick, M. A. Brzezinski, et E. F. Kelly. Natural variations of  $\delta^{30}\text{Si}$  ratios during progressive basalt weathering, hawaiian islands. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 69(19):4597–4610, 2005.
- R. W. Zwanzig. High temperature equation of state by a perturbation method. *The Journal of Chemical Physics*, 22(8):1420–1426, 1954.



## Résumé

Le fractionnement des isotopes est utilisé comme marqueur d'événements géochimiques pour de multiples applications. Les calculs permettent d'expliquer et de quantifier les mécanismes de fractionnement pour des conditions parfois difficiles à atteindre expérimentalement ; ils permettent de décomposer les mécanismes sous-jacents responsables du fractionnement mesuré.

Au cours de cette étude, nous nous sommes intéressés aux isotopes du silicium — dans le quartz, la kaolinite,  $\text{H}_4\text{SiO}_{4,aq}$  et  $\text{H}_3\text{SiO}_{4,aq}^-$  — et du lithium — dans  $\text{Li}_2\text{O}$ , la polyolithionite et  $\text{Li}^+$  en solution. Nous avons mis en place des approches pour réaliser des calculs réalistes et, si possible, prédictifs afin de comprendre des fractionnements isotopique à l'équilibre impliquant au moins une phase liquide.

D'une part, nous avons montré l'importance de la prise en compte du désordre configurationnel dans les liquides. D'autre part, nous avons montré qu'il est crucial de prendre en compte de l'anharmonicité, particulièrement pour l'étude d'un équilibre entre un minéral et une solution. Les résultats présentés dans ce manuscrit sont en bon accord avec les facteurs de fractionnement isotopique mesurés sur des échantillons naturels ou expérimentaux, ce qui met en avant l'intérêt d'utiliser ces nouvelles méthodes.

## Abstract

Plentiful applications of isotopes recently emerged in geology since the isotopic fractionation properties are markers of geochemical events. With calculations, one can explain and quantify a fractionation mechanism in conditions that can be challenging to achieve experimentally. Therefore, it is possible to decompose underlying mechanisms that lead to a measured fractionation factor.

In the course of this study, we were interested in isotopes of silicon — in quartz, kaolinite,  $\text{H}_4\text{SiO}_{4,aq}$  and  $\text{H}_3\text{SiO}_{4,aq}^-$  — and of lithium — in  $\text{Li}_2\text{O}$ , polyolithionite and  $\text{Li}^+$  in solution. We took up methods that are well suited to perform realists and, if possible, predictive calculations for equilibriums implying at least one liquid phase.

This study highlights the importance of the configurational disorder in liquids. We pointed at the necessity to take into account the effects of anharmonicity, in particular for the study of equilibria between a mineral and a solution. Moreover, results showed in this manuscript are in good agreement with the experimental and natural data that have been measured, which features the interest of these new methods.