



**HAL**  
open science

# Modélisation de verres intervenant dans le conditionnement des déchets radioactifs par dynamiques moléculaires classique et ab initio

Patrick Ganster

► **To cite this version:**

Patrick Ganster. Modélisation de verres intervenant dans le conditionnement des déchets radioactifs par dynamiques moléculaires classique et ab initio. Matière Condensée [cond-mat]. Université Montpellier II - Sciences et Techniques du Languedoc, 2004. Français. NNT: . tel-00007894

**HAL Id: tel-00007894**

**<https://theses.hal.science/tel-00007894>**

Submitted on 3 Jan 2005

**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.

# Table des matières

|  |           |
|--|-----------|
| <b>Introduction</b>  | <b>5</b>  |
| <b>1 Le verre et l'altération des verres</b>   | <b>9</b>  |
| 1.1 Le verre et les verres d'aluminosilicate de calcium                              | 9         |
| 1.1.1 L'état vitreux   | 10        |
| 1.1.2 Le verre obtenu à partir d'un liquide  | 11        |
| 1.1.3 Propriétés structurales  | 11        |
| 1.2 Description des étapes de la dissolution du verre nucléaire R7T7                 | 17        |
| 1.2.1 Interdiffusion et hydrolyse  | 19        |
| 1.2.2 Mode de formation du gel : hydrolyse/condensation, précipitation ?             | 21        |
| 1.2.3 Influence des conditions de formation du gel                                   | 22        |
| 1.2.4 La pérennité du gel d'altération   | 23        |
| 1.2.5 Les traits communs aux structures atomiques des verres de type CAS<br>(CaAlSi) | 24        |
| 1.2.6 Analogie avec les verres hydratés  | 25        |
| 1.3 Etat de l'art de la simulation des mécanismes aux interfaces verre-eau           | 27        |
| 1.3.1 Méthodes <i>ab initio</i> statiques  | 27        |
| 1.3.2 Méthodes de dynamique moléculaire  | 28        |
| 1.3.3 Méthode Monte Carlo  | 30        |
| 1.4 Conclusion   | 31        |
| <b>2 La dynamique moléculaire</b>  | <b>33</b> |
| 2.1 La dynamique moléculaire classique   | 34        |
| 2.1.1 Intégration des équations du mouvement   | 34        |
| 2.1.2 Conditions aux limites périodiques   | 35        |

|          |   |           |
|----------|---|-----------|
| 2.1.3    | Potentiels d'interaction . . . . .  | 36        |
| 2.1.4    | Traitement des interactions coulombiennes : la sommation d'Ewald . . .      | 38        |
| 2.1.5    | Validation de la dynamique, choix du pas de temps . . . . .                 | 41        |
| 2.2      | La dynamique moléculaire Car-Parrinello . . . . .                           | 43        |
| 2.2.1    | Principes élémentaires de la théorie de la fonctionnelle de la densité . .  | 44        |
| 2.2.2    | La formulation Kohn-Sham . . . . .  | 45        |
| 2.2.3    | Méthode de la dynamique moléculaire Car-Parrinello . . . . .                | 48        |
| 2.3      | Conclusion . . . . .  | 50        |
| <b>3</b> | <b>Etude des effets de taille</b>   | <b>53</b> |
| 3.1      | Définition des systèmes et choix des paramètres . . . . .                   | 54        |
| 3.2      | Le liquide . . . . .  | 55        |
| 3.2.1    | Dynamique des liquides . . . . .  | 55        |
| 3.2.2    | Coefficients de diffusion . . . . .   | 57        |
| 3.2.3    | Structure des liquides . . . . .  | 59        |
| 3.3      | Trempe des systèmes . . . . .   | 63        |
| 3.4      | Analyse structurale des verres à 300 K . . . . .                            | 63        |
| 3.4.1    | Fonctions de distribution radiale . . . . .                                 | 64        |
| 3.4.2    | Distributions angulaires et triplets . . . . .                              | 67        |
| 3.4.3    | Coordinences . . . . .  | 71        |
| 3.4.4    | Environnement local des atomes d'oxygène . . . . .                          | 72        |
| 3.4.5    | Anneaux . . . . .   | 75        |
| 3.4.6    | Facteur de structure neutronique . . . . .                                  | 76        |
| 3.5      | Discussion et conclusion . . . . .  | 79        |
| <b>4</b> | <b>Affinement des structures par dynamique moléculaire <i>ab initio</i></b> | <b>83</b> |
| 4.1      | Détails des simulations . . . . .   | 83        |
| 4.2      | Caractéristiques structurales . . . . .                                     | 85        |
| 4.2.1    | Fonctions de distribution radiales . . . . .                                | 86        |
| 4.2.2    | Distributions angulaires . . . . .  | 92        |
| 4.2.3    | Facteurs de structure . . . . .   | 95        |
| 4.2.4    | Etude vibrationnelle . . . . .  | 96        |

|          |  |            |
|----------|--|------------|
| 4.3      | Conclusion . . . . .   | 102        |
| <b>5</b> | <b>Etude de la surface de verres CAS</b>                                   | <b>103</b> |
| 5.1      | Méthodes de fabrication . . . . .  | 103        |
| 5.1.1    | Films équilibrés à partir de l'état liquide (VI) . . . . .                 | 104        |
| 5.1.2    | Films fabriqués à partir de systèmes à 300 K (VF) . . . . .                | 105        |
| 5.1.3    | Profils de densité . . . . .   | 107        |
| 5.1.4    | Répartition des atomes . . . . .   | 108        |
| 5.1.5    | Rugosité des surfaces . . . . .  | 111        |
| 5.1.6    | Distribution des anneaux . . . . .   | 114        |
| 5.2      | Etude de la structure des films VI . . . . .                               | 116        |
| 5.2.1    | Distances inter-atomiques . . . . .  | 116        |
| 5.2.2    | Coordinnances des atomes de silicium et d'aluminium . . . . .              | 120        |
| 5.2.3    | Environnement des atomes d'oxygène . . . . .                               | 122        |
| 5.2.4    | Connectivité du réseau vitreux . . . . .                                   | 123        |
| 5.2.5    | Distributions angulaires . . . . .   | 124        |
| 5.3      | Affinement par DM <i>ab initio</i> de la structure d'une surface . . . . . | 127        |
| 5.3.1    | Préparation de l'échantillon . . . . .                                     | 127        |
| 5.3.2    | Caractéristique de la DM <i>ab initio</i> . . . . .                        | 129        |
| 5.3.3    | Conclusion . . . . .   | 133        |
| <b>6</b> | <b>Interaction de H<sub>2</sub>O avec la surface</b>                       | <b>135</b> |
| 6.1      | Etude du champ électrique . . . . .  | 135        |
| 6.2      | Interaction de la surface avec H <sub>2</sub> O . . . . .                  | 140        |
| 6.2.1    | Potentiels d'interaction . . . . .   | 140        |
| 6.2.2    | Résultats . . . . .  | 141        |
| 6.2.3    | Perspectives . . . . .   | 143        |
|          | <b>Conclusion</b>  | <b>144</b> |
|          | <b>Annexes</b>   | <b>150</b> |
| <b>A</b> | <b>Paramètres des potentiels de la DM classique</b>                        | <b>151</b> |

|   |            |
|---|------------|
| <b>B Affinement par la méthode Monte Carlo Inverse</b>        | <b>153</b> |
| B.1 Principes de la méthode . . . . .                         | 153        |
| B.2 Résultats . . . . .                                       | 154        |
| <b>C Caractéristiques des films de type VF</b>                | <b>159</b> |
| C.1 Profils de densité et de répartitions atomiques . . . . . | 159        |
| C.2 Distances inter-atomiques . . . . .                       | 160        |
| C.3 Coordinences de Si, Al et Ca . . . . .                    | 162        |
| C.4 Environnement des atomes d'oxygène. . . . .               | 162        |
| C.5 Connectivité du réseau vitreux . . . . .                  | 163        |
| C.6 Distributions angulaires . . . . .                        | 163        |
| <b>Références</b>   | <b>166</b> |

# Introduction

Ce travail de thèse, financé par le commissariat à l'énergie atomique, s'inscrit dans le plan d'études défini par la loi Bataille de 1991, qui concerne la gestion des déchets nucléaires à long terme. Ce travail concerne plus particulièrement l'axe 3 dans lequel les études menées portent sur le conditionnement des radioéléments et leur entreposage sur une longue durée au moyen de matériaux vitreux. Ce travail est le fruit d'une collaboration entre le Laboratoire des Verres de l'Université Montpellier II (CNRS) et le Laboratoire d'Etude du Comportement à Long Terme des Matériaux de Conditionnements (CEA).

Dans le cadre de ce projet, les études menées en commun portent sur la prédiction et la compréhension du comportement à long terme en milieu aqueux des verres. Le verre de référence est le verre R7T7 qui est fabriqué aux ateliers de vitrification R7 et T7 de La Hague. Les déchets radioactifs y sont introduits lorsqu'il est en fusion et l'ensemble verre - déchets radioactifs, qui constitue un verre radioactif, est coulé dans des conteneurs pour former des colis de 400 kg. Dans le cas d'un stockage à long terme en couche géologique profonde, l'eau est le facteur prédominant de dégradation des verres et de libération des radioéléments. Pour comprendre les processus élémentaires d'interaction de l'eau avec le verre de confinement de type R7T7, qui est de composition complexe (plus de 30 oxydes), des études sur des verres simplifiés sont réalisées en laboratoire. Ces études ont fait l'objet de plusieurs thèses et de nombreuses publications qui mettent en évidence la formation d'une pellicule à la surface des verres altérés. Cette pellicule a un caractère passivant vis-à-vis de la dégradation des verres et il est important de connaître et de comprendre ses propriétés chimiques et physiques. Actuellement, les processus de formation de cette couche sont encore mal connus. Sa caractérisation expérimentale est d'autant plus difficile que son épaisseur est faible (de quelques nanomètres à plusieurs micromètres), que sa composition et sa texture sont dépendantes de la composition des verres

avant altération ainsi que des protocoles expérimentaux (température, pH, composition de la solution).

Le travail rapporté dans ce document constitue un travail de fond dans l'étude du verre et de la compréhension des mécanismes d'altération par les méthodes de modélisation par dynamique moléculaire. Dans la mesure où aucune étude de ce genre n'a été entreprise pour des verres aussi complexes, ce travail original pose les bases de travaux futurs qui viseront à le prolonger. Dans l'état des connaissances des années 2000-2001, nous avons centré nos recherches sur l'étude d'un verre d'aluminosilicate de calcium dont la composition est la plus représentative des éléments contenus dans la couche d'altération de différents verres : 67 %  $\text{SiO}_2$ , 12 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et 21 %  $\text{CaO}$  (% molaire).

Ce manuscrit est organisé de la façon suivante. Le premier chapitre correspond à la bibliographie qui présente le verre dans ses généralités ainsi qu'un état de l'art sur l'altération des verres et la modélisation des processus réactifs avec l'eau. Dans le second, nous décrivons les types de modélisation utilisés pour cette étude : la dynamique moléculaire (DM) classique et la DM *ab initio*. Les résultats obtenus par ces méthodes sont présentés dans les chapitres suivants.

Le chapitre 3 présente les effets liés à la taille des systèmes modélisés à travers l'étude de la structure et la dynamique du verre d'aluminosilicate de la composition choisie. Cette étude est réalisée en DM classique avec des systèmes de 100 à 1600 atomes. Elle permet d'une part de valider les paramètres des potentiels utilisés en DM classique, et d'autre part, de justifier l'utilisation d'un faible nombre d'atomes pour décrire la structure du verre de façon représentative en DM *ab initio*. En discutant les caractéristiques et les propriétés structurales propres aux verres d'aluminosilicate de calcium, nous montrons notamment que les systèmes de 100 atomes ont un comportement différent par rapport aux systèmes de plus grande taille.

Dans le chapitre 4, nous présentons la méthode du *couplage* qui nous permet de décrire des verres de 100 et 200 atomes en DM *ab initio*. Les résultats sont présentés comme une comparaison de la structure et de la dynamique des systèmes en DM classique et *ab initio*. Nous montrons dans ce chapitre les affinements des structures par la DM *ab initio* qui procure une description plus fine et plus réaliste des systèmes atomiques.

La modélisation de la surface par les DM classique et *ab initio* est présentée dans l'avant-dernier chapitre. En DM classique, nous fabriquons des films minces de deux manières différentes afin de comparer l'influence de la méthode de fabrication sur les caractéristiques des films. L'ajustement d'un de ces films est effectué en DM *ab initio*.

Enfin, le dernier chapitre est consacré à l'étude de l'interaction d'une molécule d'eau avec la surface d'un film. A partir du calcul du champ électrique au voisinage de la surface et de l'interaction de celle-ci avec un molécule d'eau en DM classique, nous mettons en évidence la présence de sites atomiques intéressants pour en aborder l'étude en DM *ab initio*. Les perspectives offertes par ce travail de thèse sont alors présentées dans la conclusion générale.





# Chapitre 1

## Le verre et l'altération des verres

Afin de donner toutes les définitions utiles à la compréhension des verres et de leur altération en milieu aqueux, la première partie de ce chapitre bibliographique est consacrée à la description des verres d'oxyde et des motifs structuraux qui les composent. Nous développerons en particulier le cas des verres d'aluminosilicate de calcium puisqu'un verre de cette composition a été retenu pour cette étude. Dans la seconde partie, nous présentons un état de l'art consacré à l'altération des verres aux niveaux phénoménologique et structural. Les différentes techniques de modélisation à l'échelle atomique des processus d'altération y sont discutées.

### 1.1 Le verre et les verres d'aluminosilicate de calcium

Malgré leur simplicité (seulement trois oxydes) et un fond de connaissance assez important sur les propriétés des verres d'aluminosilicate de calcium [12, 54, 115, 142, 150], certaines de leurs propriétés demeurent obscures et inexpliquées. L'étude de ce type de verre est d'un grand intérêt non seulement pour le domaine qui nous concerne mais également dans des domaines tels que la géologie, la microélectronique, l'optique et l'industrie verrière où les verres aluminosilicatés interviennent très largement [68]. Avant de donner plus de détails sur les verres d'aluminosilicate de calcium, rappelons brièvement ce qu'est un verre.

### 1.1.1 L'état vitreux

On définit un verre comme un matériau non cristallin qui conserve le désordre structural du liquide dans un état métastable que l'on appelle état vitreux [174]. La vitesse de refroidissement d'un liquide doit pour cela être suffisamment élevée afin de le 'figer' et ne pas laisser le temps au matériau de cristalliser. La figure 1.1 représente un schéma de la variation de l'enthalpie en fonction de la température. Lorsqu'un liquide est refroidi en dessous de son point de fusion et que la vitesse de refroidissement est faible, l'enthalpie présente une discontinuité à la température  $T_f$  et le matériau cristallise (transition du premier ordre). Si la vitesse de refroidissement est suffisamment élevée pour ne pas cristalliser à la température  $T_f$ , l'enthalpie diminue continûment et le liquide se trouve alors dans un état dit 'surfondu' jusqu'à ce que l'on observe un changement de pente à une température  $T_g$  que l'on appelle température de transition vitreuse.

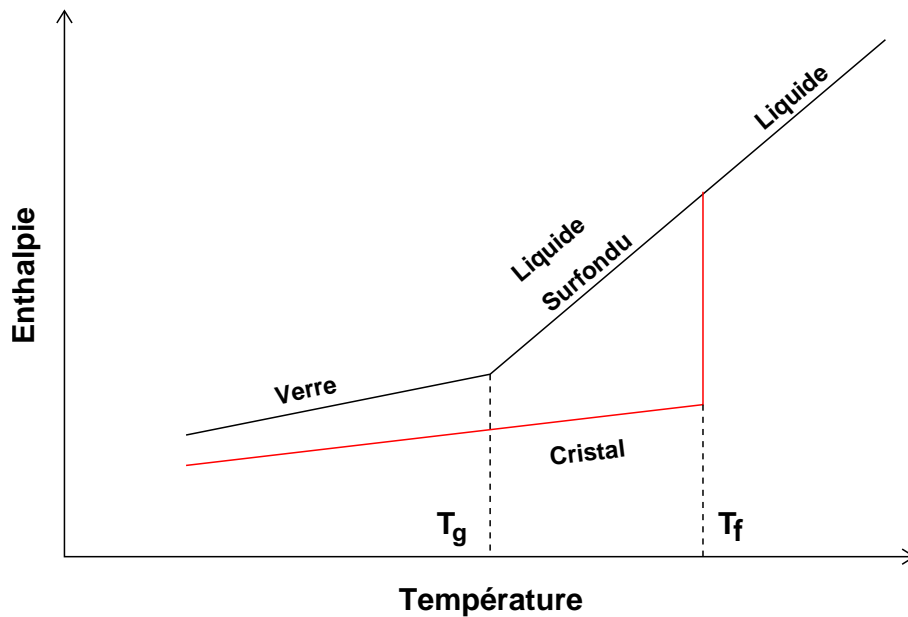


FIG. 1.1 – Variation de l'enthalpie en fonction de la température. Un verre est obtenu par la trempe rapide d'un liquide.

Au voisinage de  $T_g$ , une forte augmentation de la viscosité est observable. On considère alors que l'état vitreux est atteint lorsque la viscosité du matériau est supérieure à  $10^{13}$  Poises. La valeur de  $T_g$  dépend non seulement de la composition du matériau mais aussi du taux de refroidissement. Plus le liquide est refroidi vite plus la transition se produit à une température élevée. La transition vitreuse s'observe également sur d'autres grandeurs thermodynamiques

ou observables tels que le coefficient de dilatation, l'enthalpie, l'énergie potentielle ou des caractéristiques structurales [174, 36, 81].

### 1.1.2 Le verre obtenu à partir d'un liquide

Comme il constitue la première étape de la fabrication d'un verre et que nous allons partiellement l'aborder lors de l'étude des effets de taille (chapitre 3), nous rappelons brièvement dans ce paragraphe quelques unes de ses propriétés. Le verre est un matériau non cristallin qui conserve le désordre structural de l'état liquide. Il est donc intéressant d'en étudier la structure à basse température afin de connaître celle du liquide et ses propriétés, pour la raison que les manipulations à hautes températures sont difficiles. La viscosité des liquides est très dépendante de la composition (figure 1.2, graphique de gauche) : elle peut varier de plusieurs ordres de grandeur pour une faible variation de composition [132]. L'ajout de CaO dans un liquide d'aluminosilicate permet d'abaisser considérablement la viscosité ainsi que la température de transition vitreuse. En contrepartie, un ajout de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> permet d'augmenter ces deux quantités [110]. La viscosité des liquides est alors à mettre en relation avec la structure même du liquide. La présence de cations tels que Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup> ou Mg<sup>+</sup>, qui sont des modificateurs de réseau, créent des changements de la structure en brisant des liaisons T-O (T=Si ou Al) du réseau vitreux : ils créent des atomes d'oxygène non pontants, c'est-à-dire des atomes d'oxygène qui ne relient pas deux atomes formateurs de réseau, et la connectivité du réseau s'en trouve amoindrie. Le remplacement d'oxydes modificateurs de réseau, tels que CaO ou Na<sub>2</sub>O, par le formateur Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> permet de diminuer le nombre d'atomes d'oxygène non pontants et d'augmenter la viscosité (figure 1.2, graphique de droite).

### 1.1.3 Propriétés structurales

Désordonnés à moyenne échelle, les verres d'oxydes présentent un ordre local sur différents domaines de longueur [43] : à courte portée (1 à 3 Å), à moyenne portée (de 3 Å à 6 Å et plus). Les ordres à courte et moyenne portée des verres d'aluminosilicate de calcium commencent à être bien documentés et nous allons rappeler ici les caractéristiques principales.

#### Ordre à courte portée

Les atomes de silicium et d'aluminium des verres CAS (*calcium aluminosilicate glass*) sont entourés par quatre atomes d'oxygène pour former des groupements tétraédriques SiO<sub>4</sub> et

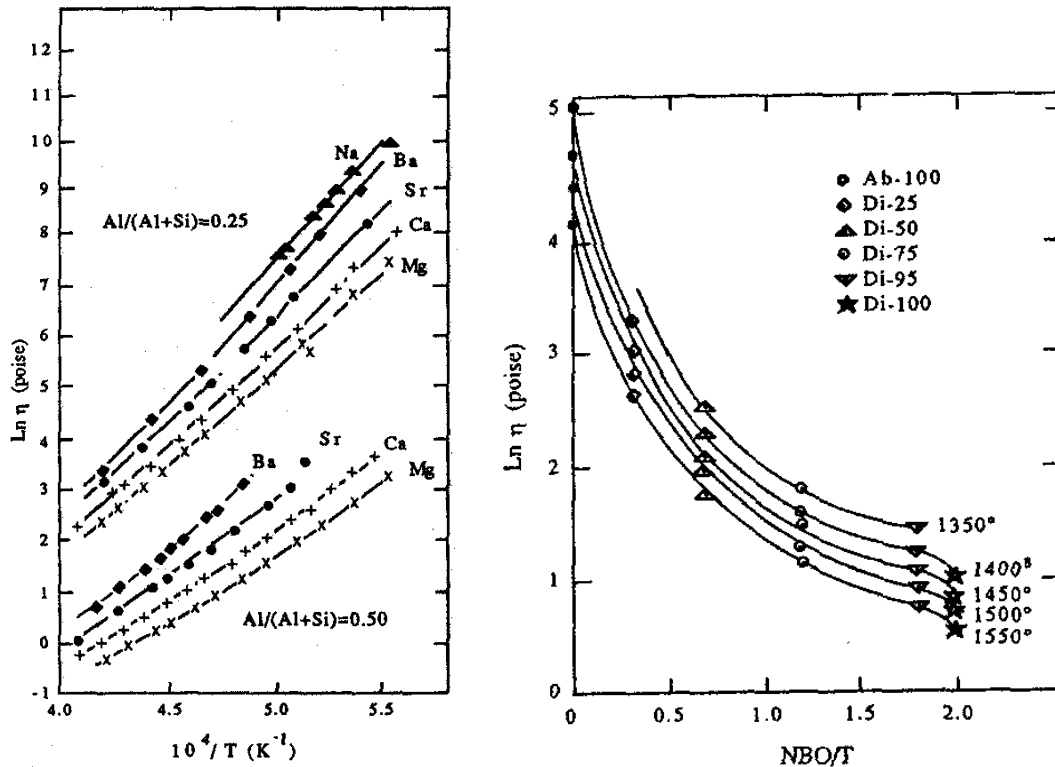


FIG. 1.2 – Viscosité en fonction de la température des mélanges  $NaAlSi_3O_8$  et  $MA_2O_4-SiO_2$  ( $M=Ba, Sr, Ca$  et  $Mg$ ) pour  $Al/(Si+Al) = 0.25$  et  $0.5$  (à gauche) [158]. Relation entre la viscosité et le degré de polymérisation ( $NBO/T$ ) de mélanges  $NaAlSi_3O_8(Ab)-CaMgSi_2O_6(Di)$  (% mol.) aux températures indiquées (à droite) [133].

$AlO_4$ . Ces groupements sont reliés par les sommets par des atomes d'oxygène pontants (OP) [119]. Au sein de la structure, les atomes de calcium jouent un double rôle : ils compensent la charge négative des tétraèdres  $AlO_4$  et les atomes de calcium en excès créent des atomes d'oxygène non pontants (ONP) [139], c'est-à-dire qu'ils se comportent en modificateurs de réseau. La figure 1.3 montre un schéma de la structure.

En 1953, W. Lœwenstein signalait que peu de minéraux avaient plus de cations aluminium que de cations silicium et que les entités  $AlO_4$  adjacentes étaient rares ou absentes (liens  $AlOAl$ ), ce qui a donné lieu au principe dit d'exclusion de Lœwenstein [98]. Ce principe se retrouve dans les verres aluminosilicatés et notamment dans les verres d'aluminosilicates de calcium où il n'est pas respecté de façon stricte [45, 106]. Une signature des liens  $AlOAl$  dans les verres CAS est observable en RMN de  $^{17}O$  [139, 142] (figure 1.4). Meyers montre cependant par des considérations thermodynamiques que les liens  $AlOAl$  sont énergétiquement

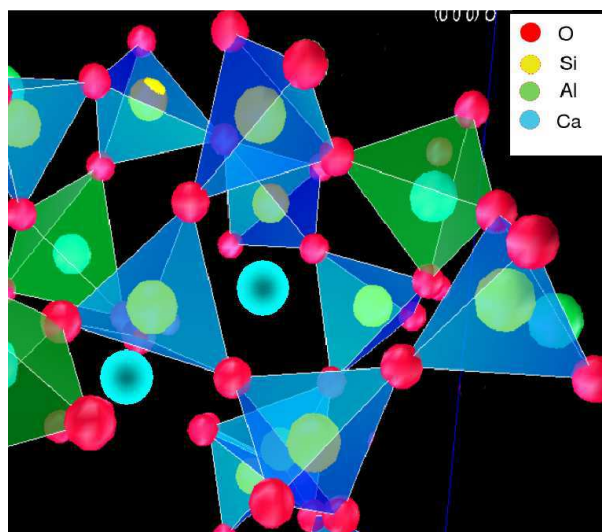


FIG. 1.3 – Structure atomique d'un verre d'aluminosilicate de calcium. Les atomes Si et Al sont au centre de tétraèdres formés par les atomes d'oxygène. Des tétraèdres sont reliés par des atomes d'oxygène dit pontants (OP). Les atomes de calcium compensent la charge des  $\text{AlO}_4^-$  et/ou créent des atomes d'oxygène non pontants (ONP). Cette image a été obtenue à partir d'une structure de verre CAS modélisée.

défavorables contrairement aux liens  $\text{SiOSi}$  et  $\text{SiOAl}$  [106]. L'angle  $\text{AlOAl}$  se situe autour de 120 à 130 degrés [104]. Il a également été observé par dynamique moléculaire classique que l'exclusion des groupements  $\text{AlOAl}$  était plus importante dans des verres  $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  que dans les verres  $\text{CaO-Na}_2\text{O-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  [30]. Cette étude a montré le rôle différent des  $\text{Ca}^{2+}$  par rapport aux  $\text{Na}^+$  ainsi que leur aptitude à rapprocher deux atomes d'aluminium l'un de l'autre. Cet effet est aussi observé par Lee et Stebbins [92]. Tossel, par des calculs *ab initio*, arrive aux mêmes conclusions [153].

Une autre propriété des verres d'aluminosilicate de calcium concerne les atomes d'oxygène. Au sein des structures, les atomes d'oxygène peuvent être de type pontants, non pontants ou tricoordonnés, c'est-à-dire liés à trois atomes formateurs voisins. Ce dernier type d'oxygène (O3) a été proposé par Stebbins pour expliquer l'excès d'atomes d'oxygène non pontants qui est observé dans les verres CAS [141]. En effet, si les atomes de calcium ne jouent pas pleinement leur rôle de compensateurs des charges  $\text{AlO}_4^-$ , les atomes de calcium sont alors modificateurs de réseau et un excès d'ONP doit exister. Cet excès d'ONP peut par exemple être compensé par des entités positives comme des atomes d'oxygène reliés à trois formateurs de réseau. Les entités O3 sont observables dans les simulations mais elles ne sont pas direc-

tement observables expérimentalement. Kubicki et Toplis [89] ont montré que ces entités ne sont pas observables par la RMN de l' $^{17}\text{O}$ . La figure 1.4 montre que le spectre RMN associé à ces entités est en effet masqué par le spectre des SiOSi et que la résolution actuelle ne permet pas l'observation des oxygène tricoordonnés.

Dans les verres de type CAS, les atomes de calcium ont un environnement local moins bien défini. Leur coordinence reste proche de six atomes d'oxygène voisins, ce qui correspond à la coordinence du calcium dans l'anorthite cristalline. Les travaux de Cormier *et al.* montrent qu'elle varie peu avec la concentration dans les verres CAS [27].

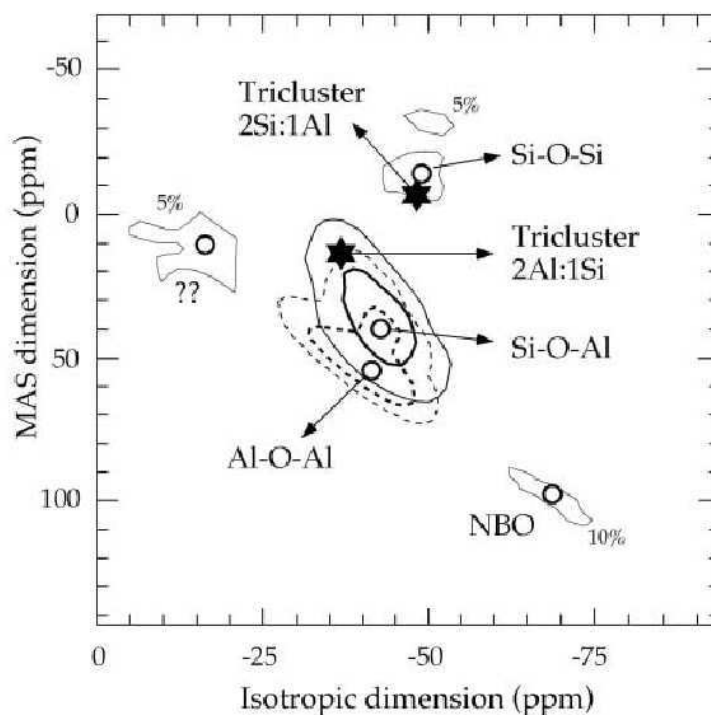


FIG. 1.4 – Spectres RMN expérimentaux de structures vitreuses possédant des compensateurs de charge  $\text{Ca}^{2+}$  avec 50 % (lignes continues) et 33 % mol. (pointillés) de  $\text{SiO}_2$ . Ces spectres sont issus des travaux de Stebbins et Xu [143] et Stebbins *et al.* [142] respectivement. Dans la région centrale, les contours représentent 70 % (lignes les plus épaisses) et 35 % du maximum d'intensité (lignes les plus fines). Pour les autres contours, l'intensité est indiquée. Les cercles représentent le maximum d'intensité associé à chaque site des atomes d'oxygène. Les deux étoiles correspondent aux atomes d'oxygène tricoordonnés, leurs positions sur le spectre RMN ont été obtenues à partir de calculs *ab initio* des groupements atomiques  $\text{Na}^+[\text{Si}_2\text{O}_2(\text{OH})_5\text{Al}(\text{OH})_3]$  et  $\text{Ca}^{2+}[\text{SiAlO}_2(\text{OH})_5\text{Al}(\text{OH})_3]$ . D'après Kubicki et Toplis [89].



