

Etude du fractionnement isotopique du lithium et de la diffusion des protons dans la portlandite

Romain Dupuis¹, Andrés Ayuela^{1,2}, Jorge Dolado³, Jose Surga⁴, Merlin Méheut⁵, Mark Tuckerman⁶ & Magali Benoit⁷

¹ DIPC, Paseo Manuel de Lardizabal, 4 (20018) Donostia San Sebastian (Spain)

² CFM; ³ TECNALIA; ⁴ INTEVEP; ⁵ GET; ⁶ NYU; ⁷ CEMES

La méthode de la dynamique moléculaire des intégrales de chemin est devenue une référence pour prendre en compte les effets nucléaires quantiques. Les développements récents permettent d'optimiser l'échantillonnage (PI Generalized Langevin Equations, high order estimators et plus récemment PI metadynamics) et de réaliser des dynamiques des noyaux en temps réel (Centroid MD et Ring Polymer MD). A l'aide de ces méthodes, nous étudions des systèmes ayant d'intérêt en géologie et dans les sciences des matériaux.

Depuis plusieurs dizaines d'années, le fractionnement isotopique est utilisée comme marqueur géologique ; il correspond à la variation d'énergie libre due à un changement de masse. Exception faite de certains cas particuliers¹, il est nécessaire d'utiliser une méthode reproduisant l'anharmonicité du système. En couplant la PIMD (avec estimateurs viriel au 4^{eme} ordre) avec l'intégration thermodynamique², nous avons calculé un fractionnement isotopique du lithium, entre 300 et 400K, comparable à celui obtenu expérimentalement. La comparaison avec des calculs harmoniques montre qu'une part importante du fractionnement isotopique est due à l'anharmonicité dans les liquides.

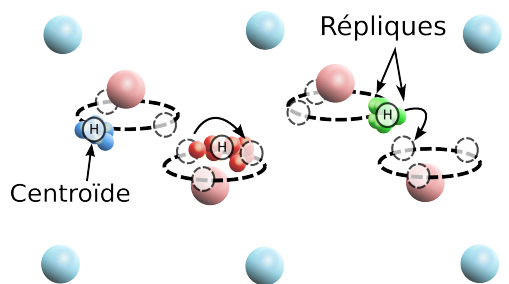


Schéma de la diffusion des protons dans la portlandite sous pression

D'autre part, nous avons simulé les propriétés dynamiques des protons dans les hydroxydes. Certains hydroxydes minéraux sont structurés en couches successives. Ces minéraux sont importants pour l'industrie cimentière et pour la géologie. A l'aide de la méthode Centroid Molecular Dynamics, nous avons observé que dans la portlandite $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sous pression (de 2.5 à 11GPa), les atomes d'hydrogène diffusent par effet tunnel et les échanges sont facilités par les effets de point zéro (voir figure). Ces effets sont donc important pour comprendre le transport global à haute pression, qui fait entrer en compétition des mécanismes de réorientation et de dissociation.

1. Dupuis et al., *Chemical Geology*, v. 396, pp. 239-254, 2015

2. Marsalek et al., *Journal of Chemical Theory and Computation*, v. 10, no. 4, pp. 1440-1453, 2014