

A Coupled Car-Parrinello Molecular Dynamics and EXAFS Data Analysis Investigation of Aqueous Co²⁺

Riccardo Spezia,[†] Magali Duvail,[†] Pierre Vitorge,^{†,‡} Thierry Cartailier,[†] Jeanine Tortajada,[†]
Giovanni Chillemi,[§] Paola D'Angelo,^{*,4} and Marie-Pierre Gaigeot,^{*,†,5}

[†]Laboratoire Analyse et Modélisation pour la Biologie et l'Environnement, UMR-CNRS 8587, Université
d'Evry Val d'Essonne, Boulevard F. Mitterrand, 91025 Evry Cedex, France,

[‡]CEA Saclay, DEN, DPC, SECR, LSRM, 91991 Gif Sur Yvette, France,

[§]CASPUR, Inter-University Consortium for Supercomputing in Research, Via dei Tizii 6b, 00185 Roma, Italy,

⁴Dipartimento di Chimica, Università di Roma "La Sapienza", P.le Aldo Moro 5, 00185 Roma, Italy,

and ⁵LPTMC, Université Pierre et Marie Curie-Paris 6, UMR-CNRS 7600, 4 Place Jussieu, Case courrier
121, 75052 Paris, France

J. Phys. Chem. A (2006)

We have studied the microscopic solvation structure of Co²⁺ in liquid water by means of density functional theory (DFT)-based Car-Parrinello molecular dynamics (CPMD) simulations and extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) data analysis. The effect of the number of explicit water molecules in the simulation box on the first and second hydration shell structures has been considered. Classical molecular dynamics simulations, using an effective two-body potential for Co²⁺-water interactions, were also performed to show box size effects in a larger range. We have found that the number of explicit solvent molecules has a marginal role on the first solvation shell structural parameters, whereas larger boxes may be necessary to provide a better description of the second solvation shell. Car-Parrinello simulations were determined to provide a reliable description of structural and dynamical properties of Co²⁺ in liquid water. In particular, they seem to describe both the first and second hydration shells correctly. The EXAFS signal was reconstructed from Car-Parrinello simulations. Good agreement between the theoretical and experimental signals was observed, thus strengthening the microscopic picture of the Co²⁺ solvation properties obtained using first-principles simulations.

Une étude de Co²⁺ aqueux à la fois par dynamique moléculaire Car-Parrinello et analyse de résultats EXAFS.

Nous avons étudié la structure de Co²⁺ solvatoé dans l'eau liquide, à l'aide de simulations par dynamique moléculaire (CPMD) basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité, et par analyse de résultats EXAFS. On s'est intéressé à l'effet du nombre de molécules d'eau explicites dans la boîte de simulation, sur la structure des première et deuxième couches d'hydratation. Pour montrer l'effet de la taille de la boîte à plus large échelle, on s'est aussi appuyé sur des simulations par dynamique moléculaire classique utilisant un potentiel effectif d'interaction de paire Co²⁺-eau. Nous avons trouvé que le nombre de molécules de solvant explicites dans la boîte de simulation, ne joue qu'un rôle marginal sur les paramètres de structure de la première couche, alors que pour obtenir une meilleure description de la deuxième couche de solvatation, de plus grandes boîtes peuvent s'avérer nécessaires. Des simulations Car-Parrinello ont été faites pour obtenir une description digne de confiance, de la structure et de la dynamique de Co²⁺ dans l'eau liquide. Elles semblent, en particulier, décrire correctement aussi bien la première que la deuxième couche d'hydratation. Le signal EXAFS a été reconstruit à partir de simulations Car-Parrinello. On observe un bon accord entre signal théorique et expérimental, renforçant ainsi l'image microscopique des propriétés de Co²⁺ solvatoé, obtenues par calcul quantique.