### Ordre à moyenne portée

On appelle ordre à moyenne portée d'un verre l'organisation des atomes au delà de la couronne des premiers voisins et jusqu'à une distance de quelques nanomètres. Les ordres à moyenne portée dans les verres restent largement méconnus car difficiles à déterminer expérimentalement. Une première possibilité de description de l'ordre à moyenne portée consiste à calculer la distribution de taille des anneaux formant le squelette du verre. Dans les verres CAS, des anneaux constitués de 3, 4 ou 5 tétraèdres  $\text{SiO}_4$  ou  $\text{AlO}_4$  reliés par des atomes d'oxygène pontants sont identifiables par diffraction des rayons X aux grands angles. La taille 4 apparaît comme préférentielle vis-à-vis des autres [71]. Lorsque le calcium est remplacé par un alcalin (Na ou K), la distribution des anneaux devient centrée sur une taille de 6 [140].

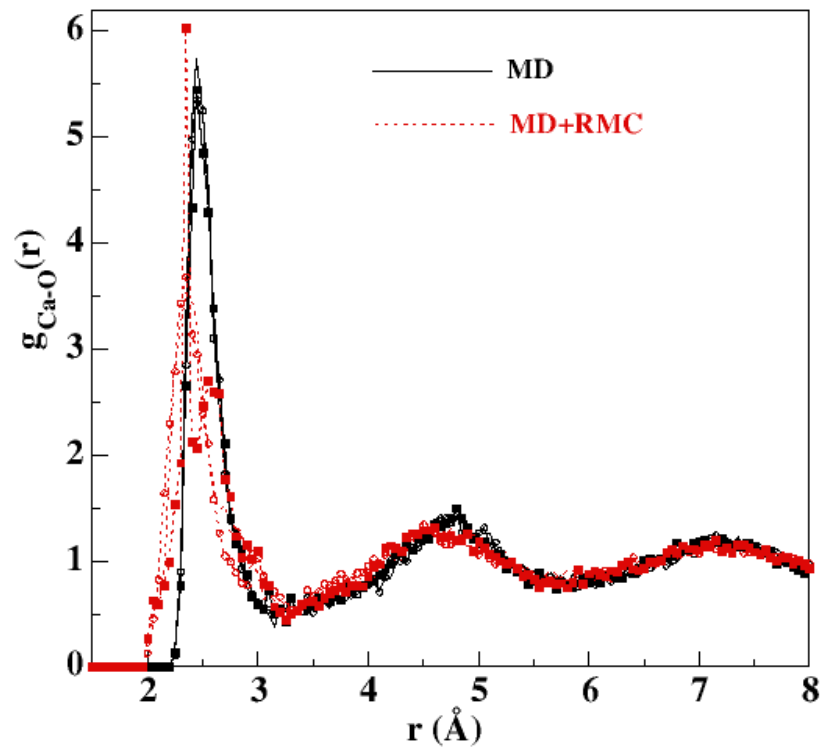


FIG. 1.5 – Fonctions de distribution radiale Ca-O calculées en dynamique moléculaire (courbes pleines noires) et affinées en Monte Carlo Inverse (courbes en pointillé rouges). Elles correspondent à des verres de type CAS de composition 10%  $\text{SiO}_2$ , 35%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 55% CaO et 20%  $\text{SiO}_2$ , 31%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 49% CaO et les oscillations après le premier pic des courbes signalent l'existence d'un ordre à moyenne / longue portée. D'après Cormier *et al.* [28].

La question de l'ordre à moyenne portée dans les verres pose le problème de l'existence et de la taille des hétérogénéités. De nombreuses expériences indépendantes conduites sur différents types de verres silicatés concluent à l'existence de telles hétérogénéités et convergent vers une taille commune autour de 1 à 2 nm. Ces hétérogénéités correspondraient à des zones enrichies respectivement en modificateurs ou en formateurs dans des verres alcalino silicatés. Des calculs de dynamique moléculaire ont montré que l'ajout de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  tendait à réduire cette séparation en deux types de zones [109]. L'existence d'une organisation hétérogène dans les verres CAS est une question qui reste ouverte, mais l'apparition d'oscillations jusqu'à une distance de 8 Å dans les fonctions de distributions radiales Ca-O de verres CAS simulés laisse supposer qu'un ordre à moyenne portée existe (figure 1.5). Dans le cas de verres sodosilicatés, les travaux de Sunyer *et al.* montrent notamment l'existence de chaînes d'alcalins Na qui peuvent être considérées comme des canaux [82, 145]. On peut alors penser que cette organisation existe dans des verres d'autres compositions.

Il est clair que l'étude des verres d'oxyde constitue un champ d'étude très large et il serait exhaustif de donner toutes les propriétés propres à chaque composition. Dans la partie qui suit, nous présentons leur comportement et les processus mis en jeu lorsqu'ils sont en présence d'un milieu aqueux.

## 1.2 Description des étapes de la dissolution du verre nucléaire R7T7

La dynamique d'altération typique du verre R7T7 par un milieu aqueux et fermé est représentée sur la figure 1.6. Elle est définie à partir de la vitesse de dissolution du verre au cours du temps dans un milieu aqueux. Pour cela, on la détermine expérimentalement en mesurant la concentration des éléments qui passent dans la solution dans laquelle le verre est placé.

Elle se décompose en quatre étapes : une phase initiale d'interdiffusion, très rapidement négligeable devant une phase de vitesse initiale durant laquelle le verre se dissout à une vitesse maximale  $V_0$ . La phase suivante se caractérise par la chute de la vitesse d'altération qui peut durer de quelques jours à plusieurs années suivant les conditions d'altération. Enfin, la dernière étape présente une vitesse d'altération résiduelle  $V_R$  inférieure de plusieurs ordres

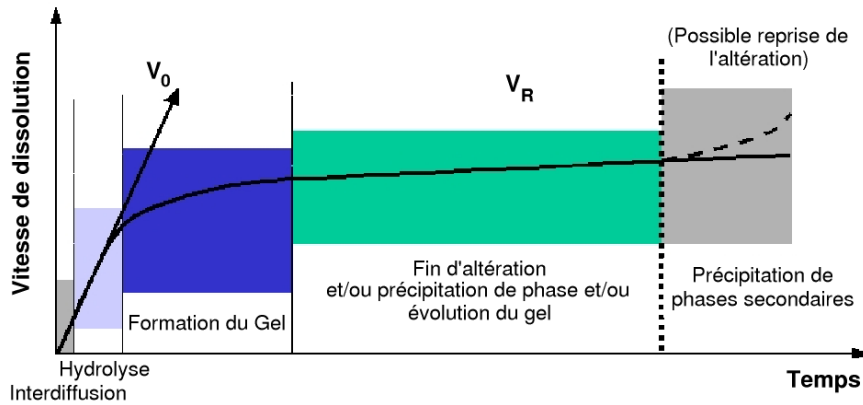


FIG. 1.6 – Schéma de la dynamique d'altération d'un verre nucléaire par l'eau au cours du temps.

de grandeur à la vitesse initiale (env.  $10^{-4} V_0$ ). Dans certains cas, une cinquième étape est observée et elle se caractérise par une reprise de l'altération, c'est-à-dire par une augmentation de la vitesse de dissolution des éléments [129]. Alors que la première étape est gouvernée par des processus d'échanges ioniques (interdiffusion) entre la solution et le verre, la seconde est gouvernée par des processus d'hydrolyse où des liaisons interatomiques du verre sont brisées par les molécules d'eau. Aux deux dernières étapes s'ajoutent des processus de recondensation des éléments passés en solution [80, 159]. L'ensemble de ces processus donne naissance à une pellicule d'altération qui peut être décomposée en trois zones :

- une zone d'échanges ioniques
- un gel
- une zone externe cristallisée (les cristaux sont généralement de type phyllosilicates et phosphates de terres rares)

La figure 1.7 montre une photographie de microscopie électronique de la surface d'un verre après altération. On peut y voir la pellicule d'altération qui se compose du gel et d'une zone cristallisée qui se situe à l'interface solution-gel. La zone d'échange ionique est située à l'interface verre-gel. La pellicule d'altération est en partie responsable de la chute de la vitesse de relâchement des éléments en solution [80]. La vitesse d'altération (ou taux d'altération) dépend de nombreux facteurs. On peut ainsi observer une forte dépendance des taux de dissolution avec la température, la composition, le pH et le renouvellement de la solution altérante [29, 80, 128]. Les temps mis en jeu lors des différentes étapes de l'altération du verre R7T7 sont donc très variables et dépendants des conditions expérimentales. La

durée de la phase d'interdiffusion dépend de la température, elle varie de quelques heures à 50°C à quelques secondes à 90°C. La vitesse maximale de dissolution  $V_0$  dépend du pH et de la température, à pH=9 et 90°C, elle est de quelques  $\text{g.m}^{-2}.\text{jours}^{-1}$  au lieu de quelques  $10^{-2}\text{g.m}^{-2}.\text{jours}^{-1}$  à pH=7 et 50°C. Le régime de vitesse résiduelle  $V_R$  peut alors être atteint en quelques jours comme en plusieurs mois ou années.

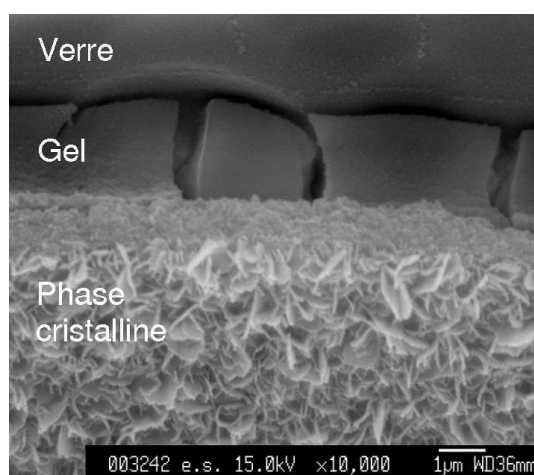


FIG. 1.7 – Coupe de la surface d'un verre R7T7 altéré pendant 38 jours à 90°C. Le verre non altéré est situé en haut, le gel au centre et les phases cristallines en bas. La zone d'échange ionique se situe à l'interface verre-gel.

Le verre R7T7, qui contient plus d'une trentaine d'oxydes, est un système beaucoup trop complexe pour pouvoir étudier en détail les mécanismes mis en jeu lors de son altération par un milieu aqueux. Les études sont généralement menées à partir de verres simplifiés à quelques oxydes qui permettent de dégager des processus prépondérants et/ou des lois phénoménologiques applicables au cas du verre R7T7. Dans la suite de ce chapitre, les processus présentés sont aussi bien applicables au cas du verre R7T7 qu'à celui de verres simplifiés.

### 1.2.1 Interdiffusion et hydrolyse

#### Interdiffusion :

Aux premiers stades de l'altération d'un verre, les mécanismes d'interdiffusion et d'hydrolyse sont les seuls mécanismes en compétition. L'interdiffusion, échange ionique entre les éléments mobiles du réseau vitreux et les ions  $\text{H}^+$  ou  $\text{H}_3\text{O}^+$  de la solution aqueuse, est sélective au sens où seuls les ions modificateurs ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ , ...) de réseau peuvent s'échanger.

L'équation (1.1) représente un échange entre ions  $H^+$  et  $Na^+$ ,



les rapports d'échange  $H^+/Na^+$  sont généralement compris entre 1 et 3 pour les verres à vitre commerciaux (SiCaAlNa) [96]. Ces échanges entre cations et hydrogènes de l'eau ou molécules d'eau délimitent le front d'altération. Sa vitesse d'avance peut être décrite par un modèle simple, le modèle de Boksay [17, 18], qui est basé sur la résolution de la seconde équation de Fick,

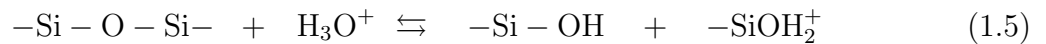
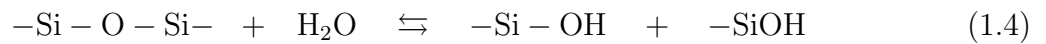
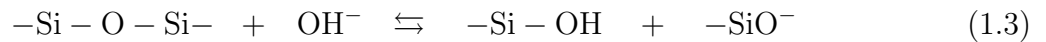
$$\left(\frac{\partial n}{\partial t}\right)_x = D \left(\frac{\partial^2 n}{\partial x^2}\right)_t \quad (1.2)$$

où  $n$  est la concentration molaire,  $D$  le coefficient de diffusion,  $t$  le temps et  $x$  représente la coordonnée spatiale orthogonale à la surface altérée.

Le modèle qui prend en compte les échanges ioniques et la dissolution du réseau vitreux permet de décrire l'évolution au cours du temps des concentrations des espèces à la surface du verre ainsi que le taux de dissolution des espèces dans la solution lixiviante.

### Hydrolyse :

L'hydrolyse est un processus qui conduit à la dépolymérisation du réseau, c'est-à-dire à la brisure des ponts oxygène qui relient les atomes formateurs du verre (Si ou Al par exemple). L'attaque d'un ion  $OH^-$ ,  $H_3O^+$  ou d'une molécule d'eau sur un atome d'oxygène pontant peut être représentée par les réactions suivantes,



L'hydrolyse est favorisée lorsque le verre est de faible connectivité (nombre d'atomes d'oxygène non pontants élevé) et lorsque le milieu altérant est basique. La réaction (1.3) est alors prédominante par rapport aux autres [169, 170]. Il est également démontré que le processus d'hydrolyse dépend fortement de la nature des ions reliés par un atome d'oxygène pontant. Par exemple le lien Si-O-Si se brisera beaucoup moins facilement qu'un lien Si-O-Al lors de l'attaque d'un ion  $H_3O^+$  [84]. Les mécanismes de dissolution sont bien répertoriés et ils sont les mêmes dans les verres  $SiO_2$  et  $Na_2O-SiO_2$  où il y a apparition de terminaisons

SiOH [130]. Différentes méthodes spectroscopiques (MAS-RMN, IR) ont permis d'observer dans de la silice hydratée l'apparition de  $Q_3$ -OH et même de  $Q_2$ -(OH)<sub>2</sub> dans les verres les plus hydratés ( $Q_3$  correspond à un atome de silicium entouré de 3 atomes d'oxygène pontants, et  $Q_2$  correspond à un atome de silicium entouré de 2 atomes d'oxygène pontants) [130, 84]. La question du rassemblement de ces entités contenant une ou plusieurs terminaisons OH reste ouverte. Malgré l'apparition des terminaisons OH, il reste systématiquement des molécules H<sub>2</sub>O dissoutes dans le verre. Un même mécanisme d'ouverture des liens Si-O-Si et de formation des terminaisons OH se rencontre dans les verres de type Al<sub>2</sub>O - SiO<sub>2</sub> (Alc représente un ion alcalin), où il apparaît en plus des entités Alc-OH.

Les mécanismes de dissolution dans les verres de type Al<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sont moins bien connus et encore sujets à controverse. La spectroscopie RMN permet d'affirmer qu'il ne se forme pas de fortes concentrations de terminaisons Si-OH ou Al-OH. Il se produit en revanche de fortes modifications dans les environnements des alcalins. La formation de complexes hydratés autour des Al et des Na [96] est une possibilité compatible avec les observations en RMN. La possibilité que les protons jouent un rôle de compensateurs de charge en remplacement des alcalins et viennent ainsi stabiliser les groupements AlO<sub>4</sub> est également évoquée. De récentes mesures de RMN ont permis de distinguer trois types de terminaisons OH fonction de la nature des cations de l'environnement local. Aucun rassemblement de protons n'a été mis en évidence [130]. Les mécanismes d'hydratation dans les verres de composition CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sont encore moins bien connus. Tossel *et al.* [153] ont montré que, énergétiquement, les anneaux dont l'enchaînement est SiSiAlAl sont mieux stabilisés par les ions Ca<sup>2+</sup> que les anneaux dont l'enchaînement est SiAlSiAl. Il a également été observé que l'ajout de 5 % de CaO dans un verre Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> réduisait considérablement le relâchement des Na en solution [135]. Les interactions relatives entre les cations vont donc plus ou moins conditionner les mécanismes d'hydratation, et l'étude devient d'autant plus difficile que le verre est complexe.

### 1.2.2 Mode de formation du gel : hydrolyse/condensation, précipitation ?

Les mécanismes de formation du gel ne sont pas clairement établis. La thèse de N. Valle [159], qui a étudié les mécanismes d'altération par traçage isotopique de l'<sup>18</sup>O, amène à conclure que les mécanismes d'hydrolyse et de recondensation jouent un rôle majeur. Des

travaux antérieurs dus à Dran *et al.* [39], avaient montré qu'au cours de l'altération, des traces de fission initialement observées dans le verre sain se retrouvaient dans le gel, ce qui confirmait que la formation du gel d'altération se fait ici en partie in situ.

Les signatures isotopiques observées par N. Valle montrent que les phyllosilicates se forment par précipitation (même concentration en isotopes que la solution). En revanche, la signature isotopique du gel est intermédiaire entre celle du verre sain et celle de la solution ce qui suppose un mécanisme d'hydrolyse/condensation local. La structure finale du gel semble être le produit d'un ensemble de mécanismes d'hydrolyse/recondensation locaux qui conserve donc en partie la mémoire de la structure initiale [39, 159].

### 1.2.3 Influence des conditions de formation du gel

Le gel peut être défini par sa composition et sa texture. Ses caractéristiques dépendent fortement du contexte de formation (composition du verre et de la solution, température) et de la capacité du milieu à évacuer les éléments issus de l'altération. On définit alors les paramètres expérimentaux  $S/V$  et  $S/Q$  comme les rapports entre la surface de verre soumise à l'altération ( $S$ ) et le volume de la solution ( $V$ ), et entre la surface de verre soumise à l'altération et le débit ( $Q$ ). L'augmentation du rapport  $S/V$  (ou  $S/Q$ ) a pour effet de diminuer plus rapidement la vitesse d'altération en saturant la solution plus rapidement. Le gel qui se forme est alors d'autant plus protecteur que les rapports  $S/V$  et  $S/Q$  sont élevés, ce qui traduit une augmentation de la recondensation [84, 153].

Le gel des verres nucléaires est une phase alumino-silicatée appauvrie en modificateurs et enrichie en métaux lourds, actinides et terres rares. Cette couche est poreuse et hydratée [159]. L'influence de la composition du verre sur les processus de formation du gel est importante : dans des verres silicatés dont les liaisons Si-O-Si sont percolantes, la dissolution est lente et non congruente en phase de vitesse initiale ( $V_0(\text{Si}) < V_0(\text{B}) = V_0(\text{Na})$ ), alors que dans des verres dont les liaisons Si-O-Si sont non percolantes, la dissolution est rapide et congruente en phase de  $V_0$  [88]. Un mécanisme percolant pour la formation de la zone hydratée et le départ des alcalins est également évoqué par Angeli [5]. L'ajout de CaO dans des verres contenant 25 % de  $\text{Na}_2\text{O}$  contribue à dépolymériser le réseau et à favoriser la pénétration des molécules d'eau dans le réseau. Le taux de Ca retenu dans la pellicule d'altération correspond à ce qui est nécessaire pour compenser les tétraèdres  $\text{AlO}_4$ . Jusqu'à 15 % de CaO, les chemins

d'accès des protons sont bloqués par les atomes de calcium. Au delà de 15 % de CaO, la dépolymérisation est telle que les molécules  $H_2O$  pénètrent dans le verre et la dissolution du verre est à nouveau accélérée. Les expériences sur les effets de la composition du gel pour des verres simples semblent montrer un couplage entre les éléments Al et Ca. Une augmentation de la teneur en Ca dans le gel tend à accroître le caractère protecteur de celui-ci tandis que l'aluminium tend à diminuer les propriétés protectrices du gel [128].

Les environnements locaux des atomes jouent aussi un rôle important sur les vitesses de dissolution. Ainsi pour des verres contenant du sodium, les ions  $Na^+$  selon qu'ils sont modificateurs ou compensateurs de charge, passent en solution avec des vitesses différentes. Les modificateurs de réseau sont lixiviés plus rapidement [136]. La concentration en atomes d'oxygène pontants influe sur les taux de dissolution dans les verres  $Na_2O-Al_2O_3-SiO_2$  [105]. Des expériences XPS ont montré que le gel apparaissant à la surface d'un verre  $Na_2O-CaO-Al_2O_3-SiO_2$  est très fortement silicaté, que les appauvrissements en Ca et Al sont à peu près identiques et que l'appauvrissement en Na est plus fort [105].

En conclusion, le gel dépend donc fortement des conditions d'altération et de la structure du verre sain sur lequel il se forme.

#### 1.2.4 La pérennité du gel d'altération

Le caractère protecteur ou non du gel est encore largement débattu. Les expériences de remise en eau pure de Jegou [80] montrent que le gel seul n'est pas protecteur. La densité du gel est en relation avec la vitesse d'altération : une faible vitesse d'altération conduit à un gel dense, et donc le caractère protecteur est lié à la structure du gel [128]. Il est sans doute plus judicieux de parler de conditions protectrices (un système gel/solution protecteur pour le verre sain) que de gel protecteur.

En considérant que le gel joue le rôle d'une barrière diffusionnelle, sa présence diminuerait considérablement la quantité de radionucléides relâchée dans le milieu altérant. Les différents modèles de prédiction de la cinétique d'altération du comportement à long terme des verres (modèles  $v(t)$  [57]) reposent sur l'hypothèse d'un gel pérenne, c'est-à-dire sur la conservation de ses propriétés au cours du temps. Cependant, divers mécanismes sont susceptibles d'altérer les propriétés protectrices du gel : la desquamation, la cristallisation de phases secondaires, la dissolution et la radioactivité [127]. La prise en considération de ces mécanismes est nécessaire



pour une prédiction complète.

### 1.2.5 Les traits communs aux structures atomiques des verres de type CAS (CaAlSi)

Le gel d'altération est un milieu amorphe silicaté qui présente en son sein des cavités où sont retenues des molécules d'eau. La texture du gel est assez difficile à évaluer car elle est fortement dépendante des conditions de formation du gel et de la composition du verre avant altération. De plus, les méthodes de diffusion des rayons X aux petits angles montrent que le gel ne présente pas une répartition de tailles de pore uniforme dans son épaisseur mais que ces pores ont une taille se situe autour de 10 nanomètres [126, 127]. Entre les pores du gel, les résultats expérimentaux par analyse thermogravimétrique (ATG) indiquent que la structure atomique se dessine comme un réseau réticulé où des molécules d'eau dissociées ou non sont présentes [127].

L'altération des verres simples aluminosilicatés montre que la coordinence des atomes de silicium et des atomes d'aluminium est la même dans le verre et dans le gel. La figure 1.8 montre le spectre d'absorption des rayons X (XANES) au seuil K de l'aluminium de plusieurs verres avant altération ainsi que celui des gels formés après altération à cœur de ces mêmes verres [127]. Les courbes sont très similaires et elles sont caractéristiques d'une phase amorphe où les atomes d'aluminium sont en coordinence 4.

Le réseau réticulé du gel peut être assimilé à la structure d'un verre présentant des pores contenant de l'eau et/ou d'un verre hydraté. Ces considérations constituent le point de départ et les motivations de ce travail de thèse. Les méthodes de simulation, en particulier *ab initio*, ne permettant pas de calculer des compositions trop complexes nécessitant la prise en compte d'un trop grand nombre d'atomes, nous avons choisi de ne considérer que les éléments les plus représentatifs retenus dans la pellicule d'altération, c'est-à-dire  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{CaO}$  selon la composition suivante : 67%  $\text{SiO}_2$  - 12%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et 21%  $\text{CaO}$ . Cette composition peut être assimilée au réseau non hydraté d'un gel de verre R7T7 simplifié et elle correspond à un verre d'aluminosilicate de calcium (verre CAS). La quantité d'aluminium et de calcium est surestimée afin d'obtenir une statistique suffisante pour l'exploitation des caractéristiques structurales. Avant de nous intéresser au verre CAS proprement dit, les paragraphes suivants proposent un état de l'art de la simulation des mécanismes aux interfaces verre-eau.

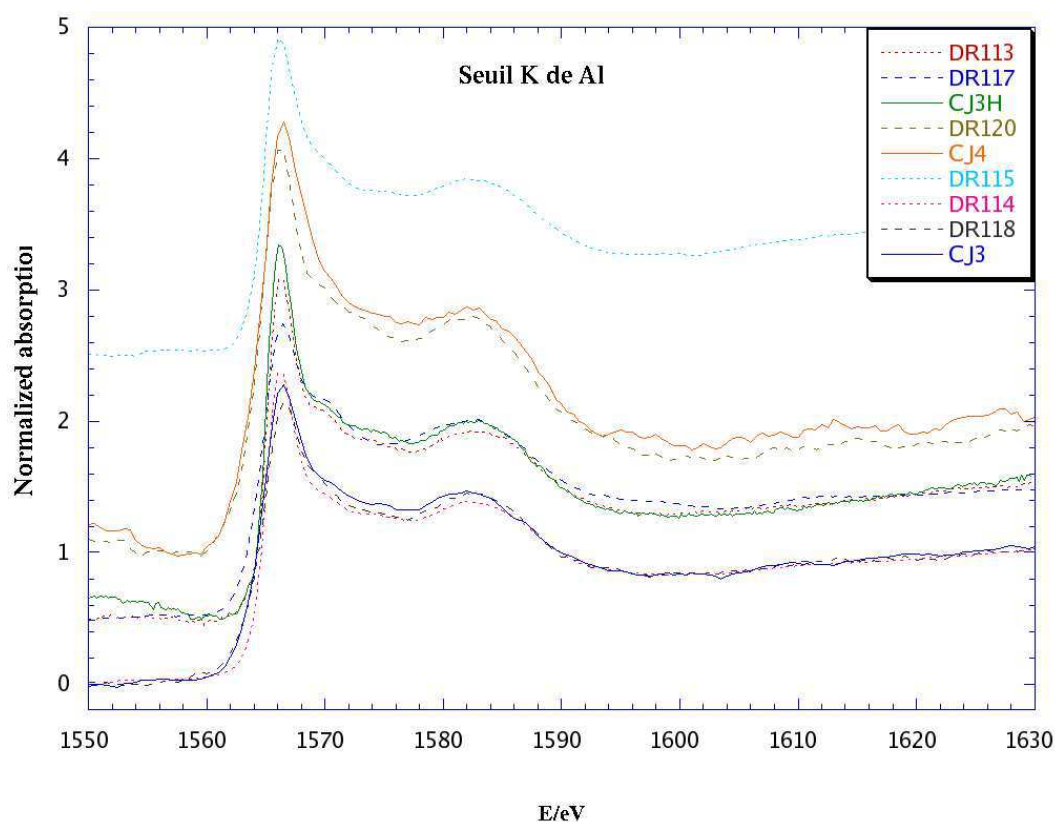


FIG. 1.8 – Spectres d’absorption des rayons X au seuil K de Al de verres simples (CJ3H, CJ3, CJ4) et de leur gel après altération dans différentes conditions : DR113(CJ3H), DR117(CJ3H), DR120(CJ4), DR115(CJ3), DR114(CJ3), DR118(CJ3). Les sigles CJ correspondent aux verres fabriqués au cours de la thèse de C. Jegou [80] et les sigles DR correspondent aux gels obtenus au cours de la thèse de D. Rebiscoul [127]. Ces spectres ont été acquis au LURE [Laboratoire Français de rayonnement synchrotron situé à ORSAY en Essonne (91)] en collaboration avec L. Cormier et analysés par L. Cormier.

### 1.2.6 Analogie avec les verres hydratés

De part les connaissances acquises sur la structure des gels des pellicules d’altération, une analogie peut être faite avec celle des verres hydratés. La plupart des verres présente au sein de leur structure des molécules d’eau, dissociées ou non, qui proviennent de l’atmosphère dans laquelle ils sont préparés. Un verre est dit hydraté lorsqu’il est préparé en condition d’atmosphère humide. Le taux d’hydratation est fixé par le taux d’humidité de l’atmosphère de préparation et il a une grande influence sur les propriétés d’un verre d’une composition donnée : modification de la structure, réduction de la température de transition vitreuse,

réduction de la viscosité, réduction de la densité, modification de la diffusion des alcalins, modification de la conductivité électrique, modification de la propension à la cristallisation [110].

Dans les verres de silice hydratée, la spectroscopie Infra-Rouge permet de distinguer les groupements OH ainsi que les H<sub>2</sub>O moléculaires. Il est montré que la répartition entre les deux espèces varie avec la température [152] et qu'elle influence donc la polymérisation du réseau vitreux. Dans le cas d'un verre de composition Na<sub>2</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>9</sub> sec, Zotov a montré par diffraction des rayons X que les atomes de silicium ont un environnement de type Q<sub>4</sub> et Q<sub>3</sub>. Lorsque ce verre est hydraté, il apparaît alors une dépolymérisation du réseau qui se manifeste par la présence d'atomes de silicium en environnement Q<sub>2</sub> [177] et une disparition des anneaux de taille 3. A faible taux d'hydratation, les groupements de type O-H sont majoritaires par rapport aux molécules d'eau dissoutes. Aux alentours de 10 % massique d'hydratation, une saturation de la quantité de groupements O-H est atteinte et l'eau moléculaire est alors en plus grande quantité que ces derniers. Le regroupement des molécules d'eau et/ou des O-H n'est pas observé [177]. Ces résultats sont cohérents avec l'existence d'une étape de dépolymérisation du réseau pour les faibles teneurs en eau. Elle est suivie d'une étape d'incorporation de l'eau non dissociée dans le réseau pour des taux d'hydratation plus importants. Des expériences de RMN de <sup>1</sup>H, <sup>27</sup>Al et <sup>23</sup>Na sur des verres aluminosilicatés hydratés confirment ces résultats [175]. La RMN du proton montre de plus que la teneur en OH<sup>-</sup> par rapport à H<sub>2</sub>O est dépendante de la quantité d'alcalin [121] : l'augmentation de la teneur en Na<sub>2</sub>O augmente la teneur relative en OH<sup>-</sup> et diminue la teneur en H<sub>2</sub>O.

Ce dernier résultat suggère l'existence d'une couche hydratée autour des Na<sup>+</sup> où le tout formerait une sorte de complexe à l'intérieur du verre. Cette complexation est souvent évoquée [178] et elle peut avoir pour conséquence le ralentissement de la diffusion des atomes de sodium [151]. On peut noter que la dépolymérisation du réseau n'est pas toujours observée. Schmidt *et al.* montrent notamment dans une étude RMN de verres SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>O-K<sub>2</sub>O secs et hydratés que les liaisons SiOSi ne sont pas dépolymérisées en présence d'eau [137]. Les auteurs évoquent cependant l'existence possible de groupements SiOHAl et ils observent une diminution de la distance moyenne Na-O qui serait provoquée par la couche d'hydratation autour des atomes de sodium. Une analogie peut alors être faite entre les phyllosilicates qui se forment dans la couche externe de la pellicule d'altération et les verres de composition

$\text{Na}_2\text{O-CaO-SiO}_2$ . Pour cette composition, la cristallisation est souvent observée. Potapov a montré que l'eau peut avoir un effet sur la nucléation des cristaux: le taux de nucléation est augmenté par la présence d'eau, d'où une facilité plus grande pour la cristallisation [122].

Comme nous pouvons le constater, une grande variété de phénomènes structuraux peut être engendrée par la présence d'eau au sein des verres, et ce, en plus de la complexité du verre en lui-même. Outre les phénomènes d'hydratation du réseau vitreux ou de complexation de certains cations [177], il est aussi évoqué que les protons  $\text{H}^+$  pourraient jouer un rôle de modificateur au même titre que des atomes de sodium ou de calcium [101]. Le rôle de l'eau au sein des structures vitreuses est donc encore loin d'être établi.

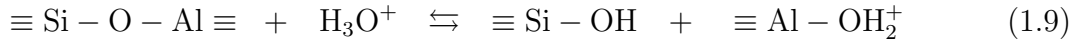
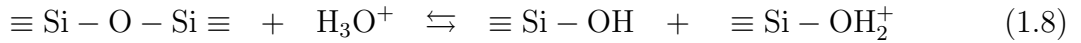
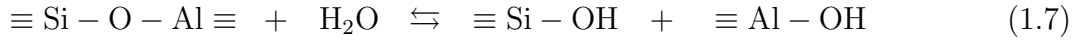
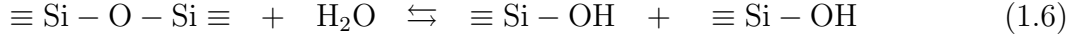
### 1.3 Etat de l'art de la simulation des mécanismes aux interfaces verre-eau

Dans cette section, nous présentons trois types de modélisations qui permettent l'étude à l'échelle atomique des processus et mécanismes d'altération de verres simplifiés. Nous les présentons de l'échelle nanoscopique à l'échelle microscopique: de la description *ab initio* à la description Monte Carlo.

#### 1.3.1 Méthodes *ab initio* statiques

Les méthodes dites *ab initio* statiques (ou de chimie quantique) reposent sur la résolution de l'équation de Schrödinger pour décrire un système atomique à 0 K. Elles permettent une description très précise de la structure des systèmes et des processus réactionnels en donnant accès à la structure électronique. Le calcul de la structure électronique peut s'effectuer à travers différentes théories qui introduisent des approximations pour la résolution du problème à N corps. Les plus répandues sont les méthodes de type Hartree-Fock (HF) où les corrélations électroniques sont traitées au travers des théories perturbatives [147]. Les méthodes de la théorie de la fonctionnelle densité sont de plus en plus utilisées [116] et nous en donnerons les bases dans le chapitre 2. Bien que limitées à la description d'un faible nombre d'atomes, ces techniques permettent d'obtenir des résultats intéressants comme ceux de Xiao et Lasaga qui ont modélisé les réactions de  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{H}_3\text{O}^+$  avec de petits groupements atomiques  $\text{H}_3\text{SiOSiH}_3$

et  $\text{H}_3\text{SiOAlH}_3$  par des méthodes de type HF [170] :



La connaissance de l'énergie du système au cours du chemin réactionnel permet d'en déduire les énergies d'activation associées aux réactions. Pour les réactions qui sont représentées ci-dessus, elles sont égales à 29, 26, 24 et 16 kcal/mol de haut en bas. Leurs résultats montrent que l'hydrolyse est plus facile à faible pH et qu'il est plus facile d'hydrolyser des liens SiOAl que des liens SiOSi. Ce résultat a été récemment vérifié par Nakasawa [114] en simulant les sorptions et désorptions de  $\text{H}_2\text{O}$  sur des groupements  $\text{Al}(\text{OH})_3$  et  $\text{Si}(\text{OH})_3$ .

Des études avec des groupements comportant un plus grand nombre d'atomes et représentant des motifs structuraux que l'on retrouve à la surface des verres ont aussi été réalisées [41, 42, 153]. L'utilisation d'un plus grand nombre de molécules d'eau montre un abaissement des barrières énergétiques de dissociation des groupements SiOSi [67, 161]. Les méthodes *ab initio* permettent d'obtenir des informations sur les énergies d'activation de réaction qui sont directement comparables aux résultats expérimentaux [169, 170] mais des précautions sont à prendre quant à l'interprétation des résultats car les énergies obtenues dépendent de la taille des systèmes utilisés. L'autre difficulté dans ce type d'approche est de trouver le bon chemin réactionnel et pour cela il faut tester un grand nombre de configurations des atomes dans l'espace afin de trouver le chemin d'énergie minimale. D'autre part, les effets associés au fait que souvent une seule molécule d'eau est simulée en contact avec des groupements atomiques de faibles tailles sont difficiles à quantifier. Ces méthodes ne permettent pas d'obtenir des informations sur les échelles de temps des réactions comme dans les méthodes de dynamique moléculaire qui permettent de suivre l'évolution des atomes dans le temps mais aussi d'introduire la notion de la température, c'est-à-dire l'agitation thermique.

### 1.3.2 Méthodes de dynamique moléculaire

Ces dernières techniques sont de plus en plus utilisées car elles apportent des informations très précises sur la structure en permettant de décrire un plus grand nombre d'atomes. On

distingue deux types de dynamique moléculaire (DM) que nous présenterons plus en détail dans le chapitre suivant : la DM classique et la DM *ab initio*. Dans ces méthodes, la résolution numérique des équations du mouvement des atomes permet de suivre l'évolution de ceux-ci au cours du temps. En dynamique moléculaire classique, où les atomes sont considérés comme des ions en interaction via des potentiels de forme analytique simples, de nombreuses études ont été réalisées pour étudier la structure des verres et de leur surface [107, 123, 124]. Par ces méthodes, il est possible de décrire le solide en appliquant les conditions aux limites périodiques à la boîte de simulation dans laquelle sont placés les atomes. La DM classique permet de décrire des systèmes vitreux composés de plusieurs oxydes et d'en étudier précisément la structure grâce à des systèmes atomiques comportant quelques centaines à plusieurs millions d'atomes [52, 113]. Les premières études de l'interface silice pure - eau ont été faites par Feuston *et al.* [46, 47]. Les potentiels utilisés par ces auteurs (appelés potentiels de Garofalini par la suite) ont été développés pour l'étude des processus sol-gel [53, 100]. Ils ont notamment montré que l'interaction des molécules d'eau avec la surface permettait une réduction du nombre de défauts de surfaces tels que des anneaux de tailles deux ou des atomes sous- et/ou sur-coordonnés. Il est à noter que les potentiels de Garofalini n'ont pas été ajustés pour étudier les phénomènes de chimisorption à la surface du verre en terme d'états de transition (chemin de réaction) [161]. Il sont probablement mal adaptés pour ce type d'approche car la structure électronique n'est pas prise en compte en DM classique. Sur ce point, les méthodes de DM *ab initio* peuvent être une bonne alternative car elles permettent une description de la structure électronique et de suivre l'évolution des atomes au cours du temps. Les premiers travaux sur des verres alumino et sodosilicaté ont été réalisés par Benoit *et al.* et Ispas *et al.* [12, 78] en DM de type Car-Parrinello. Les auteurs montrent ainsi l'utilisation possible de ces méthodes pour l'étude des verres avec des systèmes comportant une centaine d'atomes. Bien qu'une bonne représentativité des structures soit obtenue, la faible taille des systèmes n'est justifiée que par les coûts informatiques prohibitifs. Aussi, nous apporterons dans cette thèse des éléments d'information afin de vérifier que les faibles tailles de systèmes utilisées en DM *ab initio* sont représentatives de systèmes comportant un plus grand nombre d'atomes. Dans la littérature, peu d'études concernent la modélisation de la surface des verres en DM *ab initio* [107]. Aucune ne concerne l'interaction de la surface avec H<sub>2</sub>O et cette voie reste à explorer. Les temps accessibles et la taille des

systèmes modélisés par dynamique moléculaire restent encore limités à l'heure actuelle. Elles restent malheureusement encore loin des échelles de temps nécessaires à la formation des pellicules d'altération.

### 1.3.3 Méthode Monte Carlo

Actuellement, le seul type de modélisation capable de rendre compte de la formation de la pellicule d'altération est basée sur la méthode Monte Carlo. Appliquée à des verres simples à trois ou quatre oxydes, le modèle Monte Carlo développé pour la problématique des verres nucléaires [3, 37, 97] consiste à répartir aléatoirement sur un réseau cubique simple ou plus complexe des atomes séparés en trois classes :

- la classe A regroupe les éléments majoritaires dans le verre. Ce sont les formateurs de réseau (Si, Al),
- la classe B représente les modificateurs de réseau (Na, B), modificateur dans le sens où ils sont aisément entraînés en solution et ont une probabilité nulle de reprécipitation à la surface,
- la classe C contient les éléments peu solubles et/ou précipitant aisément en solution (Zr, ...).

Pour chacune des classes, des probabilités de réaction (dissolution, recondensation) avec des molécules d'eau sont attribuées en fonction de l'environnement local des atomes ou de leur concentration en solution. Chaque itération permet de faire évoluer la topologie du système verre-eau jusqu'à la convergence de celle-ci. Elle dépend bien évidemment du choix des probabilités. Elles sont ajustées empiriquement pour reproduire les comportements expérimentaux d'une large gamme de composition [97].

La méthode est intéressante car elle permet non seulement de connaître l'évolution de la topologie à l'échelle microscopique (figure 1.9) mais elle permet d'obtenir des informations sur les concentrations des espèces en solution qui peuvent être directement comparées aux expériences. Elle donne accès aux échelles du laboratoire. Son approche est purement topologique et elle ne s'attache pas à décrire la structure réelle du verre, ni les interactions entre les atomes comme les méthodes de dynamique moléculaire ou de chimie quantique. A l'heure actuelle, il n'existe pas d'alternative entre la méthode Monte Carlo et la dynamique moléculaire. Un couplage direct entre les deux méthodes est actuellement impossible en rai-

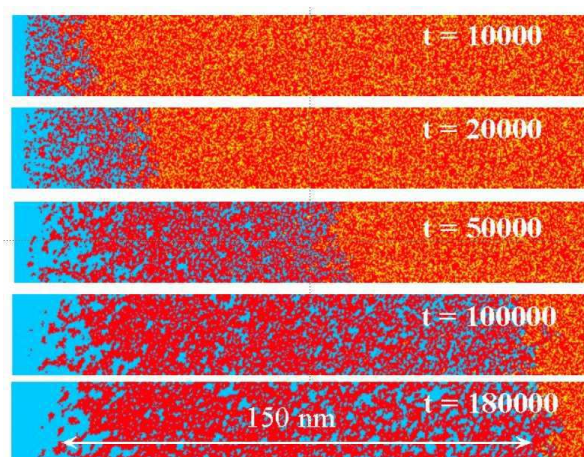


FIG. 1.9 – Formation d'une pellicule d'altération par modélisation Monte Carlo. Les couleurs bleu, jaune et rouge correspondent respectivement à la solution ( $\text{H}_2\text{O}$ ), aux modificateurs de réseau (B et Na) et aux formateurs du réseau (Si) (thèse Ledieu [97]).

son des coûts informatiques nécessaires à la dynamique moléculaire pour décrire des boîtes de plusieurs centaines de nanomètres. Néanmoins, la dynamique moléculaire pourrait permettre d'améliorer la définition de la topologie du réseau utilisé en Monte Carlo. D'autre part, la modélisation en DM *ab initio* de l'interaction de l'eau avec la surface du verre peut être un moyen de déterminer les probabilités utiles en Monte Carlo grâce aux énergies d'activation de réactions.

## 1.4 Conclusion

Comme nous avons pu le voir, l'étude des verres et de leur comportement à long terme est un vaste domaine dont de nombreux points restent à éclaircir. En effet, leur évolution au cours du temps dépend non seulement de la composition des verres, mais aussi du milieu dans lequel ils évoluent. Ce travail de thèse, centré sur les techniques de dynamique moléculaire classique et *ab initio*, s'attachera à poser les bases de la simulation d'une structure de verre d'aluminosilicate de calcium, avec et sans surface, puis de ses interactions avec l'eau.





# Chapitre 2

## La dynamique moléculaire

La dynamique moléculaire (DM) est une technique de simulation qui permet de décrire un système de  $N$  atomes en interaction et de suivre leur évolution au cours du temps (positions et vitesses) dans différents ensembles thermodynamiques (NVE, NVT, NPT ...). Dans ce mémoire, nous allons distinguer deux types de simulation de dynamique moléculaire, la DM classique et la DM *ab initio*. La principale différence entre les deux méthodes réside dans le type de description des interactions utilisées. Tandis qu'en DM classique les interactions entre atomes ont des formes analytiques simples ou tabulées, en DM *ab initio* la structure électronique est en partie prise en compte pour le calcul des forces inter-atomiques. Le prix à payer dans ce cas est un temps de calcul beaucoup plus long avec, en contrepartie, une description beaucoup plus fine des interactions atomiques.

Dans la première partie de ce chapitre, la dynamique moléculaire classique est présentée en détail pour la description de notre système d'aluminosilicate de calcium (CAS). La géométrie dans laquelle sont décrits les systèmes (boîtes de simulation cubique et non-cubique, conditions périodiques), les potentiels interatomiques, ainsi que les différents tests de validation du code de DM classique y sont abordés. La seconde partie de ce chapitre traite de la dynamique moléculaire Car-Parrinello. Après un rappel sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) qui permet de décrire la structure électronique des systèmes atomiques, la méthode Car-Parrinello est explicitée.

## 2.1 La dynamique moléculaire classique

### 2.1.1 Intégration des équations du mouvement

Pour la description de notre système d'aluminosilicate de calcium, les atomes sont considérés comme des particules classiques et chargées en interaction. Leurs mouvements obéissent aux lois de Newton,

$$\mathbf{F}_I = M_I \frac{d^2 \mathbf{R}_I}{dt^2} = -\vec{\nabla}_I \Phi(\{\mathbf{R}_J\}) \quad J = 1, \dots, N \quad (2.1)$$

où  $\mathbf{R}_I$  est la position de l'atome I,  $M_I$  la masse de l'atome I,  $\mathbf{F}_I$  la force sur l'atome I et  $\vec{\nabla}_I \Phi$  le gradient de l'énergie potentielle par rapport aux coordonnées de l'atome I, dépendant de l'ensemble des positions des N atomes du système matérialisé par le symbole  $\{\mathbf{R}_J\}$ .

Les équations du mouvement (Eq. 2.1) sont intégrées numériquement grâce à l'algorithme dit de "Velocity-Verlet" [146, 4]. Cet algorithme permet de déterminer la position et la vitesse des atomes à l'instant  $t + \delta t$  à partir de leur position et de leur vitesse à l'instant  $t$ .  $\delta t$  est le pas d'intégration qui est aussi appelé "pas de temps". Les équations du "Velocity-Verlet" pour les positions et les vitesses sont :

$$\mathbf{R}_I(t + \delta t) = \mathbf{R}_I(t) + \delta t \mathbf{v}_I(t) + \frac{\delta t^2}{2M_I} \mathbf{F}_I(t) \quad (2.2)$$

$$\mathbf{v}_I(t + \delta t) = \mathbf{v}_I(t) + \frac{\delta t}{2M_I} [\mathbf{F}_I(t) + \mathbf{F}_I(t + \delta t)] \quad (2.3)$$

où  $\mathbf{v}_I$  est la vitesse de l'atome I.

L'évaluation des positions et des vitesses des atomes au temps  $t + \delta t$  à partir de celles au temps  $t$  se déroule alors en quatre étapes :

1. évaluation des forces  $\mathbf{F}_I(t)$  à partir des positions atomiques  $\mathbf{R}_I(t)$
2. calcul des nouvelles positions  $\mathbf{R}_I(t + \delta t)$  à partir de l'équation (2.2)
3. évaluation des forces  $\mathbf{F}_I(t + \delta t)$  à partir des positions  $\mathbf{R}_I(t + \delta t)$
4. calcul des vitesses  $\mathbf{v}_I(t + \delta t)$  à partir de l'équation (2.3).

Cet algorithme est dit symplectique car il est réversible en temps, c'est-à-dire qu'il ne dépend pas du sens du déroulement du temps et qu'il conserve le volume de l'espace des phases [4].

La température  $T$  d'un système de  $N$  atomes est obtenue à partir du théorème d'équipartition de l'énergie :

$$E_c = \frac{1}{2} \sum_{I=1}^N M_I \mathbf{v}_I^2 = \frac{3}{2} N k_B T. \quad (2.4)$$

$E_c$  est l'énergie cinétique du système et  $k_B$  est la constante de Boltzmann.

La pression  $P$  s'obtient d'après le théorème du viriel :

$$P = \frac{1}{3V} \sum_{I=1}^N (M_I \mathbf{v}_I^2 + \mathbf{R}_I \cdot \mathbf{F}_I) \quad (2.5)$$

où  $V$  est le volume dans lequel sont contenus les  $N$  atomes.

La stabilité de l'algorithme d'intégration des équations du mouvement se vérifie en traçant l'écart quadratique moyen de l'énergie en fonction du pas d'intégration  $\delta t$  (voir ci-dessous). Il est nécessaire d'ajuster conjointement le pas de temps  $\delta t$  et les paramètres utilisés pour traiter les interactions coulombiennes pour la stabilité de l'algorithme. Nous parlerons de la détermination de ces grandeurs après le paragraphe 2.1.3 qui est consacré aux potentiels d'interaction.

## 2.1.2 Conditions aux limites périodiques

Les performances informatiques permettent actuellement de décrire des systèmes contenant jusqu'à plusieurs millions d'atomes, ce qui reste faible par rapport à l'échelle du laboratoire. Afin de rendre pseudo-infini les systèmes modélisés, on applique des conditions aux limites périodiques à la boîte de simulation. La symétrie de la boîte dépend du type de système étudié (cristal, liquide, ...). En ce qui concerne le verre, qui est amorphe et isotrope, le choix d'une description dans des boîtes cubiques est naturel. La figure 2.1 est une représentation schématique des conditions aux limites périodiques en deux dimensions. Lorsqu'un atome sort de la boîte de simulation par un des côtés, il est réintroduit par le côté opposé. De cette manière, le système est rendu infini. Nous utilisons des boîtes cubiques pour décrire un volume sans surface, et des boîtes parallélépipédiques lorsque nous introduirons des surfaces.

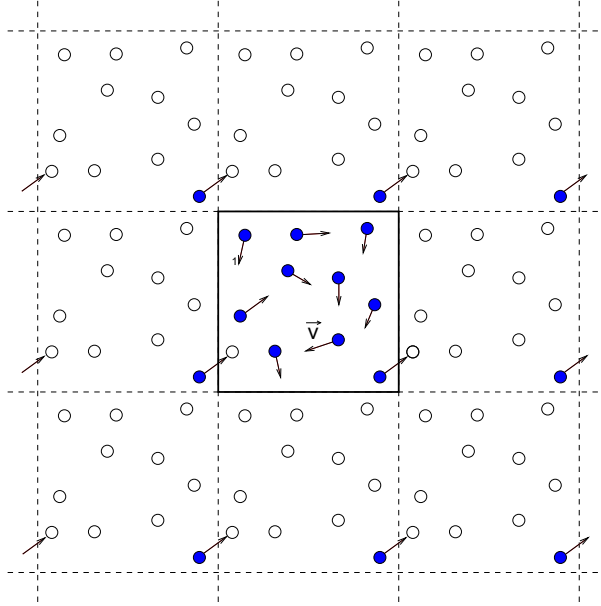


FIG. 2.1 – Représentation schématique des conditions aux limites périodiques en deux dimensions.

### 2.1.3 Potentiels d'interaction

Au sein des systèmes, les atomes interagissent entre eux par le biais de potentiels d'interaction qui peuvent être de formes analytiques ou tabulés. L'énergie de cohésion d'un système de  $N$  atomes est décrite par une fonction d'énergie potentielle  $\Phi(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_N)$  qui dépend de l'ensemble des positions des particules. Le potentiel  $\Phi(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_N)$  peut être écrit comme une somme de termes à 1-, 2-, 3-corps ...

$$\begin{aligned} \Phi(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_N) = & \sum_I \phi_1(\mathbf{R}_I) + \sum_{I < J} \phi_2(\mathbf{R}_I, \mathbf{R}_J) \\ & + \sum_{I < J < K} \phi_3(\mathbf{R}_I, \mathbf{R}_J, \mathbf{R}_K) \dots + \phi_N(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_N) \end{aligned} \quad (2.6)$$

Le potentiel à 1-corps  $\phi_1$  correspond à un potentiel extérieur (champ électrique, magnétique, ...), il est nul dans notre cas. Seuls sont utilisés les termes à 2- et 3-corps afin de rendre compte des interactions iono-covalentes des verres silicatés. Les termes d'ordre supérieur ne sont pas nécessaires. Dans les verres d'aluminosilicate de calcium, les atomes de silicium et d'aluminium forment avec les atomes d'oxygène premiers voisins des liaisons fortement covalentes et orientées. Les atomes de calcium forment quant à eux des liaisons ayant un fort caractère ionique avec leurs oxygènes voisins.

Les potentiels de paires (2-corps) que nous avons utilisés comprennent les interactions

coulombiennes ainsi que les interactions à courte portée. Ces dernières sont classiquement décrites par des potentiels de type Born-Mayer-Huggins (BMH) [77, 138]. Leur forme analytique est donnée par l'équation (2.7). Le premier terme correspond à la répulsion de coeur entre deux atomes. Les termes suivants correspondent aux forces de dispersions de Van Der Waals développées en multipôles. Ces interactions à 2-corps sont appliquées jusqu'à un rayon de coupure  $R_c$  et deviennent négligeables au delà.

$$\phi_2(R_{IJ}) = \begin{cases} A_{IJ} \exp(-B_{IJ}R_{IJ}) - \left(\frac{C_{IJ}}{R_{IJ}}\right)^6 + \left(\frac{D_{IJ}}{R_{IJ}}\right)^8 + \text{Coulomb} & R_{IJ} < R_c \\ \text{Coulomb} & R_{IJ} > R_c \end{cases} \quad (2.7)$$

où  $R_{IJ}$  est la distance entre les atomes I et J,  $R_c$  le rayon de coupure et  $A_{IJ}$ ,  $B_{IJ}$ ,  $C_{IJ}$  et  $D_{IJ}$  sont des paramètres ajustés. Le traitement des interactions coulombiennes est détaillé dans le paragraphe suivant.

Les interactions à 3-corps sont décrites par le potentiel de Stillinger et Weber (SW). Ce potentiel a été établi par les auteurs de la référence [144] pour l'étude de la silice pure. Il a ensuite été étendu à des verres d'oxydes plus complexes par Feuston et Garofalini [46]. Sa forme analytique est la suivante :

$$\phi_3(R_{IJ}, R_{IK}, \theta_{JIK}) = \begin{cases} \lambda_{JIK} \exp\left(\frac{\gamma_{IJ}}{R_{IJ}-R_{IJ}^0} + \frac{\gamma_{IK}}{R_{IK}-R_{IK}^0}\right) (\cos \theta_{JIK} - \cos \theta_{JIK}^0)^2 & \text{pour } R_{IJ} < R_{cIJ} \text{ et } R_{IK} < R_{cIK} \\ 0 & \text{pour } R_{IJ} > R_{cIJ} \text{ ou } R_{IK} > R_{cIK} \end{cases} \quad (2.8)$$

où  $R_{IJ}$  et  $R_{IK}$  sont les distances entre les atomes I et J et entre les atomes I et K.  $\theta_{JIK}$  correspond à l'angle entre les liaisons IJ et IK.  $R_{IJ}^0$ ,  $R_{IK}^0$ ,  $\gamma_{IJ}$ ,  $\gamma_{IK}$  et  $\lambda_{JIK}$  sont des paramètres ajustés.  $R_{cIJ}$  et  $R_{cIK}$  sont les rayons de coupure associés aux couples atomiques IJ et IK. Le potentiel à 3-corps permet d'introduire une contrainte de rappel de l'angle d'un triplet d'atomes vers un angle de référence et de favoriser ainsi la directionnalité des liaisons covalentes. Sa contribution à l'énergie potentielle totale reste faible par rapport à la contribution des interactions de paires.

Les paramètres des potentiels à 2- et 3-corps que nous utilisons sont définis dans l'annexe 1. Ils sont issus des premiers travaux de Feuston et al. [46, 48, 49, 53] et ont été réajustés récemment pour reproduire certaines propriétés physiques et structurales de verres à quatre, cinq et six oxydes [30, 31, 32, 33, 34, 55].

### 2.1.4 Traitement des interactions coulombiennes : la sommation d'Ewald

A la différence du potentiel BMH ou du potentiel à 3-corps, l'interaction coulombienne agit à longue portée et ne peut pas être traitée simplement.

En supposant que la boîte de simulation est composée de  $N$  ions de charges  $q_1, q_2, \dots, q_N$  situés à des positions  $\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_N$ , l'énergie électrostatique du système, lorsque l'on applique des conditions aux limites périodiques, est :

$$E(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N) = \frac{1}{2} \sum_{\tilde{\mathbf{n}}} \left( \sum_{I=1}^N \sum_{J=1}^N \frac{q_I q_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J + \tilde{\mathbf{n}}|} \right) \quad (2.9)$$

où le vecteur  $\tilde{\mathbf{n}}$  est défini par  $\tilde{\mathbf{n}} = (n_1 L_x, n_2 L_y, n_3 L_z)$ ,  $n_1, n_2$  et  $n_3$  sont les indices de répliques de la boîte de simulation par l'application des conditions aux limites périodiques,  $L_x, L_y$  et  $L_z$  sont les arêtes de la boîte de simulation. Le signe prime du premier terme de l'équation (2.9) signifie que les termes correspondant à  $I = J$  ne sont pas pris en compte lorsque  $\tilde{\mathbf{n}} = \tilde{\mathbf{0}}$ .

Si les atomes étaient répartis sans ordre dans un volume infini, l'énergie coulombienne de l'équation (2.9) divergerait. Heureusement, la périodicité introduite sur les positions atomiques par l'application des conditions aux limites périodiques rend cette somme convergente, et il devient possible de la calculer assez rapidement par la méthode dite de la sommation d'Ewald.

Sa démonstration étant disponible dans la littérature [4, 44], nous n'en exposerons ici que les grandes lignes.

Pour un ensemble de charges ponctuelles dont la somme est nulle, introduisons fictivement deux distributions de charge opposées à symétrie sphérique  $\rho_k(\mathbf{R})$  (Eq. 2.11) et  $\rho_r(\mathbf{R})$ .

$$\rho_k(\mathbf{R}) = \frac{\kappa^3}{\pi^{3/2}} \sum_{I=1}^N q_I \exp(-\kappa^2 |\mathbf{R} - \mathbf{R}_I|^2), \quad (2.10)$$

$$\rho_r(\mathbf{R}) = -\rho_k(\mathbf{R}) \quad (2.11)$$

où  $\kappa$  est un paramètre ajustable qui représente l'inverse de la largeur de la distribution de charge  $\rho_k(\mathbf{R})$ . La figure 2.2 montre cette décomposition : des distributions gaussiennes sont placées sur des charges ponctuelles [4].

Le développement mathématique de cette nouvelle formulation de l'énergie potentielle

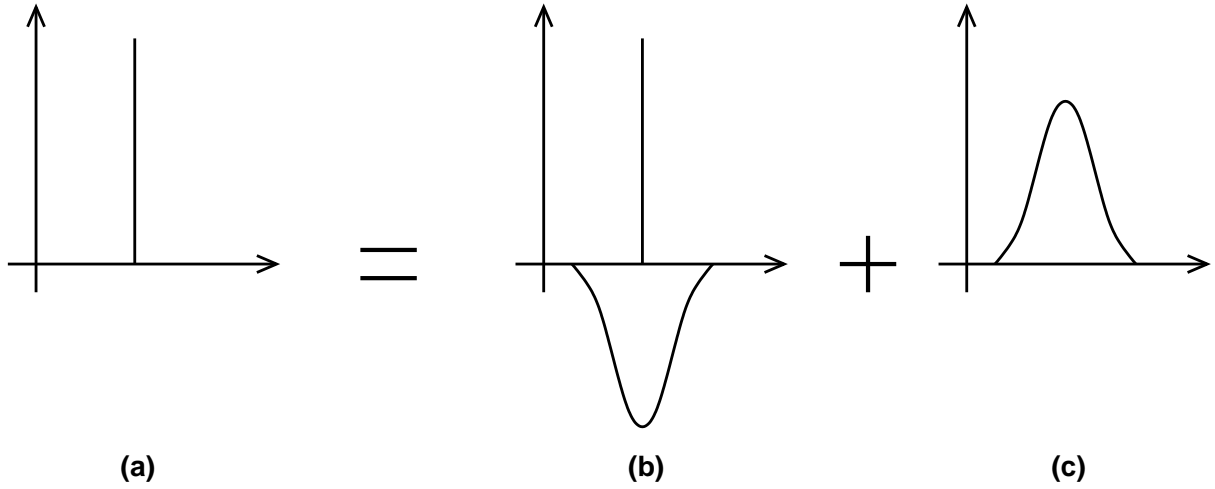


FIG. 2.2 – Schématisation de l'écrantage de la charge (a) par une distribution  $\rho_k$  (b) auquel est associé la charge image  $\rho_r$  (c).

conduit à la somme de trois termes convergents :

$$E(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N) = \frac{1}{2} \sum_{\tilde{\mathbf{n}}} \sum_{I, J=1}^N \frac{q_I q_J \operatorname{erfc}(\kappa |\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J + \tilde{\mathbf{n}}|)}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J + \tilde{\mathbf{n}}|} \quad (2.12)$$

$$+ \frac{1}{\pi V} \sum_{I, J=1}^N \sum_{\mathbf{k} \neq 0} q_I q_J \frac{4\pi^2}{\mathbf{k}^2} \exp\left(\frac{-\mathbf{k}^2}{4\kappa^2}\right) \cos(\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J)) \quad (2.13)$$

$$+ \frac{\kappa}{\pi^{\frac{1}{2}}} \sum_{I=0}^N q_I^2 \quad (2.14)$$

où  $V$  est le volume de la boîte,  $\mathbf{k}$  sont des vecteurs de l'espace réciproque définis par  $\mathbf{k} = n_x \frac{2\pi}{L_x} \mathbf{x} + n_y \frac{2\pi}{L_y} \mathbf{y} + n_z \frac{2\pi}{L_z} \mathbf{z}$  où  $\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z}$  sont les vecteurs unitaires de la boîte de simulation,  $n_x, n_y$  et  $n_z$  sont des nombres entiers,  $\kappa$  est un paramètre ajustable et  $\operatorname{erfc}()$  est la fonction erreur complémentaire définie par  $\operatorname{erfc}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^\infty \exp(-t^2) dt$ .

Le premier terme est obtenu en résolvant analytiquement l'équation de Poisson pour la distribution de charges gaussiennes  $\rho_r(\mathbf{R})$  dans l'espace réel à trois dimensions. Il correspond aux interactions entre les charges gaussiennes. Le second est obtenu à partir de la résolution de l'équation de Poisson pour la distribution des charges gaussiennes  $\rho_k(\mathbf{R})$  associée aux charges ponctuelles. Cette résolution est développée en série de Fourier sur un réseau réciproque  $\{\mathbf{k}\}$  construit à partir de l'espace des  $\{\mathbf{R}\}$ . Le dernier terme est un terme correctif du deuxième ordre qui correspond à l'interaction des charges avec elles-mêmes (self-term). Le premier terme est convergent dans l'espace réel et il est traité avec un rayon de coupure approprié  $R_w$ . Le second terme est convergent dans l'espace réciproque, ce qui permet d'utiliser un



rayon de coupure pour les vecteurs  $\mathbf{k}$  tel que  $|\mathbf{k}| < |\mathbf{k}_{\max}|$ . Le dernier terme est constant. Le paramètre  $\kappa$  pondère les vitesses de convergences dans les espaces réel et réciproque. Plus  $\kappa$  est grand et plus la convergence est rapide dans l'espace réel et lente dans l'espace réciproque, et inversement. D'autre part, le poids du terme dans l'espace réciproque est d'autant plus important que la boîte de simulation est petite [50]. Dans la configuration non cubique, qui sera utilisée pour la description de la surface (chapitre 5), où  $L_z = \alpha L_x$  et  $L_x = L_y$ , il est nécessaire d'ajuster le nombre de points de la grille des vecteurs  $\mathbf{k}$  dans la direction  $\mathbf{z}$  par le facteur multiplicatif  $\alpha$ . Le nombre de vecteurs dépend donc de la forme de la boîte de simulation et il détermine la rapidité et la précision voulue pour le calcul de la somme d'Ewald.

Une méthode de détermination du nombre de vecteurs  $\mathbf{k}$  nécessaires est la suivante : on trace l'énergie potentielle en fonction de  $\kappa L$  et différentes valeurs de  $k_{\max}$ , où  $k_{\max}$  est la longueur maximum des vecteurs  $\mathbf{k}$  (Fig. 2.3). Lorsque  $\kappa L$  augmente et que le nombre de vecteurs est suffisant, c'est-à-dire que  $k_{\max}$  est suffisamment grand, l'énergie potentielle converge et un plateau est observable. On choisit alors  $\kappa$  au début du plateau et le plus faible  $k_{\max}$  qui permet d'atteindre ce plateau.

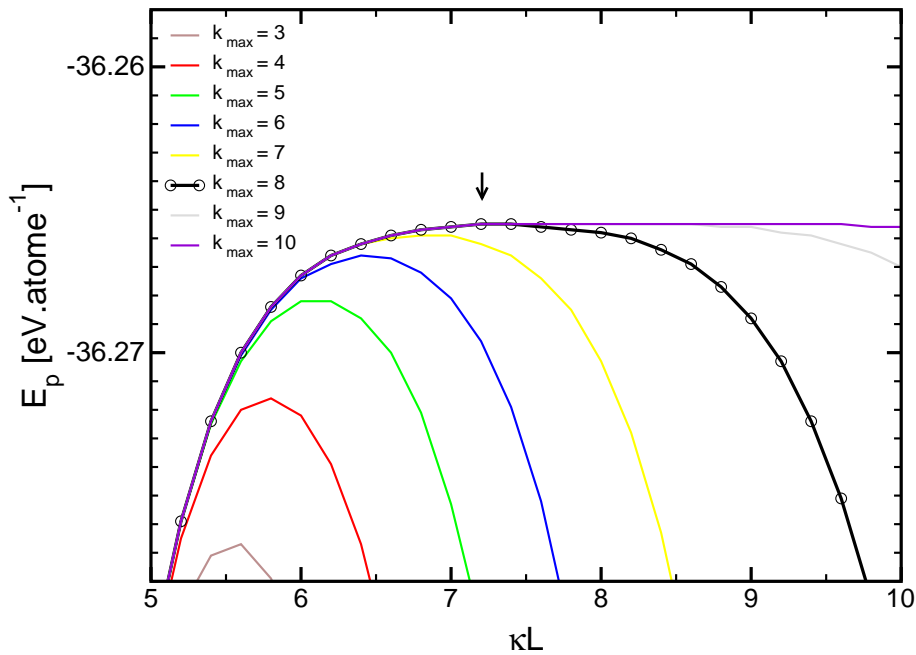


FIG. 2.3 – Energie potentielle en fonction de  $\kappa L$  pour différents  $k_{\max}$  pour la détermination des paramètres de la sommation d'Ewald.

### 2.1.5 Validation de la dynamique, choix du pas de temps

La bonne implémentation de l’algorithme “Velocity-Verlet” dans l’ensemble microcanonique se vérifie par la stabilité de l’énergie. L’énergie totale  $E_t$  est donnée par :

$$E_t = E_p + E_c \quad (2.15)$$

qui est la somme de l’énergie potentielle  $E_p$  et de l’énergie cinétique  $E_c$  (Eq. 2.4).

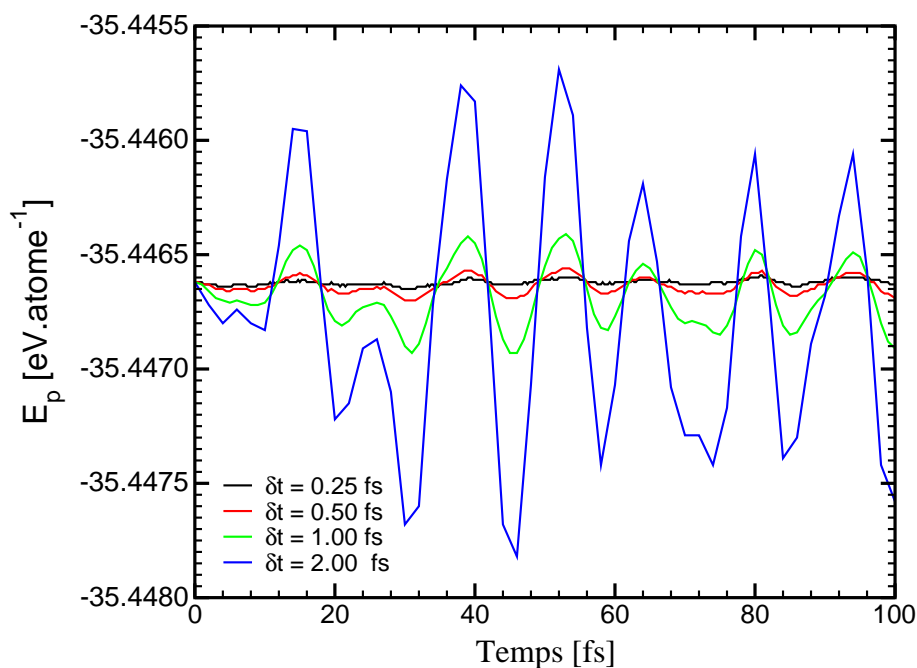


FIG. 2.4 – Fluctuation de l’énergie totale en fonction du pas d’intégration des équations du mouvement.

La fluctuation de l’énergie totale dépend de la température, du pas de temps utilisé et de l’algorithme choisi pour l’intégration des équations du mouvement. Pour l’algorithme “Velocity - Verlet”, l’écart quadratique moyen de l’énergie totale évolue comme le pas de temps au carré [4]. La figure 2.4 montre l’évolution de l’énergie totale durant quelques femtosecondes et pour différents pas de temps. Nous pouvons voir que lorsque le pas de temps augmente, les fluctuations de l’énergie augmentent aussi. Un pas de temps trop grand ne permet plus la conservation de l’énergie totale. La figure 2.5 montre que l’écart quadratique moyen de l’énergie totale croît comme le pas de temps au carré. Lorsque le pas de temps est trop grand, une inflexion sur la courbe apparaît, ce qui signifie que l’énergie totale n’est plus conservée. Le pas de temps doit être choisi dans la partie linéaire de la courbe, c’est-à-dire là où l’énergie

est encore conservée. La courbure observée à de faibles pas de temps correspond à la limite de la précision numérique.

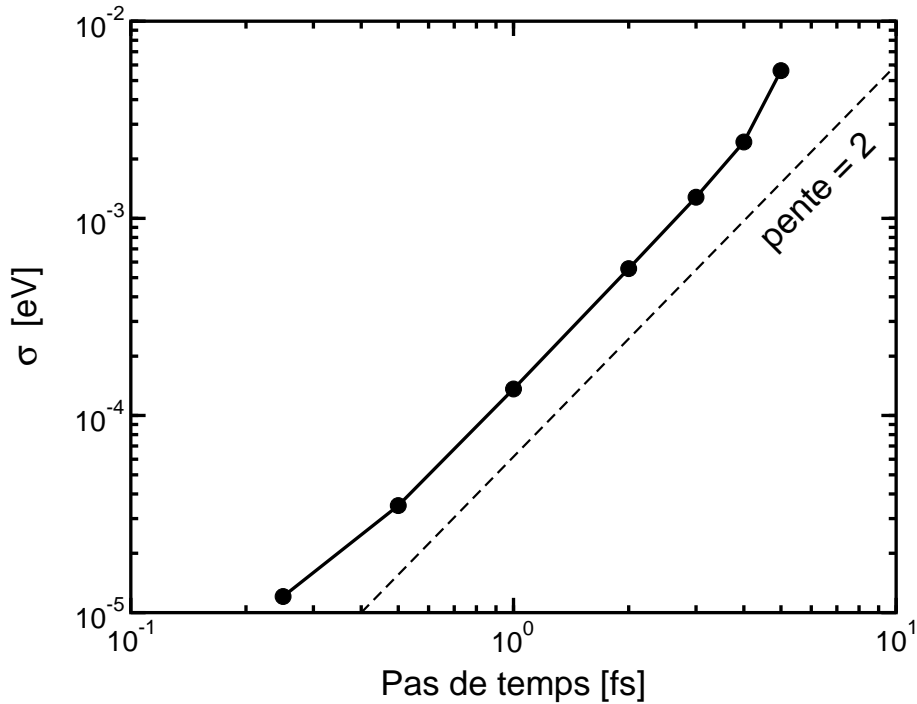


FIG. 2.5 – Ecart quadratique moyen  $\sigma$  de l'énergie totale en fonction du pas d'intégration des équations du mouvement.

Le choix des paramètres d'Ewald et du pas de temps est déterminé avant chacune de nos simulations, leurs valeurs seront données par la suite.

Comme nous avons pu le voir, les principes et les concepts de la DM classique sont relativement simples. Basée sur une description classique d'ions en interaction, la structure électronique n'y est pas prise en compte explicitement comme dans les méthodes *ab initio*. L'inconvénient majeur de la DM classique est que les potentiels d'interaction ne sont pas universels et qu'ils dépendent non seulement du système atomique étudié, mais aussi des conditions externes (température, pression ...). La suite de ce chapitre présente la DM Car-Parrinello qui est une méthode *ab initio* et que nous utilisons en complément de la DM classique.

## 2.2 La dynamique moléculaire Car-Parrinello

La dynamique moléculaire Car-Parrinello, développée en 1985, est une méthode dite *ab initio* dans le sens où aucun paramètre issu des expériences n'est introduit en tant que paramètre d'entrée. La méthode offre ainsi une description plus réaliste par rapport à la DM classique car elle tient compte de la structure électronique du système pour le calcul des forces interatomiques.

Au sein du solide, les interactions entre les électrons et les noyaux atomiques sont fortement couplées. Ces interactions peuvent être décrites par un hamiltonien  $H$  et le système est entièrement décrit par sa fonction d'onde solution de l'équation de Schrödinger. La résolution exacte de l'équation de Schrödinger, en considérant toutes les interactions présentes dans un système atomique, est impossible et il est donc nécessaire d'effectuer des approximations. Tout d'abord, le mouvement des électrons peut être séparé de celui des noyaux. C'est l'approximation dite de Born-Oppenheimer. En raison de la différence d'ordre de grandeur entre la vitesse des électrons et celle des noyaux, les mouvements nucléaires et les mouvements électroniques peuvent être traités de manière distincte. Cette approximation réside dans la grande différence de masse entre les noyaux et les électrons et elle se traduit par le fait que les électrons répondent quasi instantanément aux mouvements des noyaux. L'énergie totale du système  $E_T$  peut alors être décomposée en une partie électronique et une partie nucléaire. Cette dernière comprend la somme des répulsions électrostatiques entre les noyaux. Pour le système électronique, l'équation de Schrödinger indépendante du temps permet de décrire les états stables avec l'approximation que les électrons sont dans leur état fondamental. Elle se réduit pour une configuration des noyaux, à :

$$H^e(\mathbf{r}, \{\mathbf{R}_I\}) | \psi(\mathbf{r}, \{\mathbf{R}_I\}) \rangle = E_T^e | \psi(\mathbf{r}, \{\mathbf{R}_I\}) \rangle \quad (2.16)$$

où  $\mathbf{r}$  et  $\mathbf{R}_I$  représentent respectivement l'ensemble des positions des électrons et des noyaux.  $H^e$  est l'opérateur hamiltonien qui contient les interactions entre électrons et les interactions électron-noyau.  $\psi(\mathbf{r}, \{\mathbf{R}_I\})$  est la fonction d'onde électronique globale, définie sur tout l'espace. La résolution analytique de l'équation 2.16 est seulement possible pour les systèmes à un ou deux électrons. Aussi, pour la description de systèmes à  $N$  électrons ( $N > 2$ ), il est nécessaire d'effectuer une série d'approximations. La dynamique moléculaire Car-Parrinello, que nous utilisons, se place dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle densité (DFT)

pour la description de la structure électronique. Dans cette théorie, l'ensemble du système électronique est considéré par le biais de la densité électronique. Elle nous permet de calculer le potentiel global d'interaction entre les ions  $\Phi(\{\mathbf{R}_I\})$ .

### 2.2.1 Principes élémentaires de la théorie de la fonctionnelle de la densité

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) date des années 1920-1930, juste après l'avènement de la mécanique quantique et de son formalisme. Elle fut proposée par T. Fermi mais ne possédait pas à cette époque de justification théorique. Il fallut attendre les années 60-70 pour trouver une justification faite par Hohenberg et Kohn [73], et Kohn et Sham [86]. Sa mise en application fut récompensée par un prix Nobel de chimie en 1998 pour l'étude de molécules biologiques.

Supposons un système de  $n$  électrons en présence de noyaux atomiques. L'hamiltonien de ce système s'écrit :

$$H = T + V_{ee} + V_{en} \quad (2.17)$$

où  $T$ ,  $V_{ee}$  et  $V_{en}$  correspondent respectivement à l'énergie cinétique, l'interaction coulombienne entre les électrons et l'interaction des électrons avec les noyaux atomiques.

L'énergie du système électronique peut alors s'écrire sous la forme d'une fonctionnelle de la densité électronique [73] :

$$E[\rho(\mathbf{r}), \{\mathbf{R}_I\}] = T[\rho(\mathbf{r})] + \frac{1}{2} \iint d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \int d\mathbf{r} V_{en}(\mathbf{r}, \{\mathbf{R}_I\})\rho(\mathbf{r}) \quad (2.18)$$

où  $T[\rho]$  est l'énergie cinétique électronique. Le deuxième terme correspond à l'interaction entre les électrons (terme de Hartree) et le troisième à l'interaction des électrons avec les noyaux atomiques.  $\rho(\mathbf{r})$  est la densité électronique en  $\mathbf{r}$ . Dans la formulation de l'énergie dans l'équation (2.18), on peut remarquer que  $T[\rho(\mathbf{r})] + \frac{1}{2} \iint d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}$  est un terme universel qui ne dépend pas de la position des noyaux atomiques. L'évaluation de l'énergie du système reste difficile en raison de la présence du terme  $T[\rho(\mathbf{r})]$ , qui n'est pas calculable exactement. Une reformulation de l'énergie du système est alors nécessaire. Celle-ci a été développée par Kohn-Sham [86] et nous la présenterons par la suite.

Le potentiel global d'interaction entre les atomes s'obtient par la minimisation de  $E[\rho(\mathbf{r}), \{\mathbf{R}_I\}]$  par rapport aux différents degrés de liberté électroniques, c'est-à-dire par rapport à la densité électronique,

$$\Phi(\{\mathbf{R}_I\}) = \min_{\rho}(E[\rho(\mathbf{r}), \{\mathbf{R}_I\}]). \quad (2.19)$$

Ce résultat correspond au théorème de Kohn et Hohenberg [73, 85] et il permet d'obtenir l'énergie de l'état fondamental du système.

### 2.2.2 La formulation Kohn-Sham

Afin de contourner l'évaluation du terme d'énergie cinétique électronique que l'on ne sait pas calculer, l'idée de Kohn et Sham a été d'approximer un système de  $n$  électrons qui interagissent entre eux par un système de  $n$  électrons indépendants soumis à un potentiel effectif  $V_{\text{eff}}$ , ce qui se traduit par l'égalité suivante,

$$T + V_{ee} + V_{en} = T_s + V_{\text{eff}} \quad (2.20)$$

et permet d'exprimer le potentiel effectif comme :

$$V_{\text{eff}} = T - T_s + V_{ee} + V_{en}. \quad (2.21)$$

où  $T_s$  correspond à l'énergie cinétique du système d'électrons n'interagissant pas entre eux. Dans l'expression du potentiel effectif, la différence  $T - T_s$  correspond à l'énergie d'échange-corrélation  $V_{xc}$ . Dans cette formulation, le système électronique peut alors être décrit par des orbitales mono-électroniques  $\psi_i$ .

L'énergie du système dans l'état fondamental se réécrit alors sous la forme suivante :

$$\begin{aligned} E[\rho(\mathbf{r}), \{\mathbf{R}_I\}] = & - \frac{1}{2} \sum_i^{\text{occ}} f_i \langle \psi_i | \nabla^2 | \psi_i \rangle \\ & + \frac{1}{2} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \int d\mathbf{r} V_{en}(\mathbf{r}, \{\mathbf{R}_I\})\rho(\mathbf{r}) + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]. \end{aligned} \quad (2.22)$$

$f_i$  est le nombre d'occupation et la somme est effectuée sur l'ensemble des états occupés. Les fonctions d'onde  $\psi_i$  correspondent à des fonctions d'onde d'électrons qui n'interagissent pas entre eux, elles sont appelées les orbitales Kohn-Sham, et ce sont des fonctions arbitraires.

L'évaluation de l'énergie de l'état fondamental s'obtient alors en appliquant le principe variationnel suivant,

$$\frac{\delta E[\rho(\mathbf{r}), \{\mathbf{R}_I\}]}{\delta \psi_i^*} = 0 \quad (2.23)$$

qui permet d'obtenir le jeu d'équations,

$$(\mathbf{T}_s + \mathbf{V}_{en} + \mathbf{V}_{ee} + \mathbf{V}_{xc})\psi_i = \epsilon_i \psi_i \quad i = 1, \dots, \text{occ.} \quad (2.24)$$

où les orbitales sont orthogonales entre elles et satisfont la relation de fermeture

$$\int d\mathbf{r} \psi_i(\mathbf{r}) \psi_j(\mathbf{r}) = \delta_{ij} \quad (2.25)$$

et la densité électronique s'obtient par la relation :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{\text{occ}} f_i |\psi_i|^2. \quad (2.26)$$

L'énergie du système dans son état fondamental est donnée par :  $E_0 = \sum_{i=0}^{\text{occ}} \epsilon_i$ . Le terme  $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$  de la fonctionnelle d'énergie totale correspond à la fonctionnelle d'énergie d'échange et de corrélation. C'est le terme le plus important qui contient toutes les complexités du problème à N-corps. Sa forme exacte est inconnue mais il existe de nombreuses approximations. L'approximation LDA (local density approximation) est la plus simple et elle consiste à exprimer la fonctionnelle d'énergie d'échange-corrélation comme une simple fonction de  $\rho(\mathbf{r})$  qui correspond à l'énergie d'échange-corrélation d'un gaz d'électrons homogène de même densité au point  $\mathbf{r}$ . Cette dernière étant souvent trop simple pour décrire convenablement un système d'atomes, l'approximation dite GGA (generalized gradient approximation) est la plus souvent utilisée. Cette dernière est une extension de l'approximation LDA et elle consiste à exprimer la fonctionnelle d'énergie d'échange-corrélation par des fonctions de  $\rho(\mathbf{r})$  et de  $\nabla\rho(\mathbf{r})$ . La recherche pour améliorer les fonctionnelles d'échange-corrélation est encore très active et il en existe un grand nombre : MGGA (meta generalized gradient approximation), HF (hybrid fonctionnal), ADA (average density approximation) ... Pour plus de détails, on pourra se référer aux références [40, 116]. Pour nos systèmes, l'échange-corrélation a été traité dans l'approximation GGA.

### Base d'ondes planes

Dans nos simulations, les conditions aux limites périodiques sont appliquées à la boîte de simulation afin de décrire le solide infini. Il est alors naturel de développer les orbitales mono-particulaires sur une base d'ondes planes en raison de la périodicité introduite et de la satisfaction du théorème de Bloch. La fonction d'onde d'un électron s'écrit alors :

$$\psi_i^{\mathbf{k}} = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \sum_{\mathbf{g}} c_i^{\mathbf{k}}(\mathbf{g}) e^{i\mathbf{g}\cdot\mathbf{r}} \quad (2.27)$$

où  $\mathbf{g}$  est un vecteur du réseau réciproque de la boîte de simulation et le vecteur d'onde  $\mathbf{k}$  se trouve à l'intérieur de la zone de Brillouin du réseau réciproque de la boîte. Les  $c_i^{\mathbf{k}}(\mathbf{g})$  représentent les coefficients de Fourier de la fonction d'onde à une particule. La base d'ondes planes est réduite en tronquant la somme sur  $\mathbf{g}$  de manière à n'inclure que les ondes planes dont l'énergie cinétique  $E_{\text{cin}} = \frac{1}{2}(\mathbf{k} + \mathbf{g})^2$  est inférieure à une énergie cinétique donnée  $E_{\text{cut}}$ . La valeur de  $E_{\text{cut}}$  dépend du système décrit et du choix du pseudo-potentiel (cf. paragraphe suivant), il détermine la précision du calcul en fixant le nombre de coefficients de Fourier à inclure dans la somme (2.27). Le calcul de la densité électronique  $\rho(\mathbf{r})$  et donc de l'énergie totale  $E[\rho(\mathbf{r})]$ , nécessite une intégrale sur la zone de Brillouin :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} w_{\mathbf{k}} \sum_{i=1}^{\text{occ}} f_{i,\mathbf{k}} |\psi_i^{\mathbf{k}}|^2 \quad (2.28)$$

où les  $f_{i,\mathbf{k}}$  sont les nombres d'occupation et les  $w_{\mathbf{k}}$  sont les poids associés à chaque point  $\mathbf{k}$ . Une convergence rapide de la somme est obtenue en tenant compte des symétries du système étudié. Dans notre cas, les systèmes modélisés comportent un nombre d'atomes suffisant (une centaine d'atomes) pour limiter la zone de Brillouin autour du point  $\Gamma$  ( $\mathbf{k} = (0,0,0)$ ). Ce choix est d'autant plus justifié que le milieu que nous modélisons est isotrope, il limite énormément le nombre d'ondes planes et la somme (2.28) se réduit donc à :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{\text{occ}} f_i |\psi_i|^2 \quad (2.29)$$

On peut noter que l'un des inconvénients des bases d'ondes planes est qu'elles ne sont pas bien adaptées pour décrire les fonctions d'onde électroniques présentant de fortes oscillations. Ainsi un grand nombre d'ondes planes est nécessaire pour décrire les fonctions d'onde des électrons de cœur, qui sont fortement liés au noyau, et des électrons de valence dans la région de cœur. Les ondes planes sont alors utilisées conjointement à l'utilisation de ce que l'on



appelle les pseudo-potentiels, ce qui permet de décrire la région de cœur des atomes et de réduire considérablement le nombre d'ondes planes. Le potentiel  $V_{\text{en}}$  de l'équation (2.24) est ainsi remplacé par un pseudo-potential plus 'doux' qui nécessite un nombre inférieur d'ondes planes par rapport au potentiel réel, pour être correctement décrit.

### Les pseudo-potentiels

Comme les fonctions d'onde des électrons de cœur d'un atome restent inchangées lorsqu'il est placé dans différents environnements chimiques, il peut être avantageux de remplacer les électrons de cœur par un pseudo-potential qui reproduit les effets de ceux-ci et permet de réduire le nombre d'ondes planes. La seule contrainte est que le pseudo-atome doit garder les mêmes propriétés chimiques que lorsqu'il est décrit avec tous ses électrons.

Un pseudo-atome est composé d'un ion positif, qui regroupe le noyau et les électrons considérés comme des électrons de cœur, et les électrons restants qui sont considérés comme des électrons de valence. Une sphère de rayon  $r_c$  centrée sur l'atome délimite la région de cœur. Les vraies fonctions d'onde des électrons de valence sont remplacées par des pseudo-fonctions d'onde qui répondent à un certain nombre de conditions. Les pseudo-potentiels utilisés dits "à norme conservée" [155] satisfont également plusieurs conditions :

- dans la région de cœur, les pseudo-potentiels ne doivent pas contenir de noeuds,
- ils ne doivent plus présenter les fortes variations du potentiel réel (plus doux),
- la charge enfermée dans la sphère de rayon  $r_c$  doit être la même qu'elle soit calculée à partir du pseudo-potential ou de la fonction d'onde réelle,
- en dehors de la région de cœur, les pseudo-fonctions d'onde de valence sont identiques pour l'atome complet et le pseudo-atome,
- sur la surface de la sphère de rayon  $r_c$ , les fonctions d'onde et leurs dérivées premières sont égales.

On peut noter que l'utilisation de pseudo-potentiels implique une énergie totale plus petite car seuls les électrons de valence sont considérés. Aussi seules les différences énergétiques sont significatives.

### 2.2.3 Méthode de la dynamique moléculaire Car-Parrinello

Le principe de la dynamique moléculaire *ab initio* repose sur l'approximation quantique d'adiabaticité : les électrons et les noyaux d'un système, qui ont une grande différence de

masse, ont des mouvements bien séparés. Au cours du temps, les électrons se réajustent rapidement et suivent donc le mouvement des ions. Cette approximation reste valable tant que le spectre d'excitation des électrons n'est pas comparable à celui des noyaux et permet alors de séparer les degrés de liberté des électrons et des noyaux.

Les forces qui agissent sur les ions, dues à la présence des électrons, sont données par la surface d'énergie dite de Born-Oppenheimer :

$$U_{\text{BO}}(\{\mathbf{R}_{\mathbf{I}}\}) = \min_{\rho(\mathbf{r})} E[\rho(\mathbf{r}), \{\mathbf{R}_{\mathbf{I}}\}] \quad (2.30)$$

D'après le théorème de Hellman-Feynman, elles peuvent s'exprimer classiquement par :

$$\mathbf{F}_{\mathbf{I}} = -\frac{\partial U_{\text{BO}}(\{\mathbf{R}_{\mathbf{I}}\})}{\partial \mathbf{R}_{\mathbf{I}}} \quad (2.31)$$

où  $\rho(\mathbf{r})$  est la densité électronique et  $\{\mathbf{R}_{\mathbf{I}}\}$  l'ensemble des positions atomiques.

Dans cette approche, pour calculer les forces au cours d'une simulation de dynamique moléculaire, une minimisation de l'énergie est nécessaire à chaque pas de temps puisque l'énergie  $U_{\text{BO}}$  dépend des positions atomiques à chaque pas de temps. Sa mise en œuvre est coûteuse en temps de calcul mais peut être évitée en utilisant la méthode Car-Parrinello.

La dynamique moléculaire *ab initio* Car-Parrinello est réalisée en introduisant un système dynamique fictif, associé au système physique, dont la surface d'énergie potentielle est une fonctionnelle appropriée à la fois des degrés de liberté ioniques et électroniques, et où les fonctions d'onde électroniques sont traitées comme des champs classiques. Dans le cadre de l'approximation adiabatique, le système fictif constitué de  $N$  noyaux et  $n$  électrons est décrit par le Lagrangien Car-Parrinello [22] :

$$\begin{aligned} L_{\text{CP}} = & \sum_{\mathbf{I}=1}^N \frac{1}{2} M_{\mathbf{I}} \dot{\mathbf{R}}_{\mathbf{I}}^2 + \mu \sum_{i=1}^{\text{occ}} \int d\mathbf{r} |\psi_i(\mathbf{r})|^2 - E[\rho(\mathbf{r}), \{\mathbf{R}_{\mathbf{I}}\}] \\ & + \sum_{ij} \Lambda_{ij} \left( \int d\mathbf{r} \psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_j(\mathbf{r}) - \delta_{ij} \right) \end{aligned} \quad (2.32)$$

où  $L_{\text{CP}}$  est une fonctionnelle des positions ioniques  $\mathbf{R}_{\mathbf{I}}$  et des fonctions d'onde électroniques  $\psi_i$ . Ces dernières sont considérées comme des champs classiques et le paramètre  $\mu$  est une masse fictive généralisée (d'unité  $[M][L]^2$ ) associée aux degrés de liberté électroniques de  $\psi_i$ . L'énergie potentielle  $E[\rho(\mathbf{r}), \{\mathbf{R}_{\mathbf{I}}\}]$  de l'équation (2.33) est obtenue par la fonctionnelle d'énergie totale DFT et elle correspond à l'énergie du système couplé électrons-ions. Les  $\Lambda_{ij}$  sont les multiplicateurs de Lagrange associés aux contraintes d'orthogonalité des fonctions

d'onde.

La résolution des équations d'Euler-Lagrange mène aux équations du mouvement :

$$M_{\mathbf{I}}\ddot{\mathbf{R}}_{\mathbf{I}} = -\frac{\partial E}{\partial \mathbf{R}_{\mathbf{I}}} \quad (2.33)$$

$$\mu\ddot{\psi}_i(\mathbf{r}) = -\frac{\delta E}{\delta \psi_i^*(\mathbf{r})} + \sum_j \Lambda_j \psi_j(\mathbf{r}). \quad (2.34)$$

Ces équations donnent l'évolution des fonctions d'onde et de la position des noyaux au cours du temps. La minimisation de l'énergie à chaque pas de temps est ainsi évitée, elle est seulement nécessaire au début de la simulation. Les trajectoires ioniques générées par les équations (2.33) et (2.34) ne coïncident généralement pas avec celles obtenues par l'équation (2.31) sauf si  $E([\rho(\mathbf{r}), \{\mathbf{R}_{\mathbf{I}}\}])$  correspond à un minimum instantané, c'est-à-dire si  $\ddot{\psi} = \dot{\psi} = 0$ . Il est toutefois possible de choisir la masse  $\mu$  et les conditions initiales de telle sorte que l'échelle de temps des degrés de liberté électroniques soit beaucoup plus petite que celle des noyaux, ce qui permet ainsi aux électrons, initialement sur la surface de Born-Oppenheimer, de suivre adiabatiquement le mouvement des ions et de rester proche de l'état fondamental instantané. L'énergie cinétique fictive des électrons reste alors faible ( $\ddot{\psi} \approx 0$  et  $\dot{\psi} \approx 0$ ) et, dans ce cas, les forces agissant sur les ions ne coïncident pas aux forces Born-Oppenheimer mais elles en restent proches, ce qui permet un gain de temps par rapport à une minimisation à chaque pas de temps de la dynamique.

## 2.3 Conclusion

Par rapport à la DM classique, la DM *ab initio* permet d'obtenir une description plus précise d'un système en y intégrant la structure électronique. En raison des ressources informatiques élevées nécessaires à l'utilisation de la DM *ab initio*, la génération d'un verre en *ab initio* est très coûteuse en temps. Pour palier à cette contrainte, il est alors possible de coupler les deux types de DM. Dans un premier temps, la préparation du liquide à haute température ainsi que la trempe sont effectuées en DM classique et un 'verre classique' est alors généré. Dans un second temps et, à partir de la structure 'classique', la dynamique d'un système est ensuite poursuivie avec la DM Car-Parrinello, ce qui permet d'avoir une description *ab initio* du verre. Cette manière de procéder constitue de plus un moyen de validation, par la DM *ab initio*, des structures générées et des potentiels de DM classique [78, 13]. En effet, les

potentiels de la DM classique sont définis à partir de résultats expérimentaux et il n'est pas certains que ceux-ci soient utilisables pour décrire une grande variété de compositions. La DM *ab initio* s'affranchit totalement des résultats expérimentaux mais elle permet de décrire les propriétés chimiques des éléments, ce qui lui confère un caractère universel. La contrainte principale de la DM *ab initio* est de ne traiter qu'un faible nombre d'atomes (une centaine). Aussi, nous nous sommes posés la question de savoir si un système limité à une centaine d'atomes est représentatif d'un système à plusieurs milliers d'atomes. Pour cela, une étude approfondie des effets de la taille des systèmes est proposée dans le chapitre qui suit. Elle a été réalisée en DM classique afin d'identifier l'influence de la taille du système sur les propriétés structurales et dynamiques du verre CAS que nous étudierons en détail. Les résultats des *couplages* entre la DM classique et la DM *ab initio* seront présentés par la suite.



# Chapitre 3

## Etude des effets de taille

La DM *ab initio* permet difficilement à l'heure actuelle la description de verres d'oxyde de plus d'une centaine d'atomes [117]. Les raisons sont les suivantes : la modélisation d'un verre passe par plusieurs étapes qui nécessitent la simulation des systèmes atomiques sur des temps de l'ordre de plusieurs nanosecondes (liquide équilibré, trempe du liquide) et les ressources informatiques nécessaires au fonctionnement du code *ab initio* sont importantes. Le tableau 3.1 donne une comparaison des ressources informatiques nécessaires au calcul d'un verre CAS en DM classique et DM *ab initio* sur une trajectoire de 1 ps. .

| Type de DM                | <i>ab initio</i> | classique  | classique   |
|---------------------------|------------------|------------|-------------|
| Taille du système         | 100 atomes       | 100 atomes | 1600 atomes |
| Mémoire consommée         | 1 Go             | 4.0 Mo     | 9.3 Mo      |
| Pas de temps              | 0.12 fs          | 1.00 fs    | 1.00 fs     |
| Temps de calcul pour 1 ps | 1100 h           | 0.1 h      | 0.5 h       |

TAB. 3.1 – Comparaison des ressources informatiques nécessaires au calcul d'un verre de type CAS en DM classique (notre code) et en DM *ab initio* (CPMD).

Puisque la technique *ab initio* est limitée à une centaine d'atomes, il faut nous assurer que les propriétés des systèmes de cette taille sont représentatifs des verres de plusieurs milliers d'atomes. Nous avons donc réalisé une étude des effets de la taille des systèmes en DM classique.

### 3.1 Définition des systèmes et choix des paramètres

Pour l'étude des effets de la taille du système d'un verre de composition  $(\text{SiO}_2)_{0.67} - (\text{Al}_2\text{O}_3)_{0.12} - (\text{CaO})_{0.21}$ , cinq tailles de systèmes ont été simulées. Leurs caractéristiques sont regroupées dans le tableau 3.2. La densité des systèmes est de  $2.42 \text{ g.cm}^{-3}$ , elle correspond à la densité d'équilibre d'un liquide de cette composition à la température de 4200 K, obtenue par le potentiel empirique choisi (cf. chapitre 2).

| Taille du système    | 100 atomes | 200 atomes | 400 atomes | 800 atomes | 1600 atomes |
|----------------------|------------|------------|------------|------------|-------------|
| Nombre de Si         | 22         | 44         | 88         | 176        | 352         |
| Nombre de O          | 63         | 126        | 252        | 504        | 1008        |
| Nombre de Al         | 8          | 16         | 32         | 64         | 128         |
| Nombre de Ca         | 7          | 14         | 28         | 56         | 112         |
| Largeur de boîte (Å) | 11.32      | 14.26      | 17.97      | 22.64      | 28.52       |
| Nombre de systèmes   | 8          | 4          | 2          | 2          | 1           |

TAB. 3.2 – Caractéristiques des systèmes pour l'étude des effets de taille.

Les paramètres de la sommation d'Ewald ont été déterminés à 4200 K, par la méthode exposée dans le chapitre 2. Il n'a pas été observé de dépendance de la taille du système sur leur valeur, aussi  $\kappa L = 7.2$  et  $k_{max} = 8$  ont été utilisés pour toutes les tailles. Le pas d'intégration des équations du mouvement est de 1.8 fs, il a été déterminé selon la méthode présentée dans le chapitre 2. Afin de rendre compte de l'importance de l'utilisation de la sommation d'Ewald complète (calcul dans l'espace réel et réciproque), nous avons représenté, sur la figure 3.1, les contributions à l'énergie potentielle par atome des différents termes d'interaction : 2-corps BMH + 3-corps SW, coulombien dans l'espace réel, coulombien dans l'espace réciproque et le 'self term' défini dans l'équation (2.14).

L'importance du terme coulombien dans l'espace réciproque décroît avec la taille du système. Sa contribution à l'énergie potentielle totale est d'un ordre de grandeur inférieure aux autres contributions pour les systèmes de 100 à 200 atomes jusqu'à devenir trois ordres de grandeur inférieure pour les systèmes de 1600 atomes. On atteint alors les ordres de grandeurs demandés à la conservation de l'énergie totale et ce terme pourrait donc être négligé. Nous l'avons conservé pour s'assurer d'une description similaire et cohérente pour toutes les

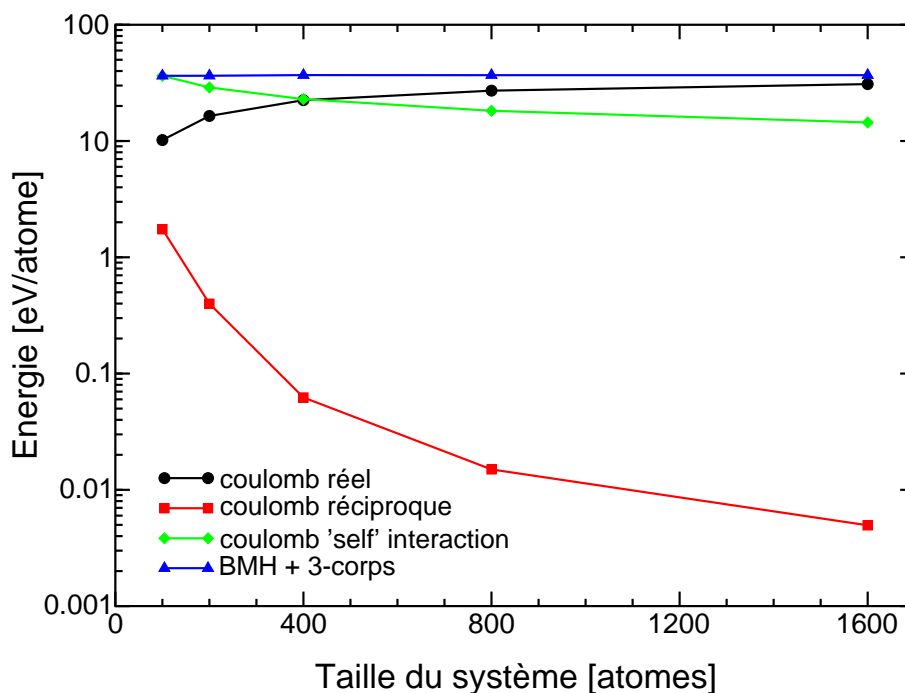


FIG. 3.1 – Contribution des différents termes d'interaction à l'énergie potentielle par atome.

tailles de système.

## 3.2 Le liquide

### 3.2.1 Dynamique des liquides

Compte tenu de l'étude structurale qui a montré des effets liés à la taille sur les systèmes de 100 atomes (voir à partir du paragraphe 3.4 ), l'étude de la dynamique du liquide a été approfondie en augmentant la statistique des systèmes de 100 et 200 atomes afin de vérifier l'existence de comportements différents entre les deux tailles de systèmes. Pour cela, 30 systèmes de 100 atomes et 30 de 200 atomes ont été utilisés. Cependant, comme aucune différence entre les systèmes de 100 et 200 atomes n'a pu être mise en évidence, nous avons choisi de ne représenter que les résultats pour les systèmes de 200 atomes.

Pour générer un système donné, les atomes sont d'abord placés aléatoirement dans la boîte de simulation. Afin de fixer la température d'un système, une distribution de Maxwell-Boltzman, correspondant à la température désirée, est imposée à l'ensemble des vitesses atomiques pendant 100000 pas. Au-delà de ce temps, le système est équilibré et conserve la température sans qu'il soit nécessaire de contrôler les vitesses atomiques. La première



étape de la modélisation d'un verre consiste à équilibrer un liquide avant de le tremper. Afin de déterminer cette température d'équilibre, le déplacement carré moyen (DCM), défini par l'équation (3.1), de chacune des espèces est alors tracé pour différentes températures dans l'ensemble microcanonique :

$$\langle R^2(t) \rangle = \langle (\mathbf{R}_I(0) - \mathbf{R}_I(t))^2 \rangle, \quad (3.1)$$

où  $\mathbf{R}_I(0)$  est la position de l'atome I à l'instant initial,  $\mathbf{R}_I(t)$  est la position de l'atome I à  $t$  et  $\langle \dots \rangle$  dénote la moyenne sur les atomes de l'espèce considérée.

Notre but est de choisir la température d'équilibre du liquide la plus basse afin de limiter la durée de la trempe. La figure 3.2 montre le déplacement carré moyen des espèces Si, O, Al et Ca à 3300 K et 5800 K pour les systèmes de 200 atomes. Le déplacement carré moyen des atomes est caractérisé par deux régimes principaux :

- le régime balistique où le DCM est proportionnel à  $t^2$  aux premiers instants
- le régime diffusif aux temps plus longs où le DCM est proportionnel à  $t$ .

Ces deux régimes existent à haute comme à basse température mais un troisième est souvent évoqué qui est d'autant plus important que la température est basse [83, 76]. Il se caractérise par un plateau sur le DCM et correspond à ce que l'on appelle *effet de cage*. Son interprétation physique est la suivante : aux temps très courts, les atomes ont un mouvement balistique et n'entrent pas en collision avec leurs plus proches voisins (évolution du DCM en  $t^2$ ). A partir d'un certain moment, les atomes rencontrent leurs plus proches voisins qui forment alors une cage et les empêchent de diffuser. A partir d'une échelle de temps suffisamment élevée, cette barrière diffusionnelle est passée et les atomes diffusent en suivant une marche aléatoire (évolution du DCM en  $t$ ).

Dans le régime balistique, le DCM des atomes est inversement proportionnel à la masse de l'espèce considérée ( $m_{Ca} > m_{Si} > m_{Al} > m_O$ ). Par la suite, dans le régime diffusif le DCM dépend de leur énergie de cohésion au réseau vitreux (nombre de liaisons qu'ils forment avec leur entourage, formateur ou modificateur de réseau, ...). Dans le régime diffusif, les atomes de silicium sont les moins mobiles, les atomes de Ca les plus mobiles et la mobilité des atomes d'oxygène se situe entre ces deux espèces. A haute température, la diffusion des atomes d'aluminium est très proche voir similaire à la diffusion des atomes d'oxygène. A plus basse température, le DCM des atomes d'aluminium se situe entre celui des atomes d'oxygène et de silicium.

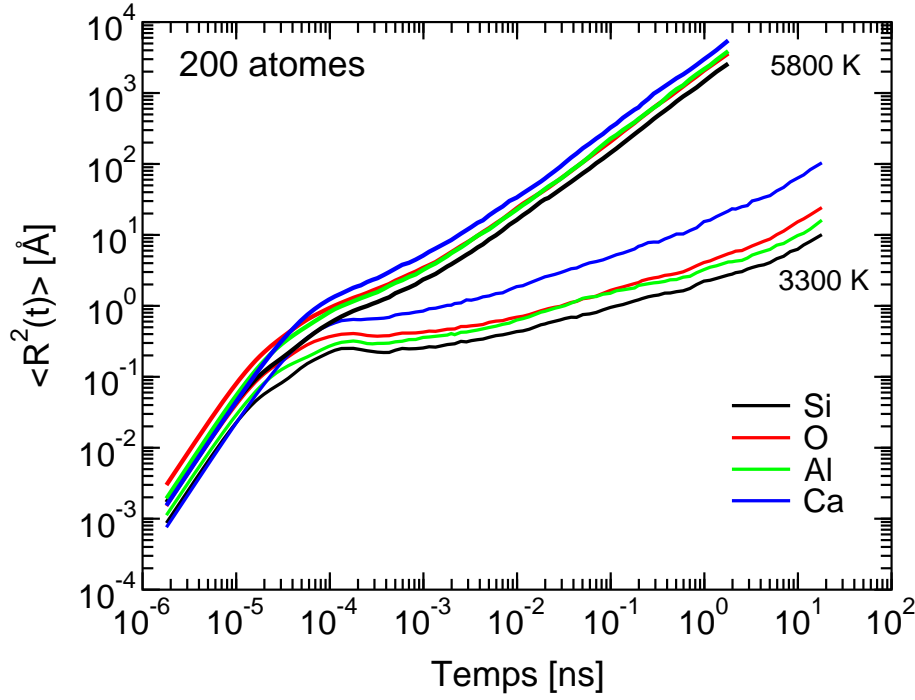


FIG. 3.2 – Déplacement carré moyen des atomes Si, O, Al et Ca à 3300 K et 5800 K.

### 3.2.2 Coefficients de diffusion

Dans le régime diffusif, les atomes suivent une marche aléatoire et la loi d'Einstein (Eq. 3.2) peut alors être appliquée afin de déterminer les coefficients de diffusion  $D$  des différentes espèces à partir de leurs DCM respectifs :

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle r^2(t) \rangle}{6t} . \quad (3.2)$$

Les coefficients de diffusion de Si, O, Al et Ca des systèmes de 200 atomes sont représentés sur la figure 3.3 en fonction de l'inverse de la température. Les atomes qui diffusent le plus sont les atomes de Ca, suivis de O, Al et Si. A haute température, les atomes d'aluminium diffusent comme les atomes d'oxygène. Ce comportement a déjà été observé par A. Winkler [165] dans l'étude d'un liquide d'aluminosilicate par DM classique avec des potentiels d'interaction de type Van Beest, Kramer et Van Santen (BKS) [10]. A partir de la figure 3.3, les énergies d'activation d'auto-diffusion des différentes espèces Si, O, Al et Ca ont été extraites par un ajustement linéaire des courbes pour  $10^4/T \leq 2.3 \text{ K}^{-1}$ . Comme dans cette région,  $\log D$  n'est pas parfaitement linéaire, leurs valeurs sont alors légèrement surestimées. Elles sont respectivement de 6.4 eV, 5.9 eV, 6.5 eV et 5.3 eV. Ces énergies d'activation sont difficilement

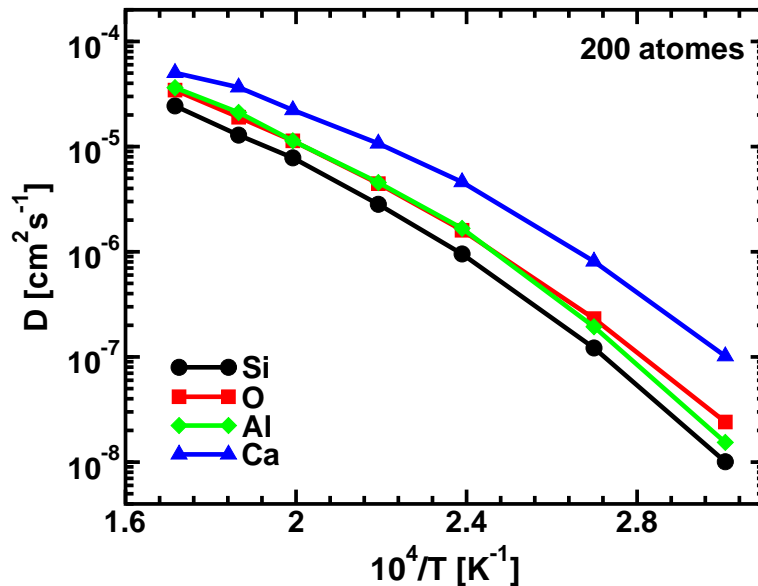


FIG. 3.3 – Coefficients de diffusion des espèces Si, O, Al et Ca pour les systèmes de 200 atomes.

comparables à des résultats expérimentaux car il n'est pas possible expérimentalement de différencier les éléments sauf dans le cas de traceurs [134].

On peut aussi noter que l'étude de la diffusion par DM est fortement dépendante des potentiels utilisés. Les potentiels de type BKS semblent plus adaptés à ce type d'étude puisqu'une meilleure diffusion des éléments est obtenue, notamment dans la silice pure [75]. La principale différence entre les potentiels de type BKS et les nôtres (BMH) provient de la charge des atomes. Dans la description avec des potentiels de type BKS, les atomes ont une charge partielle. Les puits de potentiels associés aux interactions atomiques sont moins profonds que ceux des potentiels BMH dans lesquels les atomes ont des charges entières. Avec les potentiels de type BMH, les atomes ont donc des positions d'équilibre plus stables. Un écart d'un ordre de grandeur avec les potentiels à charge entière est classiquement observé.

Bien que nous n'ayons pas mis en évidence des effets liés à la taille dans l'étude de la diffusion des éléments, il est à noter que des effets de taille sur la dynamique sont observables dans d'autres liquides surfondus modèles ou dans la silice pure [38, 87, 74]. Pour ces liquides, il est observé que les atomes sont beaucoup moins mobiles dans le cas de systèmes comportant une centaine d'atomes que de systèmes en comportant plus d'un millier.

L'étude de la structure des liquides n'a pas montré d'effet très prononcé lié à la taille des systèmes, les résultats de cette étude sont toutefois présentés afin de rendre compte de

l'organisation du liquide.

### 3.2.3 Structure des liquides

Les fonctions de distribution radiales (FDR) sont évaluées grâce à l'équation (3.3) où  $N_\alpha$  et  $N_\beta$  correspondent aux nombres d'atomes de type  $\alpha$  et  $\beta$ , et  $V$  est le volume [66] de la boîte de simulation :

$$g_{\alpha\beta}(R) = \frac{V}{4\pi R^2 N_\alpha N_\beta} \sum_{I \in \{\alpha\}} \sum_{J \in \{\beta\}} \delta(R - R_{IJ}) \quad (3.3)$$

Ces fonctions correspondent à la densité de répartition des atomes de type  $\beta$  autour des atomes de type  $\alpha$ . Les FDRs ont été calculées pour les paires Si-Si, Si-O, Si-Al, Si-Ca, O-O, O-Al, O-Ca, Al-Al, Al-Ca et Ca-Ca de chacun des systèmes et moyennées pour les différents échantillons simulés pour chaque taille. La figure 3.4 présente les FDRs des différents couples

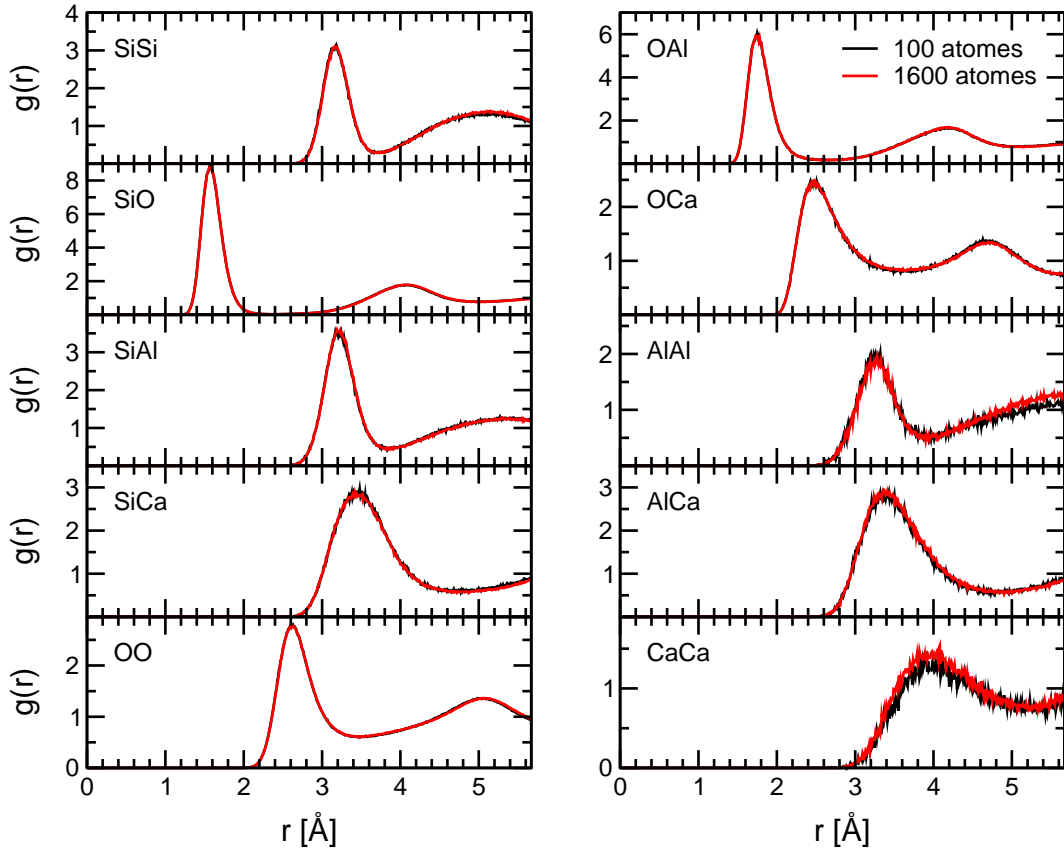


FIG. 3.4 – Fonctions de distribution radiales à 4200 K pour les systèmes de 100 et 1600 atomes.

atomiques des systèmes de 100 et 1600 atomes. Les données sont moyennées à partir de

1000 configurations issues de 1000 pas de simulation. Le maximum du premier pic des FDRs correspond à la distance interatomique la plus probable du couple considéré. Aucun effet de taille n'est observable sur les distances interatomiques du système CAS à 4200 K, lesquelles sont reportées dans le tableau 3.3. Ces distances seront discutées à 300 K dans le chapitre 3.4.1. Le deuxième maximum des FDRs correspond à la distance entre seconds voisins. On peut noter que les FDRs Al-Al et Ca-Ca des systèmes de 100 atomes ne présentent pas de deuxième maximum en raison de la faible largeur de boîte de simulation (11.32 Å). Un léger effet de la périodicité est alors observable sur ces FDRs qui ne se superposent pas totalement pour les liquides de 100 et 1600 atomes.

| Paire | Distance inter-atomique (Å) | Paire | Distance inter-atomique (Å) |
|-------|-----------------------------|-------|-----------------------------|
| Si-Si | 3.16                        | O-Al  | 1.75                        |
| Si-O  | 1.57                        | O-Ca  | 2.47                        |
| Si-Al | 3.21                        | Al-Al | 3.24                        |
| Si-Ca | 3.44                        | Al-Ca | 3.37                        |
| O-O   | 2.61                        | Ca-Ca | 3.94                        |

TAB. 3.3 – Distances interatomiques obtenues à partir des FDRs du système CAS de 1600 atomes à 4200 K. L'erreur associée à leur détermination est estimée à moins de 0.01 Å.

Pour déterminer les distributions angulaires au sein des systèmes, les rayons de coupure ont été définis à partir du premier minimum après le premier pic des FDRs Si-O et Al-O. Les distributions angulaires SiOSi, SiOAl, OSiO, OAIO et AIOAl sont les plus pertinentes et elles sont représentées sur la figure 3.5 pour les systèmes de 100 et 1600 atomes, les autres tailles présentant des distributions identiques à celles des systèmes de 1600 atomes.

Le seul effet lié à la taille des systèmes est visible sur les distributions angulaires AIOAl où on observe un très léger décalage du maximum de la distribution des systèmes de 100 atomes vers de plus grandes valeurs. Ces maxima sont respectivement de 121° et 127° pour les systèmes de 100 et 1600 atomes. Cet effet est probablement dû à la périodicité des systèmes et il est à relier à l'effet observé sur la FDRs Al-Al de la figure 3.4. Les distributions angulaires OSiO et OAIO ont une forme quasiment symétrique centrée respectivement sur 108° et 106°. La valeur de ces angles est caractéristique d'un environnement tétra-coordonné des atomes de silicium et d'aluminium, ce qui est confirmé par le calcul du nombre d'atomes d'oxygène

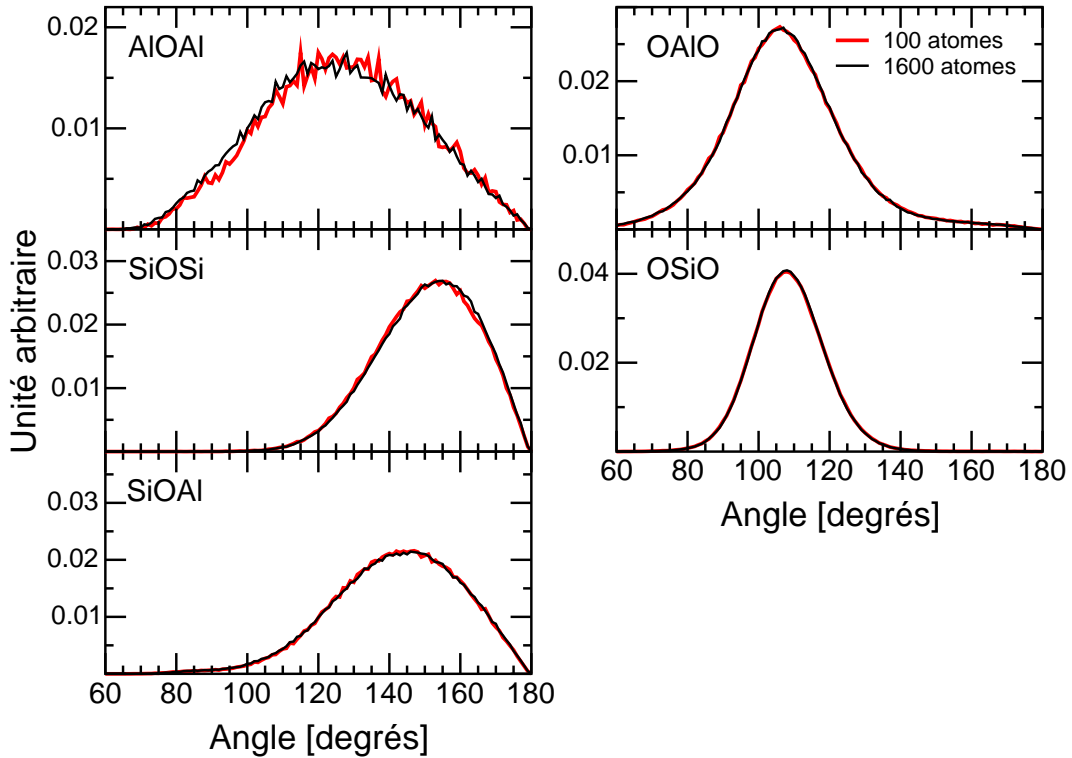


FIG. 3.5 – Distributions angulaires à 4200 K des systèmes de 100 et 1600 atomes

voisins des atomes de silicium et d'aluminium (tableau 3.5). Ce résultat montre que les atomes d'aluminium peuvent se substituer aux atomes de silicium dans le réseau vitreux. Cette substitution est observée dans la plupart des verres aluminosilicatés à forte teneur en silice [95, 119, 120, 167]. Les distributions des angles SiOSi et SiOAl sont maximales à  $155^\circ$  et  $145^\circ$  respectivement et elles présentent un étirement vers les faibles valeurs. La forme de ces distributions est très différente de celles calculées par Benoit *et al.* dans l'étude du liquide de même composition par la méthode de dynamique moléculaire *ab initio* [12]. Dans le liquide décrit en *ab initio*, un épaulement assez marqué est observable autour de  $90\text{-}100^\circ$  et il est dû à la présence d'anneaux de taille 2 [12]. Nous n'avons pas calculé la distribution des anneaux dans le liquide mais on peut supposer qu'il en existe en très faible quantité dans nos simulations. A 300 K, nous n'avons pas dénombré d'anneaux de cette taille dans nos simulations (cf. paragraphe 3.4.5).

L'environnement local des atomes d'oxygène pour les systèmes de 100 et 1600 atomes est présenté dans le tableau 3.4. Les écarts entre les deux tailles de système sont faibles ( $\sim 0.1\%$ ) et ne permettent pas de conclure à un effet de taille. Dans le liquide, nous pouvons noter qu'un excès d'ONP est observable et que leur nombre est de  $\sim 1.50\%$  supérieur à la valeur

| Type d'oxygène | 100 atomes | 1600 atomes |
|----------------|------------|-------------|
|                | %          | %           |
| ONP            | 11.09      | 11.15       |
| OP             | 86.49      | 86.32       |
| O3             | 2.41       | 2.53        |

TAB. 3.4 – Pourcentages d'atomes d'oxygène pontants (OP) , non pontants (ONP) et tri-coordonnés (O3) pour les systèmes de 100 et 1600 atomes à 4200 K.

théorique qui est de 9.52 % d'ONPs parmi les atomes d'oxygène. Ce point sera développé dans le paragraphe 3.4.4 de ce chapitre où nous discuterons aussi de la présence d'O3 [52, 141, 12]. Le calcul de la coordinence des atomes de calcium n'a pas montré de différence entre les systèmes de 100 et 1600 atomes. Le calcium, qui a un ordre local moins fort que les atomes formateurs de réseau (Si et Al), a une distribution du nombre d'atomes voisins qui se situe entre 4 et 13 atomes d'oxygène voisins. Le maximum de la distribution des atomes voisins se situe autour 7 et 8. Ce résultat est supérieur à ce qui est calculé dans le cas d'un liquide décrit par la DM *ab initio* [12] où la distribution du nombre d'atomes voisins des atomes de calcium est centré sur 6.

| Coordinence | Al         |             | Si         |             |
|-------------|------------|-------------|------------|-------------|
|             | 100 atomes | 1600 atomes | 100 atomes | 1600 atomes |
|             | %          | %           | %          | %           |
| 2           | 0.01       | 0.00        | 0.00       | 0.00        |
| 3           | 5.45       | 5.24        | 0.93       | 0.91        |
| 4           | 82.50      | 82.73       | 98.23      | 98.19       |
| 5           | 11.67      | 11.60       | 0.84       | 0.89        |
| 6           | 0.37       | 0.41        | 0.00       | 0.00        |

TAB. 3.5 – Pourcentage des atomes de silicium et d'aluminium en coordinence 2, 3, 4, 5 et 6 pour les systèmes de 100 et 1600 atomes à 4200 K.

### 3.3 Trempe des systèmes

Après avoir équilibré les liquides à 4200 K pendant 1.8 ns, ceux-ci sont ensuite trempés linéairement jusqu'à 300 K en ajustant la vitesse des atomes à chaque pas de temps grâce à l'algorithme suivant :

$$\mathbf{v}_I(t + \delta t) = \alpha \mathbf{v}_I(t) \quad (3.4)$$

où

$$\alpha = \sqrt{\frac{T(0) - N_t \delta t V_{\text{trempe}}}{T(t)}} \quad (3.5)$$

$\mathbf{v}_I$  étant la vitesse de l'atome I,  $N_t$  le nombre de pas,  $\delta t$  le pas d'intégration,  $T(0)$  et  $T(t)$  respectivement les températures au temps initial et au temps t et  $V_{\text{trempe}}$  la vitesse de trempe.

Une étude sur les effets liés à la vitesse de trempe a été réalisée avec un système de 800 atomes pour des vitesses de trempe allant de  $10^{12}$  K.s<sup>-1</sup> à  $10^{15}$  K.s<sup>-1</sup>. Cette étude n'a pas montré d'influence sur les propriétés structurales pour des trempes inférieures à  $10^{14}$  K.s<sup>-1</sup>. Sur la figure 3.6, nous avons représenté la proportion d'atomes d'oxygène pontants, non pontants et tricoordonnés en fonction de la vitesse de trempe. On peut ainsi voir que les variations de ces quantités (étudiées plus loin dans le chapitre 3.4.4) sont faibles et ne montrent pas de tendance particulière. Les courbes noires correspondent à un système de 800 atomes. Afin de vérifier que les variations observées étaient statistiques, nous avons trempé un autre système de 800 atomes à  $3 \times 10^{12}$  K.s<sup>-1</sup> et  $10^{+13}$  K.s<sup>-1</sup> (points rouges sur la figure 3.6). La vitesse de trempe choisie pour générer les structures vitreuses est de  $10^{13}$  K.s<sup>-1</sup>, ce qui permet de réaliser des trempes sur les systèmes de 1600 atomes avec des temps de calcul raisonnables.

### 3.4 Analyse structurale des verres à 300 K

Après avoir trempé les systèmes de 100 à 1600 atomes jusqu'à une température de 300 K, ceux-ci évoluent ensuite librement pendant 150 ps avant d'être analysés. L'analyse des structures est alors réalisée à partir de 1000 configurations successives produites au cours de 1000 pas supplémentaires. Ce grand nombre de configurations permet d'avoir une bonne statistique sur les résultats.



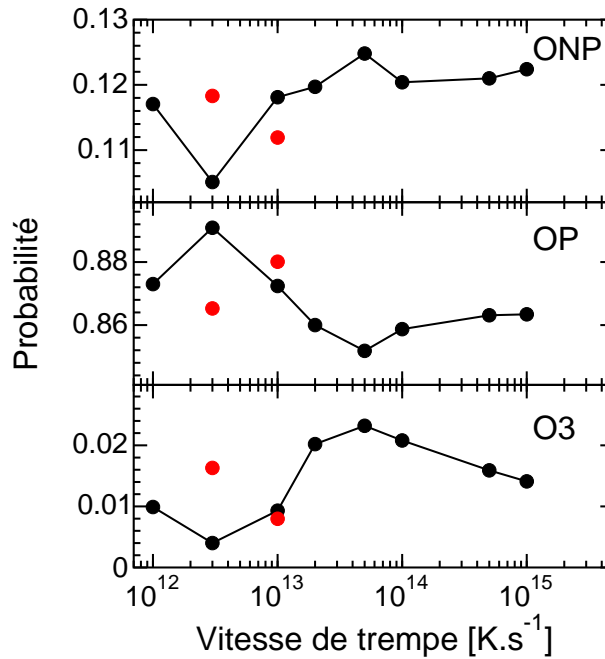


FIG. 3.6 – Concentration des atomes d’oxygène non pontants (en haut), d’oxygène pontants (au centre) et d’oxygène tricoordonnés (en bas) à 300 K en fonction de la vitesse de trempe d’un système de 800 atomes (courbes noires). Les points rouges correspondent à un autre système de 800 atomes.

### 3.4.1 Fonctions de distribution radiale

La figure 3.7 montre les FDRs Si-O, Al-O et Ca-O des systèmes de 100 à 1600 atomes. Le premier maximum des FDRs correspond à la longueur de la liaison interatomique la plus probable. Excepté pour les systèmes de 100 atomes, la position des maxima des FDRs Si-O et Al-O est respectivement de 1.60 Å et 1.77 Å et ce résultat est en accord avec les résultats expérimentaux de Petkov *et al.* obtenus par la méthode de diffraction des rayons X sur des verres CAS de compositions proches [119, 120]. Ces résultats attribuent des longueurs comprises entre 1.60 Å et 1.63 Å pour Si-O, et entre 1.75 Å et 1.77 Å pour Al-O [104]. Les atomes de calcium ont un environnement local complexe et moins bien défini. Aussi, le premier maxima de la FDR Ca-O est plus difficile à déterminer et nous l’avons évalué à 2.50 Å.

Les graphiques du bas de la figure 3.7 montrent des agrandissements des premiers maxima des FDRs Si-O (b), Al-O (c) et Ca-O (d). Dans ces agrandissements, on peut remarquer que les FDRs Si-O et Al-O des systèmes de 100 atomes sont différentes de celles des systèmes

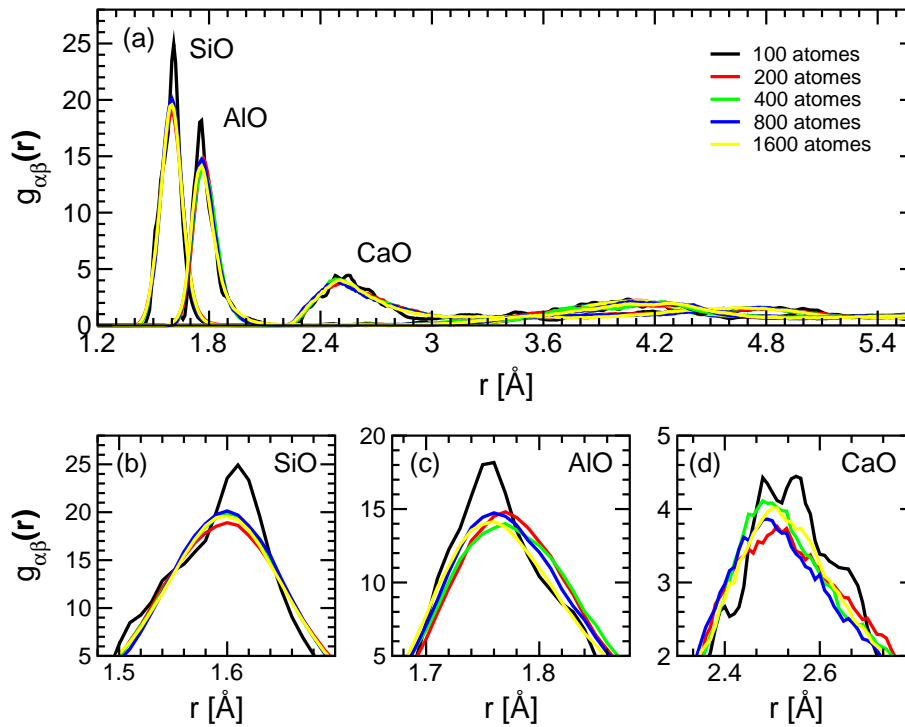


FIG. 3.7 – Fonctions de distribution radiales Si-O, Al-O et Ca-O des systèmes CAS de 100 atomes et 1600 atomes (graphe (a)). Agrandissement du premier pic des FDRs Si-O (b), Al-O (c) et Ca-O (d).

plus grands. Les premiers pics sont plus élevés et plus fins, ce qui caractérise un ordre local plus fort. L'agrandissement du premier maximum de la FDR Ca-O montre la présence d'un double pic qui n'est pas dû à la faible statistique mais à des corrélations existantes dans tous les systèmes de 100 atomes.

La figure 3.8 montre les FDR Si-Ca, Al-Ca, Al-Al et Ca-Ca des systèmes de 100 et 1600 atomes. Ces FDRs sont assez bruitées en raison du faible nombre d'atomes d'aluminium et de calcium et la détermination des distances interatomiques est par conséquent assez difficile, particulièrement pour Ca-Ca. Pour les systèmes de 100 atomes, les FDRs montrent de nombreux pics qui ne sont pas présents pour les systèmes de plus grande taille. Les FDRs des systèmes de 100 atomes suivent toutefois la forme globale des FDRs des systèmes de 1600 atomes.

Le premier pic des FDRs Si-Ca et Al-Ca du système de 1600 atomes est dédoublé en deux sous-pics qui correspondent à l'existence de deux types de distances interatomiques. Dans le cas de Si-Ca, ces distances interatomiques sont de 3.37 Å et 3.57 Å et, pour Al-Ca, le double

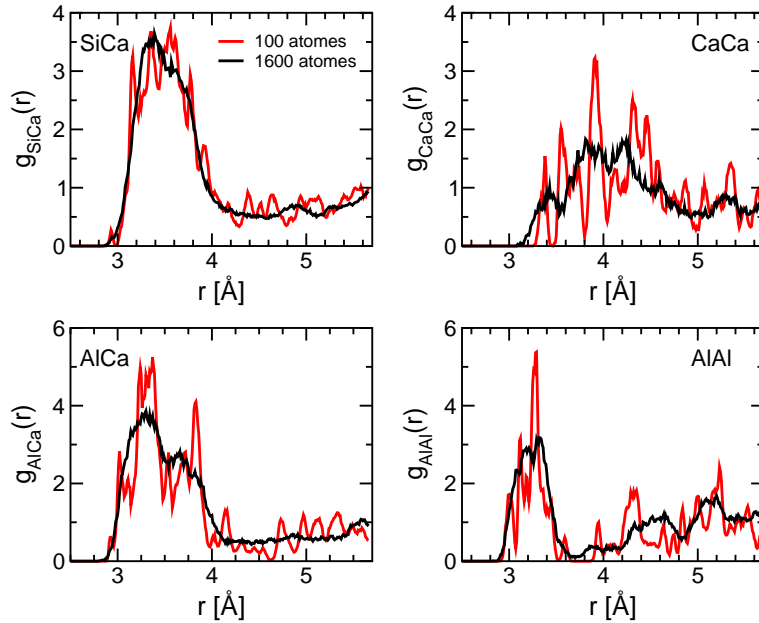


FIG. 3.8 – Fonctions de distributions radiales Si-Ca, Ca-Ca, Al-Ca et Al-Al des systèmes de 100 et 1600 atomes.

pic est plus marqué et les distances atomiques correspondantes sont égales à 3.37 Å et 3.57 Å. Ces doubles pics sont dûs à la présence d'oxygène non pontants (ONP) sur les groupements  $\text{SiO}_4$  ou  $\text{AlO}_4$ , c'est-à-dire des atomes d'oxygène qui n'ont qu'un formateur de réseau premier voisin (Si ou Al).

Les figures 3.9(a), 3.9(b) et 3.9(c) présentent l'analyse détaillée des FDRs Si-O, Ca-O et Si-Ca pour le système de 1600 atomes. Ainsi, la figure 3.9(a) montre le premier pic de la FDR Si-O pour différents environnements  $Q_x$  de Si. Un environnement  $Q_x$  est défini comme un formateur de réseau tétracoordonné entouré par  $x$  atomes d'oxygène pontants (OP) et donc  $4-x$  atomes d'oxygène non pontants. Nous voyons clairement que plus le nombre d'ONP est élevé ( $x$  diminue) et plus la distance SiO est courte (de 1.60 Å à 1.52 Å). La figure 3.9(b) montre les FDRs Ca-O obtenues en différenciant les OP des ONP. Les distances Ca-O sont plus courtes lorsque les atomes d'oxygène sont non pontants. En différenciant les Si suivant leur environnement  $Q_x$  sur la FDR Si-Ca, on peut alors conclure que l'épaule à plus faible distance observé sur la FDR Si-Ca est dû aux ONP puisque la séparation entre le double pic est de plus en plus marquée lorsque le nombre d'ONP augmente. Le second épaulement est attribué aux atomes d'oxygène pontants.

Le tableau 3.6 présente les distances interatomiques du systèmes CAS obtenues à partir

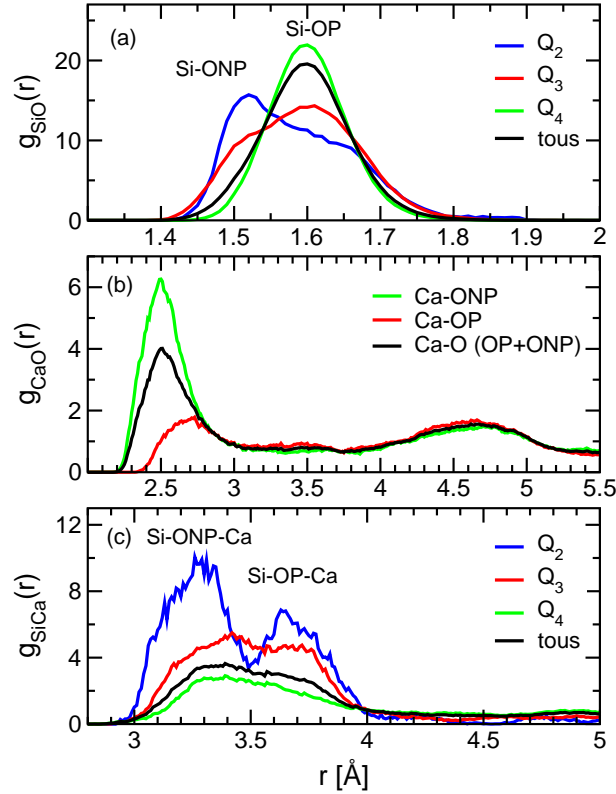


FIG. 3.9 – Détail des fonctions de distributions radiales Si-O (a), Ca-O (b) et Si-Ca (c) pour le système de 1600 atomes.

de l'analyse des FDRs du système de 1600 atomes. Elles sont comparées à des mesures expérimentales issues de la littérature. L'erreur associée à leur détermination est de  $5 \times 10^{-3}$  Å pour les distances Si-O et Al-O, et entre  $10^{-3}$  et  $5 \times 10^{-2}$  Å pour les autres. Les distances SiCa et AlCa ont été estimées à partir de la position du premier sous-pic du premier pic des FDRs Si-Ca et Al-Ca, respectivement.

### 3.4.2 Distributions angulaires et triplets

Pour déterminer les distributions angulaires au sein des systèmes, les rayons de coupure ont été définis à partir du premier minimum après le premier pic des FDRs Si-O et Al-O. Les distributions angulaires SiOSi, SiOAl, OSiO, OAIO et AIOAl sont les plus pertinentes et elles sont représentées sur la figure 3.10 pour les systèmes de 100 et 1600 atomes, les autres tailles présentant des distributions identiques à celles des systèmes de 1600 atomes. Comme pour les FDRs, les distributions angulaires des systèmes de 100 atomes reproduisent les caractéristiques principales des distributions angulaires du système de 1600 atomes. Ce-

| Paire | Distance inter-atomique (Å) | Références expérimentales (Å)          |
|-------|-----------------------------|--|
| Si-Si | 3.18                        | 3.09 [71]                              |
| Si-O  | 1.60                        | 1.63 [119], 1.60 [120]                 |
| Si-Al | 3.24                        |  |
| Si-Ca | 3.50                        |  |
| O-O   | 2.59                        | 2.65 [71]                              |
| O-Al  | 1.76                        | 1.77 [119], 1.75 [120, 104], 1.74 [21] |
| O-Ca  | 2.50                        | 2.32 [120], 2.40 [27]                  |
| Al-Al | 3.25                        |  |
| Al-Ca | 3.50                        |  |
| Ca-Ca | -                           |  |

TAB. 3.6 – Distances interatomiques obtenues à partir des FDRs du système CAS de 1600 atomes à 300 K.

pendant, elles présentent de nombreux petits pics qui mettent en évidence un ordre local plus marqué. Particulièrement pour l'angle SiOSi, nous avons vérifié que ces pics ne sont pas liés à un effet de la statistique mais bien à des corrélations structurales car on les retrouve aux mêmes endroits dans tous les échantillons de 100 atomes. Dans le cas du système de 1600 atomes, les distributions angulaires OSiO et OAIO ont une forme assez symétrique et elles sont centrées respectivement sur  $107^\circ$  et  $108^\circ$ , ces angles correspondant aux angles intra-tétraédriques des tétraèdres  $\text{SiO}_4$  et  $\text{AlO}_4$ . Ces résultats sont en accord avec ce qui est mesuré expérimentalement dans les silicates [118]. Les angles SiOSi et SiOAl correspondent aux angles inter-tétraédriques, leurs distributions sont respectivement maximales à  $157^\circ$  et  $148^\circ$  et elles présentent une forme asymétrique étirée vers les petits angles. Les angles SiOSi sont plus ouverts que les angles SiOAl, ce qui est en accord avec les résultats de calculs statiques *ab initio* de Xiao et Lasaga [169, 170] qui ont montré que l'angle SiOSi du groupement  $\text{H}_6\text{Si}_2\text{O}$  est plus ouvert que l'angle SiOAl du groupement  $\text{H}_6\text{SiAlO}$ . Les angles AlOAl s'étalent de  $90^\circ$  à  $180^\circ$  et leur distribution ne présente pas de forme particulière comme dans le cas des angles SiOSi et SiOAl en raison du faible nombre de triplets AlOAl.

Le faible nombre de triplets AlOAl témoigne de la difficulté à former ces entités dû au principe d'exclusion de Loewenstein [106, 141] que nous avons déjà évoqué dans le chapitre 1.

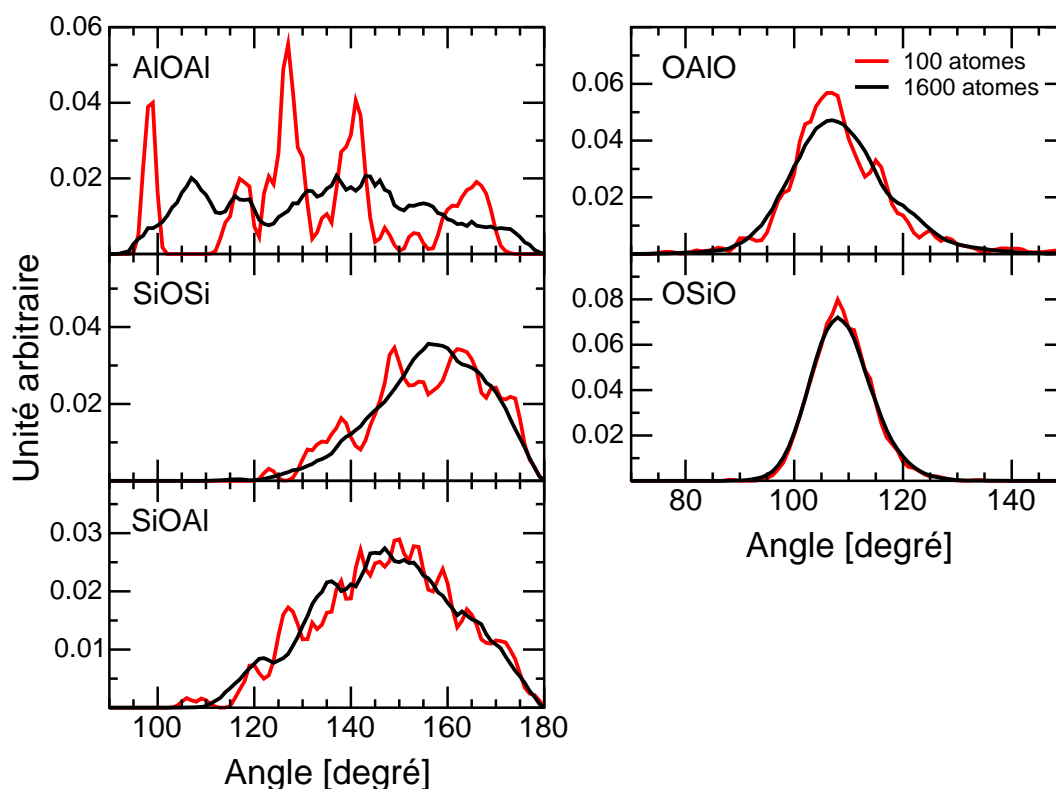


FIG. 3.10 – Distributions angulaires AIOAl, SiOSi, SiOAl, OAIO et OSiO des systèmes de 100 et 1600 atomes

Ce principe stipule que la formation de liens AIOAl est défavorable dans les verres silicatés et donc qu'il existe un principe d'exclusion des atomes d'aluminium, c'est-à-dire qu'aucun AIOAl ne doit exister dans les structures. Ce principe n'est pas totalement respecté dans les verres où l'on trouve des entités AIOAl, c'est-à-dire dans les verres aluminosilicatés où l'exclusion des atomes d'aluminium dépend notamment du type de modificateurs de réseau présent dans le verre [153]. Delaye *et al.* ont montré en particulier que l'exclusion est plus importante dans les verres qui contiennent des atomes de sodium que dans les verres qui contiennent des atomes de calcium [30]. Afin de quantifier le principe de Løwenstein dans notre système CAS, nous avons calculé le nombre de triplets AIOAl dans le cas où leur formation serait aléatoire, c'est-à-dire entièrement régie par la statistique de population des liaisons Si-O et Al-O. Si l'on considère le réseau du verre de 1600 atomes, formé de liaisons Si-O et Al-O reliées par les atomes d'oxygène pontants, on peut calculer le nombre de triplets SiOSi, SiOAl et AIOAl dans le cas où on aurait aléatoirement distribué les atomes d'aluminium et de silicium sur les sites tétraédriques, en respectant la stoechiométrie.

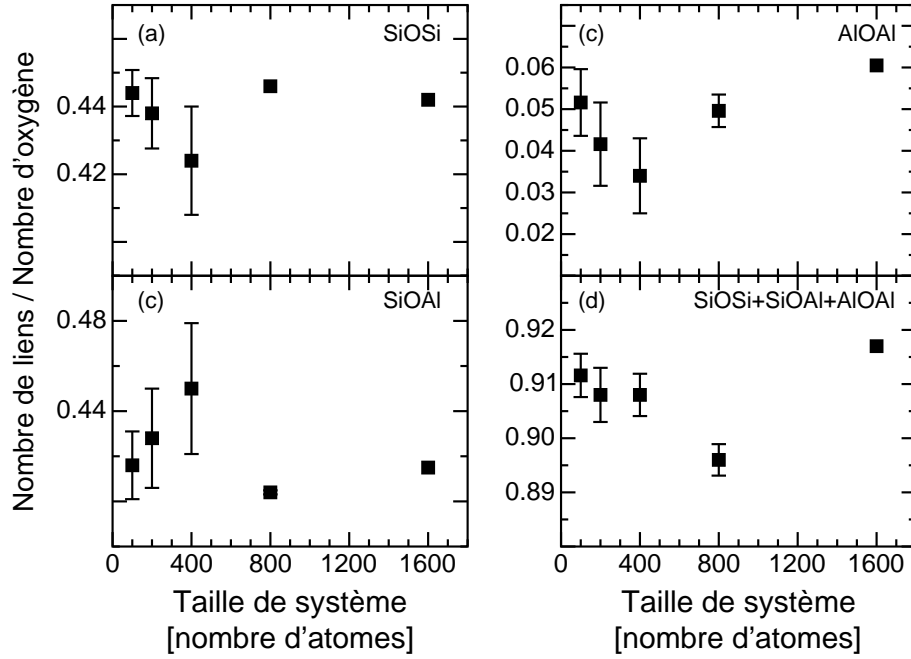


FIG. 3.11 – Nombre de triplets SiOSi, SiOAl, AlOAl et SiOSi+SiOAl+AlOAl en fonction de la taille du système.

Si  $N_O$  est le nombre d'atomes d'oxygène pontants,  $N_{SiO}$  et  $N_{AlO}$  respectivement le nombre de liaisons Si-O et de liaisons Al-O, la probabilité d'avoir un triplet AlOAl à partir d'un oxygène pontant, dans le cas d'une distribution aléatoire, est donnée par :

$$\frac{C_{N_{AlO}}^2}{C_{N_{SiO}+N_{AlO}}^2} \quad (3.6)$$

où la notation  $C_n^p$  correspond à une combinaison en notation standard et  $C_n^p = \frac{n!}{p!(n-p)!} \cdot C_{N_{AlO}}^2$  correspond au nombre de combinaisons pour obtenir deux liens Al-O parmi les  $N_{AlO}$  liens Al-O et  $C_{N_{SiO}+N_{AlO}}^2$  correspond au nombre de combinaisons pour obtenir deux liens Al-O ou Si-O parmi l'ensemble des liaisons Si-O et Al-O. Le nombre de triplets AlOAl du système de 1600 atomes dans le cas d'une répartition aléatoire des différents Si-O et Al-O est donné par :

$$N_{AlAl} = N_O \frac{N_{AlO} \times (N_{AlO} - 1)}{(N_{SiO} + N_{AlO}) \times (N_{SiO} + N_{AlO} - 1)} \quad (3.7)$$

où  $N_{AlAl}$  est le nombre de lien AlOAl.

Le nombre de liens AlOAl du système de 1600 atomes, estimé à partir de l'équation (3.7), est de 62. Dans le système modélisé nous en dénombrons 39, ce qui indique que la formation des triplets AlOAl est moins fréquente que ne le prévoit la statistique. Le principe

d'exclusion de Loewenstein se vérifie au sein de nos verres CAS dans la mesure où la formation des groupements AlOAl est défavorisée : l'exclusion n'est pas absolue.

| Lien  | Distribution aléatoire | Notre système |
|-------|------------------------|---------------|
| SiOSi | 467                    | 444           |
| SiOAl | 342                    | 388           |
| AlOAl | 62                     | 39            |

FIG. 3.12 – Nombre de liens SiOSi, SiOAl et AlOAl estimé à partir d'une distribution aléatoire des liaisons Si-O et Al-O sur le réseau vitreux du système de 1600 atomes, et tel qu'il est dans notre système.

La figure 3.11 représente le nombre de triplets SiOSi, SiOAl, AlOAl et la somme des triplets SiOSi + SiOAl + AlOAl divisés par le nombre d'atomes d'oxygène en fonction de la taille des systèmes. Les variations du nombre de triplets en fonction de la taille du système n'excèdent pas 1 % et restent inférieures aux barres d'erreur associées, ce qui montre que la connectivité du réseau ne varie pas notablement en fonction de la taille du système. L'effet de la taille n'est donc pas visible sur cette quantité mais seulement sur les distributions angulaires associées.

### 3.4.3 Coordinences

Les coordinences des atomes de silicium et d'aluminium ont été déterminées avec les mêmes rayons de coupure que ceux utilisés dans le paragraphe 3.4.2. Leur ordre local est très bien défini puisque ces deux espèces sont toujours tétra-coordonnées en oxygène, et ce, quelque soit la taille du système. L'ordre local de Ca est moins bien défini car la FDR Ca-O ne présente pas de minimum net après le premier pic, ce qui rend difficile la détermination de sa coordinence. Aussi, nous avons choisi de représenter la distribution du nombre d'atomes d'oxygène voisins de Ca. Pour chaque échantillon, dix rayons de coupures sont définis dans le creux qui suit le premier pic de la FDR Ca-O. Les distributions du nombre d'oxygène voisins correspondantes sont alors calculées et moyennées entre elles. La figure 3.13 donne un exemple de la façon de déterminer la distribution du nombre d'atome d'oxygène voisins à partir de cinq rayons de coupures.



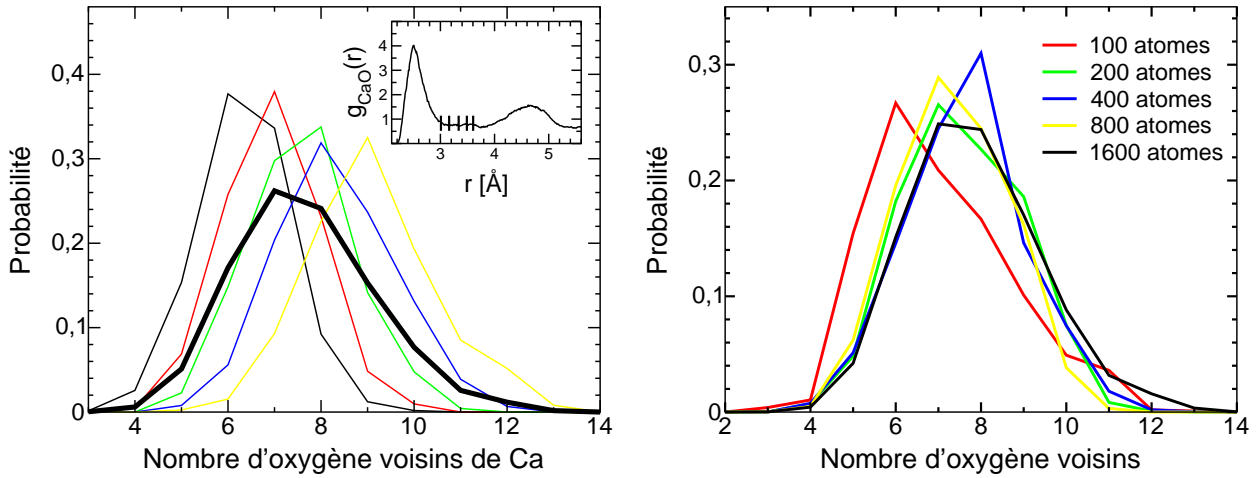


FIG. 3.13 – Détermination de la distribution moyenne des atomes d’oxygène voisins du calcium (à gauche). Distribution moyenne des atomes d’oxygène voisins du calcium en fonction de la taille du système (à droite).

La distribution moyenne du nombre d’atomes d’oxygène voisins des atomes de calcium est représentée sur la figure 3.13 pour les différents systèmes. Nous pouvons tout d’abord remarquer la multitude d’environnements locaux du calcium pour lequel le nombre d’oxygène voisins varie de 4 à 12. Le maximum des distributions se situe autour de 7 et 8, excepté pour les systèmes de 100 atomes. Pour ces systèmes, la distribution moyenne est maximum pour 6 atomes d’oxygène voisins.

La coordinence de Ca a été estimée à 7 oxygènes voisins par spectroscopie d’absorption des rayons X [27], à 5.2 par diffraction des rayons X [120] et à 6 dans le liquide de verre CAS de même composition que la nôtre en DM Car-Parrinello [12]. Notre modèle surestime la coordinence du calcium, cette surestimation étant toutefois compensée par l’effet de taille observé pour les systèmes de 100 atomes.

### 3.4.4 Environnement local des atomes d’oxygène

Le dénombrement des atomes d’oxygène pontants et non pontants au sein des structures est effectué en utilisant les mêmes rayons de coupures que ceux utilisés pour le calcul des distributions angulaires ou de la coordinence de Si et Al.

Le nombre d’ONP “théorique” au sein des structures s’estime à partir d’une simple considération stoechiométrique. Un atome de calcium uniquement modificateur de réseau

peut créer deux ONPs. Par contre, si le système CAS est uniquement composé de tétraèdres  $\text{SiO}_4$  et  $\text{AlO}_4$  et que les atomes de calcium jouent pleinement le rôle de compensateur de charge vis-à-vis de l'entité  $\text{AlO}_4^-$ , le nombre d'ONP est donné par :

$$N_{\text{ONP}} = 2 \times N_{\text{Ca}} - N_{\text{Al}} \quad (3.8)$$

où  $N_{\text{ONP}}$  est le nombre d'ONP,  $N_{\text{Ca}}$  le nombre d'atomes de calcium et  $N_{\text{Al}}$  le nombre d'atomes d'aluminium.

Dans le cas de notre composition de verre CAS, l'estimation de la proportion d'ONP, via l'équation (3.8), est de 9.5 % du nombre total d'atomes d'oxygène. Or quelque soit la taille du système modélisé, un excès d'ONP est toujours observé. La figure 3.14 représente en effet le pourcentage d'ONP en fonction de la taille du système qui se situe entre 10.7 % et 11.8 %. Ces résultats sont compatibles avec des résultats de résonance magnétique nucléaire (RMN) de  $^{17}\text{O}$  sur des verres d'aluminosilicate de calcium et de sodium où un excès de 4 % d'ONP est observé [142, 143]. Un léger effet de taille est observable sur la quantité d'ONP car il apparaît un plus grand nombre d'ONP dans les grands systèmes. Il est aussi intéressant de noter que la majorité des ONPs est localisée sur les atomes de silicium : seulement  $4.8 \pm 3.1$  % des ONPs sont localisés sur les atomes d'aluminium. Ce résultat est en accord avec les résultats de diffraction des rayons X de Petkov *et al.* qui montrent que les ONPs se situent exclusivement sur les atomes de silicium dans les verres CAS [119].

Il a été proposé que l'excès d'ONP observé pourrait être compensé par la présence d'atomes d'oxygène tricoordonnés (O3), c'est-à-dire des atomes d'oxygène avec trois formateurs de réseau premiers voisins (Si ou Al) [142, 143]. Si l'on considère qu'un O3 peut stabiliser une entité  $\text{AlO}_3^-$  et donc "libérer" la moitié de la charge du cation  $\text{Ca}^{+2}$  :

- $N_{\text{Al}} - N_{\text{O3}}$  tétraèdres aluminés sont compensés par les atomes de calcium
- $N_{\text{Ca}} - \frac{N_{\text{Al}} - N_{\text{O3}}}{2}$  atomes de calcium sont disponibles pour créer des ONPs.

Si l'on considère qu'un atome de calcium permet la création de deux ONPs, le nombre d'ONP est alors donné par :

$$N_{\text{ONP}} = 2N_{\text{Ca}} - N_{\text{O3}} - N_{\text{Al}}. \quad (3.9)$$

A partir du système de 1600 atomes, nous estimons à 114 le nombre d'ONP par ce raisonnement. Cette estimation n'est pas très éloignée du nombre d'ONP (119) présents dans

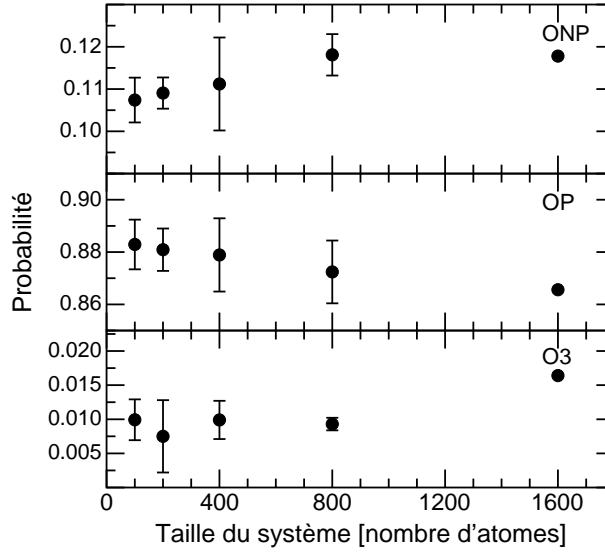


FIG. 3.14 – Concentration des atomes d’oxygène non pontants (en haut), d’oxygène pontants (au centre) et d’oxygène tricoordonnés (en bas) en fonction de la taille du système.

la structure. L’excès d’ONP est donc en grande partie dû à la présence d’atomes d’oxygène tricoordonnés.

La figure 3.14 (en bas) montre le pourcentage d’oxygène tricoordonnés en fonction de la taille du système. Bien que les barres d’erreur soient assez grandes pour cette quantité, un léger effet de taille est observable. Le pourcentage d’oxygène tricoordonnés augmente quand la taille du système augmente : il varie entre 1 % et 1.5 %. Quatre types d’oxygène tricoordonnés peuvent exister au sein des systèmes :  $OSi_3$ ,  $OSi_2Al$ ,  $OSiAl_2$  et  $OAl_3$ . Afin de déterminer si un type est favorisé par rapport à un autre, nous avons évalué leur quantité dans le cas d’une distribution aléatoire des liaisons Si-O et Al-O que se partagent les atomes d’oxygène tricoordonnés sur le réseau vitreux du système de 1600 atomes. Si  $N_{O3}$  est le nombre d’atomes d’oxygène tricoordonnés au sein d’une structure, il existe alors  $3 \times N_{O3}$  liaisons Si-O ou Al-O. Notons  $N_{Si-O3}$  et  $N_{Al-O3}$  les nombres de liaisons Si-O et Al-O parmi ces liaisons.

Plaçons nous, pour illustrer notre démarche, dans le cas des entités  $OSi_2Al$ . Le raisonnement pour les autres types d’atomes d’oxygène tricoordonnés est équivalent. La probabilité d’avoir une entité  $OSi_2Al$  parmi les atomes d’oxygène tricoordonnés est donnée par :

$$\frac{C_{N_{Si-O3}}^2 \times C_{N_{Al-O3}}^1}{C_{3 \times N_{O3}}^3} \quad (3.10)$$

Lorsque l’on compare les valeurs attendues pour une distribution aléatoire des Si et Al sur les sites possibles de formateurs de réseaux à celles obtenues dans le système de 1600

atomes (cf tableau 3.7), un excès de  $\text{SiOAl}_2$  est observé. L'exclusion des atomes d'aluminium a été proposée à une époque où l'on ignorait l'existence des atomes d'oxygène tricoordonnés [98]. Ce résultat est intéressant car il suggère que de telles entités peuvent jouer un rôle dans la compensation de la charge négative des  $\text{AlO}_4^-$  tout en violant le principe de Lœwenstein. Une entité  $\text{SiOAl}_2$  est en effet de charge globale positive et elle peut donc, au même titre que le calcium, avoir un rôle de compensateur de charge vis-à-vis des entités  $\text{AlO}_4^-$ .

| Type d'oxygène tricoordonnée | Répartition aléatoire | Verre simulé |
|------------------------------|-----------------------|--------------|
| $\text{OSi}_3$               | 0.50                  | 0.00         |
| $\text{OSi}_2\text{Al}$      | 3.65                  | 2.00         |
| $\text{OSiAl}_2$             | 8.22                  | 13.00        |
| $\text{OAl}_3$               | 5.64                  | 3.00         |

TAB. 3.7 – Nombre de groupements  $\text{OSi}_3$ ,  $\text{OSi}_2\text{Al}$ ,  $\text{OSiAl}_2$  et  $\text{OAl}_3$  obtenu dans le cas d'une répartition aléatoire des liaisons Si-O et Al-O autour des atomes d'oxygène tricoordonnés, et obtenu au sein du système de 1600 atomes.

Le tableau 3.8 présente le pourcentage de Si dans l'environnement  $Q_x$  en fonction de la taille du système ( $Q_1 = 3$  ONP,  $Q_2 = 2$  ONP,  $Q_3 = 1$  ONP et  $Q_4 = 0$  ONP). Aucun effet de taille n'est visible sur cette quantité et la plupart des Si sont en configuration  $Q_4$ .

### 3.4.5 Anneaux

Dans les verres silicatés, les anneaux constituent un moyen de sonder l'ordre à moyenne portée [43]. On définit les anneaux comme des boucles fermées formées par des liens T-O (T=Si ou Al). Parmi tous les anneaux passant par un atome d'oxygène donné, nous n'avons

|           | 100 atomes | 200 atomes | 400 atomes | 800 atomes | 1600 atomes |
|-----------|------------|------------|------------|------------|-------------|
| $Q_1$ (%) | 0          | 0.6        | 0          | 0.6        | 0           |
| $Q_2$ (%) | 2.9        | 1.7        | 2.3        | 3.4        | 3.7         |
| $Q_3$ (%) | 22.7       | 23.8       | 26.1       | 23.9       | 25.3        |
| $Q_4$ (%) | 74.4       | 73.9       | 71.6       | 72.1       | 71.0        |

TAB. 3.8 – Pourcentage des Si en configuration  $Q_x$  pour les systèmes de 100 à 1600 atomes.

comptabilisé que les plus petits. La figure 3.15 présente la distribution de la taille des anneaux en fonction de la taille du système. La distribution de la taille des anneaux dans nos systèmes s'étend de la taille 3 à la taille 9. Le maximum des distributions est le même quelque soit la taille du système et il correspond à une taille d'anneau égal à 6. Pour les systèmes de 100 atomes, on peut remarquer que l'on dénombre un très faible nombre d'anneaux de taille 8 par rapport aux autres tailles. Ceci est probablement dû à la faible largeur de boîte des systèmes de 100 atomes qui ne permet pas d'atteindre un ordre à longue portée. Dans la silice, le maximum de la distribution de la taille des anneaux est de 6 [160], et il est de 5 dans l'aluminosilicate AS2 [165]. Dans notre système CAS, la présence d'aluminium et de calcium ne semble pas influencer cette quantité.

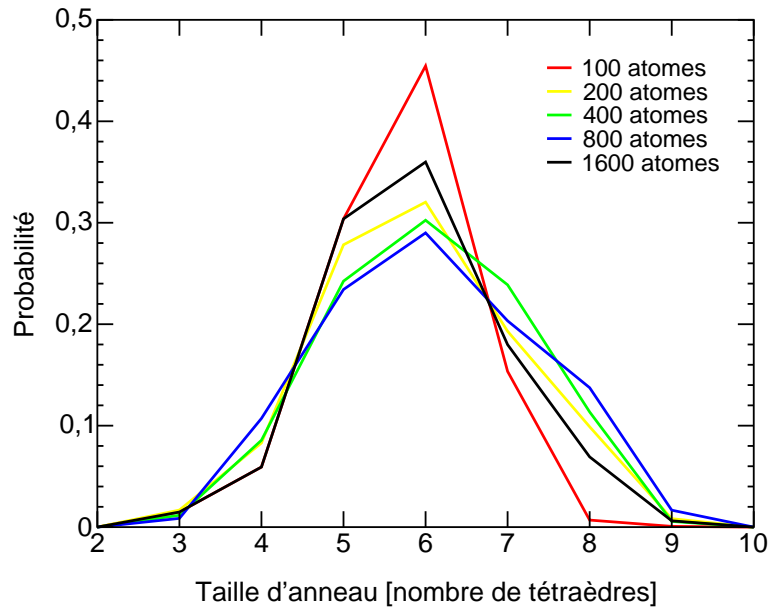


FIG. 3.15 – Distribution de la taille des anneaux en fonction de la taille du système.

### 3.4.6 Facteur de structure neutronique

Afin de confronter les structures simulées à des résultats expérimentaux, nous avons calculé le facteur de structure neutronique statique défini de la façon suivante :

$$S_n(\mathbf{q}) = \frac{1}{\sum_{\alpha} N_{\alpha} b_{\alpha}^2} \sum_{\alpha\beta} b_{\alpha} b_{\beta} S_{\alpha\beta}(\mathbf{q}), \quad (3.11)$$

$$\text{avec } S_{\alpha\beta}(\mathbf{q}) = \frac{f_{\alpha\beta}}{N} \sum_{l=1}^{N_{\alpha}} \sum_{m=1}^{N_{\beta}} \langle \exp(i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_m)) \rangle \quad (3.12)$$

où  $q$  est le vecteur de diffusion,  $N$  le nombre d'atomes,  $N_\alpha$  et  $N_\beta$  sont respectivement les nombres d'atomes des espèces  $\alpha$  et  $\beta$ . Le facteur  $f_{\alpha\beta}$  est égal à 0.5 pour  $\alpha \neq \beta$  et égal à 1.0 pour  $\alpha = \beta$ ,  $b_\alpha$  et  $b_\beta$  sont les longueurs de diffusion des espèces  $\alpha$  et  $\beta$ , et elles sont égales à 4.149, 5.803, 3.449, 4.700 fm pour Si, O, Al et Ca respectivement [168].

La figure 3.16 montre le facteur de structure associé aux systèmes de 100 et 1600 atomes. Bien que les  $S_n(q)$  soient bruités, aucun effet de taille n'est perceptible.

A partir des facteurs de structure partiels (figure 3.17), nous voyons que le premier pic du  $S_n(q)$  est principalement dû aux corrélations entre les espèces Si-O, Al-O et O-O tandis que le second est dû aux corrélations entre les espèces Si-Si, Si-Al, O-O et Ca-O. Il est difficile d'associer des corrélations aux autres pics.

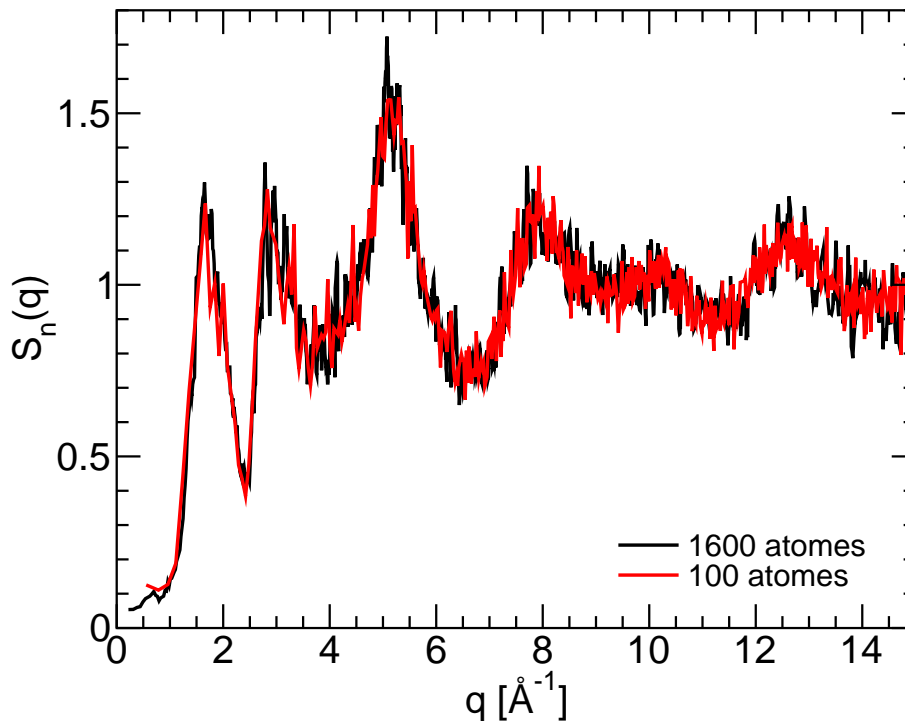


FIG. 3.16 – Comparaison du facteur de structure neutronique pour les verres de 100 et 1600 atomes.

Un faible pré-pic est remarquable sur le système de 1600 atomes à  $0.7 \text{ \AA}^{-1}$  (Fig. 3.16). Ce pré-pic est dû à des corrélations à longue portée entre les espèces Si-Si, Si-O et O-O et elles sont visibles sur les facteurs de structure partiels de la figure 3.17. Nous ne voyons pas de contribution faisant intervenir les atomes d'aluminium ou de calcium. La présence d'un pré-pic a déjà été souligné dans des verres sodo-silicatés [75] et son existence est supposé être dû à la présence de canaux ou agglomérat des atomes de sodium. Pour notre composition, il

pourrait être dû à la présence de canaux ou agglomérats des atomes de calcium.

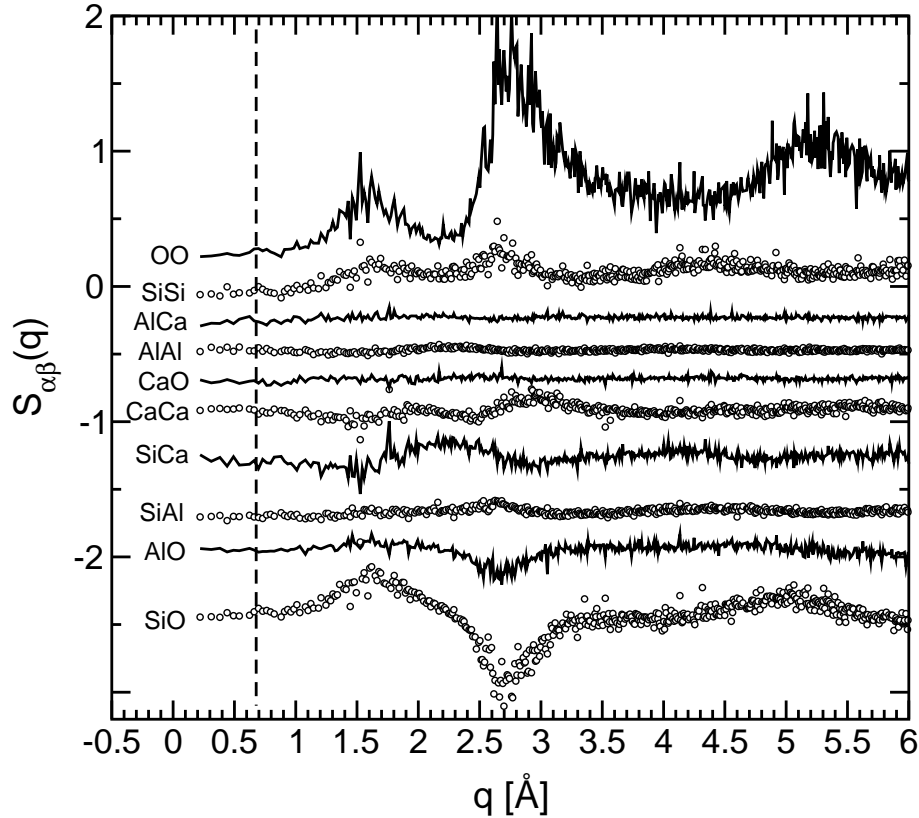


FIG. 3.17 – Facteurs de structure neutroniques partiels pour le système de 1600 atomes. Ils sont décalés verticalement afin d’obtenir une plus grande lisibilité. Le trait vertical en pointillés correspond à la position du pré-pic visible sur le facteur de structure total.

Comme aucune donnée expérimentale n’était disponible pour notre composition de verre CAS, nous avons généré, en DM classique et de la même manière que les structures précédentes, un verre de 800 atomes et de composition proche  $((\text{SiO}_2)_{0.60} - (\text{Al}_2\text{O}_3)_{0.10} - (\text{CaO})_{0.30})$  afin de le comparer à un spectre expérimental disponible. La figure 3.18 présente la comparaison du facteur de structure neutronique expérimental à celui modélisé. Un très bon accord est obtenu aussi bien au niveau de la position des pics que de leurs intensités. On peut cependant remarquer quelques irrégularités à larges  $q$  qui ne permettent pas une parfaite superposition (coude après le 4<sup>e</sup> pic). La différence entre les deux compositions modélisées concerne le rapport  $\text{SiO}_2/\text{CaO}$ . Il est plus faible dans le cas de la composition expérimentale. La différence entre les facteurs de structure des deux compositions (figures 3.16 et 3.18) intervient sur les deux premiers pics. Pour la composition expérimentale, le premier est plus faible tandis que le second est plus élevé. Ce décalage est dû à la plus grande quantité de Ca

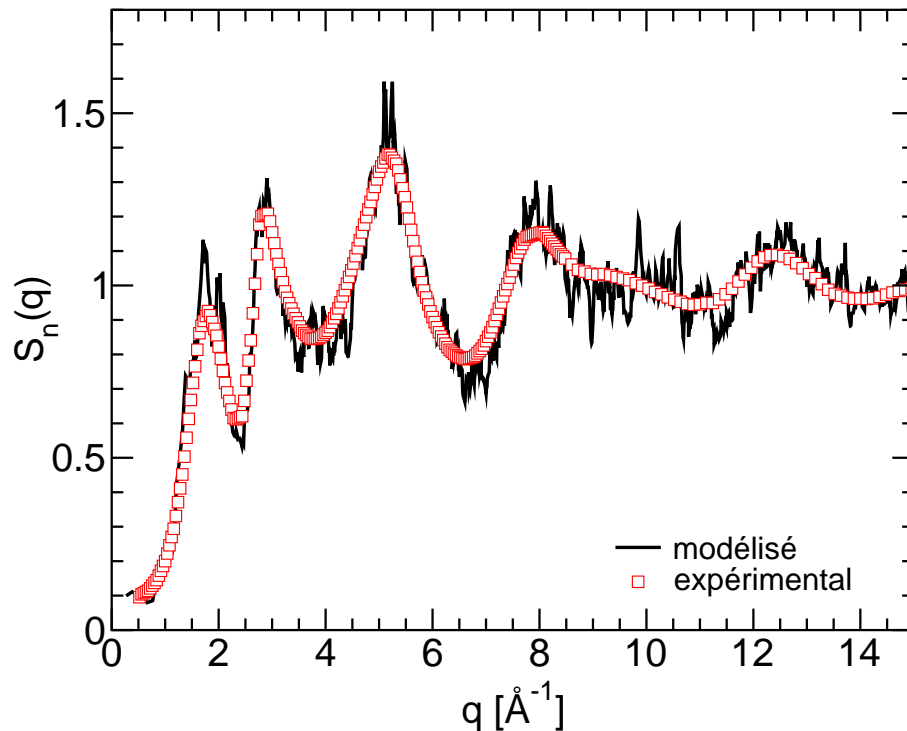


FIG. 3.18 – Comparaison du facteur de structure neutronique expérimental (d’après L. Cormier) et modélisé du verre de composition  $(\text{SiO}_2)_{0.60} - (\text{Al}_2\text{O}_3)_{0.10} - (\text{CaO})_{0.30}$ .

dans la composition expérimentale. Il a déjà été souligné lors d’une étude de verres CAS de différentes compositions [27].

### 3.5 Discussion et conclusion

En DM classique, les potentiels d’interaction utilisés pour simuler les verres d’aluminosilicate de calcium conduisent à des structures qui reproduisent un bon nombre de caractéristiques expérimentales. Le facteur de structure neutronique modélisé est en accord avec le facteur de structure expérimental. Toutefois, de récentes études par la méthode de Reverse Monte Carlo, portant sur des verres CAS plus complexes de différentes compositions, ont montré que certaines distances entre premiers voisins sont réajustables [30]. D’après les auteurs, une parfaite superposition des facteurs de structure (expérimentale et modélisé) peut être obtenue en augmentant les distances moyennes Si-O de  $0.02 \text{ \AA}$ , en diminuant Al-O de  $0.05 \text{ \AA}$  et Ca-O de  $0.1 \text{ \AA}$ . Le principe d’exclusion des atomes d’aluminium est qualitativement reproduit cependant nous ne pouvons pas le confronter quantitativement à des



résultats expérimentaux. Le fait que le principe d'exclusion des atomes d'aluminium n'est pas entièrement satisfait a déjà été souligné par des résultats de RMN [142].

Un résultat intéressant concerne l'existence d'atomes d'oxygène tricoordonnés. En effet, si l'on suppose la charge des entités  $\text{AlO}_4^-$  est entièrement compensée par les atomes de calcium et que les atomes de calcium restants créent des ONPs, alors la concentration d'ONP obtenue est inférieure à celle observée dans nos simulations. Ce résultat montre que les atomes de Ca ne sont pas entièrement "consommés" par les entités  $\text{AlO}_4^-$  et qu'une partie des charges de  $\text{AlO}_4^-$  est compensée par les atomes d'oxygène tricoordonnés. L'existence de ces derniers, suggérée pour la première fois par Lacy [94], n'est pas prouvée expérimentalement. Leur présence est déduite indirectement par des mesures de RMN de l' $^{17}\text{O}$  dans des verres aluminosilicatés [143]. L'existence de 5 % d'ONP dans un verre  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ , détectés par des mesures RMN de l' $^{17}\text{O}$ , suggère ainsi la présence de d'atomes d'oxygène tricoordonnés [143]. Par ailleurs, des simulations utilisant des potentiels du même type que les nôtres, ont montré l'existence d'atomes d'oxygène tricoordonnés dans le verre de composition  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  [115].

Il ressort également de cette étude que les systèmes de verre CAS de 100 atomes ont des caractéristiques structurales légèrement différentes (ordre local plus marqué : FDR Si-O, Al-O, Ca-O, pics dans les distributions angulaires SiOSi et SiOAl, plus faible coordinence de Ca). Afin de déterminer si ces effets observés sont dus aux potentiels utilisés ou à la complexité du verre CAS, nous avons modélisé des verres de silice pure de 78 atomes en utilisant deux types de potentiels, ceux utilisés ici et les potentiels dits BKS [10]. Un même schéma de fabrication des verres a été appliqué et les résultats montrent que les verres de silice fabriqués avec nos potentiels présentent des effets de taille (premiers pic de FDR, pic sur les distributions angulaires) identiques à ceux observés sur les verres CAS. Ces effets n'apparaissent pas dans les verres  $\text{SiO}_2$  décrits avec les potentiels BKS. La principale différence entre les deux types de potentiels réside dans le fait que les potentiels BKS attribuent des charges partielles aux atomes et qu'ils n'incluent pas d'interactions à 3-corps.

Afin de vérifier que ces effets de tailles sont induits par les termes à 3-corps, nous avons réalisé des verres CAS de 100 et 1600 atomes sans l'utilisation de potentiels à 3-corps. En négligeant ces termes, les structures obtenues ne sont pas correctes car de nombreux Si en coordinence 3 et 5 se forment. Nous avons cependant examiné les quantités structurales impliquées dans les effets de taille, pour les systèmes de 100 et 1600 atomes générés sans

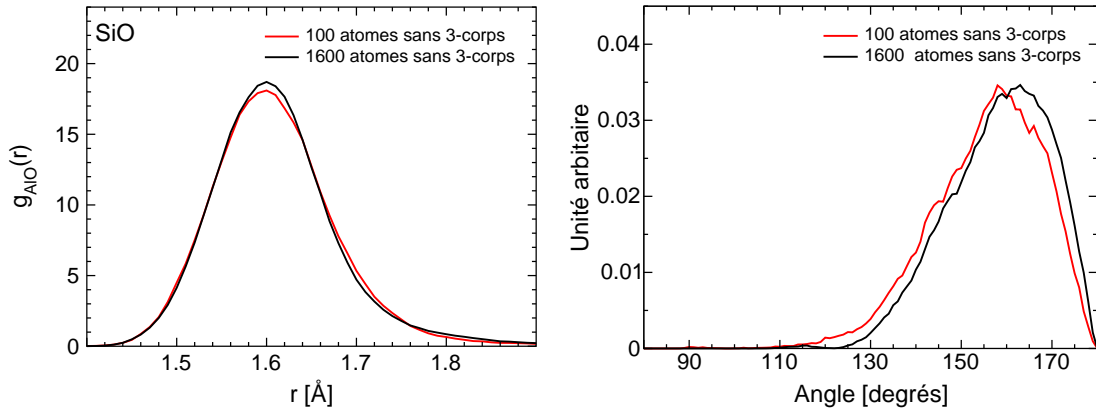


FIG. 3.19 – Premier pic des FDRs Si-O (à gauche) et distributions des angles SiOSi (à droite) pour les systèmes de 100 et 1600 atomes fabriqués sans les termes de potentiels à 3-corps.

potentiel à 3-corps. Nous observons clairement sur la figure 3.19 la disparition des effets liés à la taille du système sur le premier pic des FDRs Si-O et Al-O, ainsi que sur les distributions angulaires SiOSi et SiOAl. Ces résultats nous permettent de conclure que l'augmentation de l'ordre local des systèmes de 100 atomes est dû aux termes à 3-corps. Notons cependant que des effets de taille existent au delà de la portée des termes de potentiels à 3-corps. Il sont notamment dus à l'organisation de la structure qui peut s'étendre sur des échelles supérieures à  $L/2$  et donc être influencée par les conditions aux limites périodiques. Ainsi, la figure 3.20 montre la FDR Si-O des systèmes de 100 et 1600 atomes fabriqués sans terme de potentiels à 3-corps. Les oscillations présentes sur la FDR du système de 1600 atomes après le premier pic témoignent d'un ordre à longue portée qui s'étend au delà de la demi-largeur de la boîte de simulation des systèmes de 100 atomes.

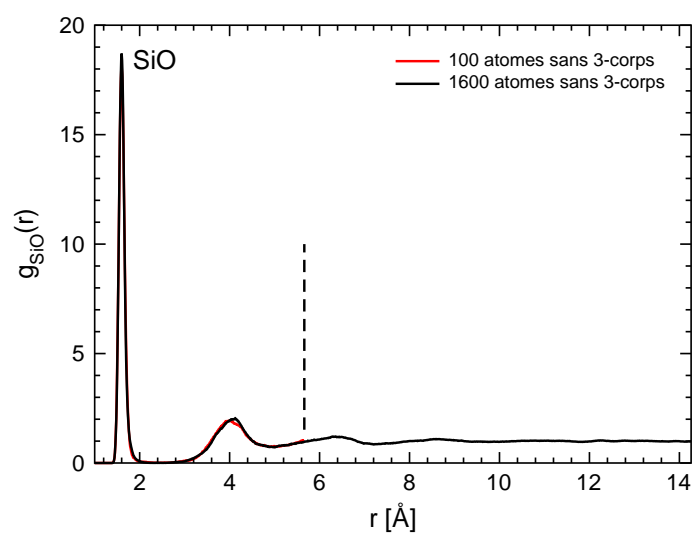


FIG. 3.20 – FDRs Si-O des systèmes de 100 et 1600 atomes fabriqués sans les termes de potentiels à 3-corps. La ligne vertical en pointillés correspond à la demi-largeur de la boîte de simulation du système de 100 atomes.

# Chapitre 4

## Affinement des structures par dynamique moléculaire *ab initio*

Dans le chapitre précédent, il a été vu que des effets liés à la taille du système existent dans les systèmes de 100 atomes et qu'ils sont principalement dus à l'utilisation des potentiels à 3-corps. Dans ce chapitre, nous présentons l'ajustement de structures vitreuses fabriquées en DM classique par la DM *ab initio* (méthode Car-Parinello présentée dans le chapitre 2). L'enchaînement DM classique / DM *ab initio* a déjà été utilisé pour l'étude de verres de silice pure et de verres sodo-silicatés [12, 78, 81]. Il permet de corriger par des réajustements locaux, les structures fabriquées en DM classique grâce à une meilleure description des forces inter-atomiques par la prise en compte de la structure électronique. Cet ajustement constitue un moyen de valider et/ou de faire apparaître les défauts des potentiels empiriques utilisés en DM classique.

### 4.1 Détails des simulations

En DM *ab initio*, la structure électronique est décrite dans le formalisme de la théorie de la fonctionnelle densité (DFT) [73, 86]. Pour la description de nos systèmes, les fonctionnelles BLYP dans l'approximation GGA sont utilisées [9, 91] pour le terme d'échange et de corrélation. Les électrons de cœur des atomes d'oxygène sont remplacés par un pseudopotentiel de type Troullier-Martins [155]. Des pseudopotentiels de type S. Goedecker, M. Teter et J. Hutter sont utilisés pour les espèces Si, Al et Ca [58]. Dans le cas des atomes de calcium,

les électrons de semi-cœur ont dû être pris en compte explicitement en tant qu'électrons de valence. La base d'ondes planes a été étendue jusqu'à  $E_{\text{cut}} = 80$  Ry. Les équations du mouvement sont intégrées en utilisant la méthode Car-Parrinello avec un pas de temps de 0.12 fs et la masse fictive attribuée aux degrés de liberté électroniques est de 600 u.a. Les détails des tests effectués pour la détermination de ces paramètres peuvent être trouvés dans les références [12, 15]. Les principales caractéristiques des systèmes qui vont être simulés par la DM *ab initio* sont résumées dans le tableau 4.1. Ces systèmes ont été préparés en DM classique, équilibrés à l'état liquide à une température de 4200 K dans l'ensemble NVE durant 1.8 ns. Ils ont ensuite été trempés linéairement jusqu'à 300 K avec une vitesse de trempe de  $10^{13}\text{K.s}^{-1}$  et ont évolué à cette température dans l'ensemble NVE durant 150 ps. Les positions et les vitesses finales des trajectoires atomiques, calculées en DM classique, sont

|                          | échantillon I       | échantillon II      | échantillon III     |
|--------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| Nombre d'atomes          | 100                 | 100                 | 200                 |
| Arête de la boîte (Å)    | 11.32               | 11.32               | 14.26               |
| Coordinance de Si        | tous $\text{SiO}_4$ | tous $\text{SiO}_4$ | tous $\text{SiO}_4$ |
| Coordinance de Al        | tous $\text{AlO}_4$ | tous $\text{AlO}_4$ | tous $\text{AlO}_4$ |
| Coordinance de Ca        | $\sim 5$            | $\sim 6$            | $\sim 6$            |
| Nombre d'ONP             | 6 (9.52 %)          | 7 (11.11 %)         | 12 (9.52 %)         |
| Nombre d'O tricoordonnés | 0                   | 1 (1.59 %)          | 0                   |

TAB. 4.1 – Caractéristiques des systèmes utilisés pour les simulations en DM *ab initio*.

utilisées comme données initiales pour les simulations en DM *ab initio*. Par la suite, cette étape sera appelée *couplage*. La dynamique *ab initio* des systèmes est calculée sur une durée de 1 ps.

Aux premiers instants de la dynamique *ab initio*, une augmentation de la température des échantillons est observée (Fig. 4.1). L'augmentation de température est d'environ 200 K et elle correspond à des réajustements des environnements locaux autour des atomes qui se traduisent par une diminution de l'énergie potentielle dans l'ensemble NVE.

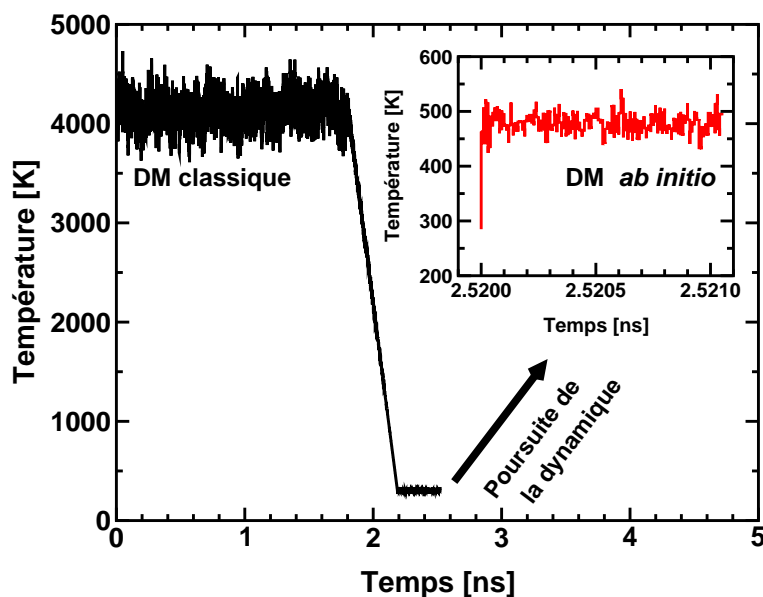


FIG. 4.1 – Température au cours du *couplage* entre la DM classique et la DM *ab initio*. La courbe noire correspond à la fabrication du système en DM classique. L’insert correspond à la température lors de la poursuite de la dynamique en DM *ab initio* (courbe rouge).

## 4.2 Caractéristiques structurales

Le *couplage* ne provoque pas de déplacements importants des atomes de silicium, d’aluminium et d’oxygène dans les systèmes de 100 atomes ou 200 atomes. En raison de la faible température des systèmes avant et après *couplage* (300 K et 500 K), et des temps de description assez courts (de l’ordre de la picoseconde), la topologie des systèmes n’est pas modifiée par le *couplage*. Ainsi, la connectivité du réseau vitreux n’est pas affectée par la poursuite du calcul en DM *ab initio* et on retrouve la même coordinence des atomes de silicium et d’aluminium, le même nombre d’ONP et d’O3, ainsi que le même nombre de liaisons covalentes.

Après le *couplage*, on peut remarquer que les atomes de calcium sont assez mobiles. La figure 4.2 montre le déplacement carré des atomes de calcium au cours de la dynamique classique (en haut) et *ab initio* (en bas) de l’échantillon I (100 atomes). La figure 4.3 correspond à l’échantillon III (200 atomes). On peut ainsi voir qu’ils atteignent une position d’équilibre à partir de  $\sim 0.3$  ps avec un déplacement maximum de  $\sim 0.7 \text{ \AA}^2$  dans le cas de la DM *ab initio* alors qu’en DM classique, cette mobilité des atomes de calcium n’est pas observée pour le cas des systèmes de 100 atomes (échantillon II non montré) où leur déplacement maximum n’est que de  $0.015 \text{ \AA}^2$ . Nous avons représenté le cas du système de 200 atomes car il montre

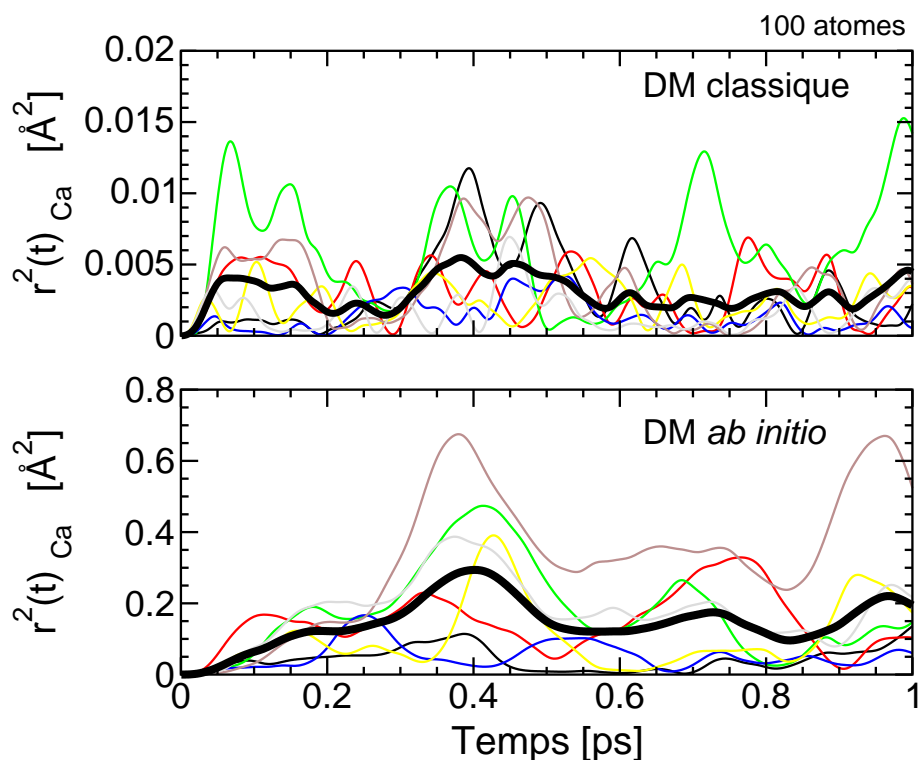


FIG. 4.2 – Déplacement carré des atomes de Ca au cours de la DM classique et *ab initio* de l'échantillon I. La courbe épaisse noire correspond au déplacement carré moyen.

non seulement que ce système se comporte comme le système de 100 atomes au niveau de la dynamique, mais aussi que l'effet lié à la taille discuté dans le chapitre 3 est observable sur la DM classique. Ainsi, la comparaison des figures 4.2 et 4.3 montre que la dynamique des atomes de calcium du système de 100 atomes est plus de 10 fois moins importante que celle du système de 200 atomes en DM classique. Des modifications structurales sont observables lorsque l'on compare les systèmes avant et après le *couplage*, c'est-à-dire suite au remplacement des potentiels empiriques à 2- et 3-corps de la DM classique par le formalisme de la DM *ab initio*.

#### 4.2.1 Fonctions de distribution radiales

Les fonctions de distribution radiales (FDRs) ont été calculées avant et après le *couplage* pour les trois systèmes. Les FDRs Si-O, Al-O et Ca-O présentées sur la figure 4.4 correspondent à une moyenne des FDRs des deux systèmes de 100 atomes. La figure 4.5 représente les FDRs Si-O, Al-O et Ca-O du système de 200 atomes. Les trois graphiques du bas de

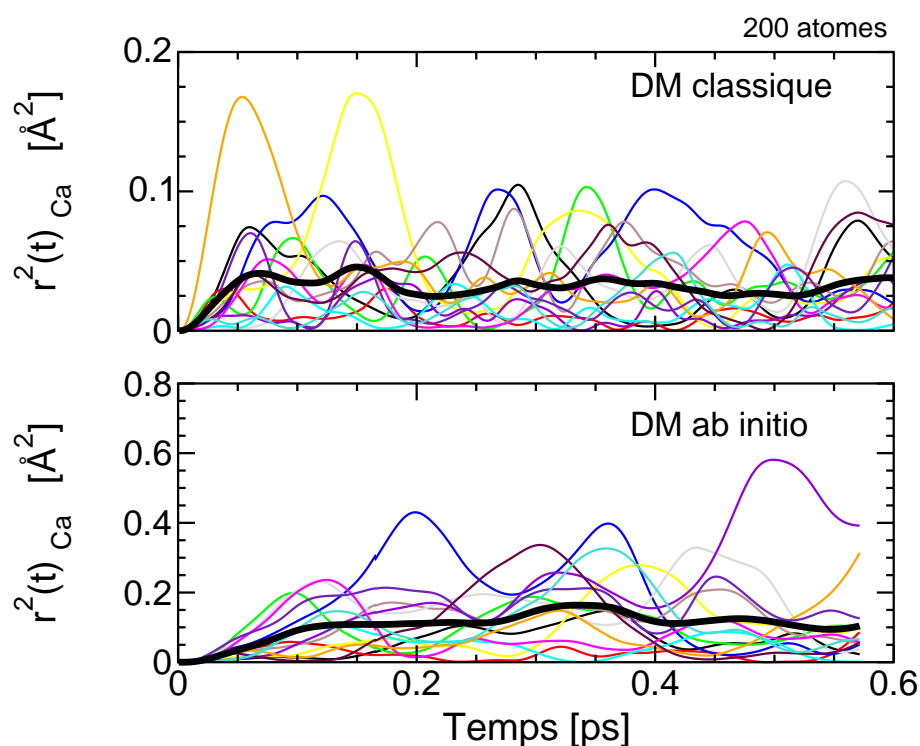


FIG. 4.3 – Déplacement carré des atomes de Ca au cours de la DM classique et *ab initio* de l'échantillon III. La courbe épaisse noire correspond au déplacement carré moyen.

chacune des figures représentent un agrandissement du premier pic des FDRs Si-O, Al-O et Ca-O, respectivement. Pour chaque taille de système, le premier pic de la FDR Si-O (Fig. 4.4b et 4.5b) est décalé vers de plus grandes distances en DM *ab initio*. Dans la description *ab initio*, la distance Si-O la plus probable est égale à  $\sim 1.62$  Å pour les systèmes de 100 atomes. Le double pic, qui est présent en DM classique, résulte de l'utilisation de termes de potentiels à 3-corps. Sa disparition en DM *ab initio* témoigne d'une réduction des effets liés à la taille des systèmes. Pour le système de 200 atomes, le décalage du premier pic de la FDR Si-O est un peu plus important puisque la distance Si-O est estimée à 1.64 Å. Le premier pic de la FDR Al-O des trois systèmes ne présente pas de décalage significatif (Fig. 4.4c et 4.5c). Nous n'observons qu'une diminution de sa hauteur avec un léger étalement. La distance Al-O est estimée à 1.77 Å. Ces ajustements sont relativement faibles, la valeur des distances Si-O et Al-O restant en accord avec les mesures expérimentales de diffraction des rayons X ou de spectroscopie Raman qui attribuent des distances comprises entre 1.60 Å et 1.63 Å, et entre 1.75 Å et 1.77 Å pour les paires Si-O et Al-O, respectivement [119, 120, 104].



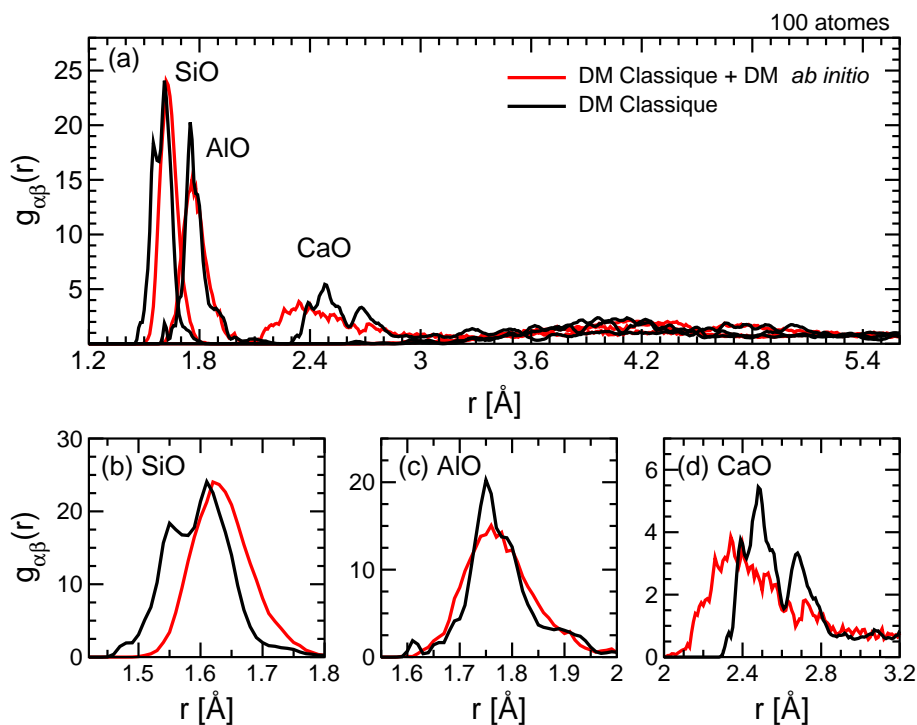


FIG. 4.4 – FDRs Si-O, Al-O et Ca-O avant et après le *couplage* (moyenne sur les deux systèmes de 100 atomes).

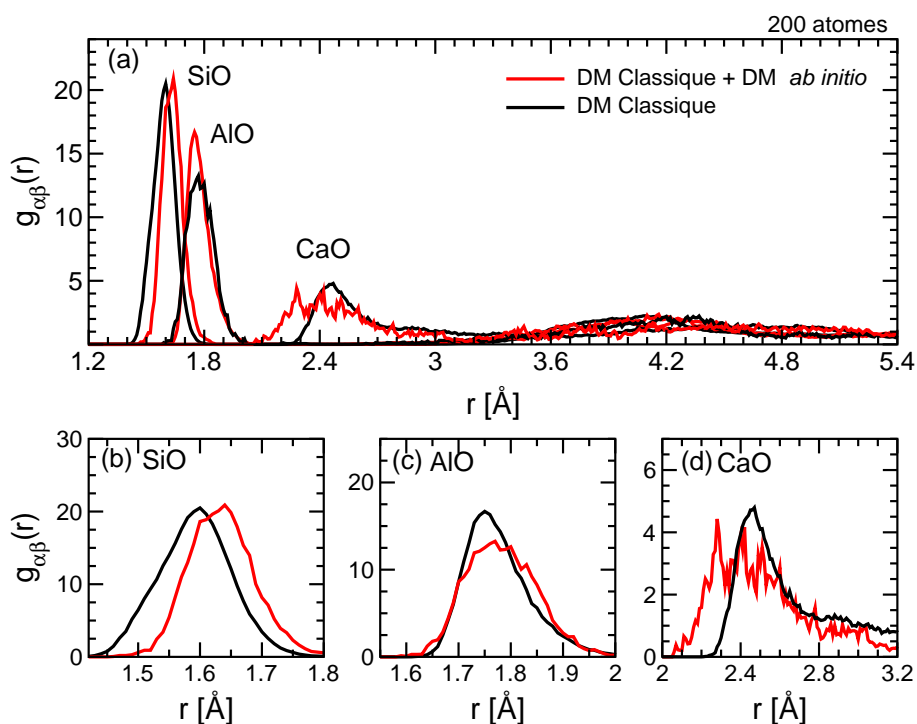


FIG. 4.5 – FDRs Si-O, Al-O et Ca-O avant et après le *couplage* (système de 200 atomes).

L'effet du *couplage* sur les FDRs est plus important pour la FDR Ca-O (Fig. 4.4d et 4.5d). Un décalage assez conséquent vers les plus petites distances est observable. La distance Ca-O, estimée à 2.50 Å en DM classique, est de 2.34 Å en DM *ab initio*, et ce pour les deux tailles de systèmes. Cette nouvelle distance Ca-O est davantage en accord avec ce qui a été récemment mesuré expérimentalement par diffusion des rayons X [120] ou diffusion neutronique [27, 28]. L'ajustement met en évidence une surestimation de la distance CaO par les potentiels classiques. Nous avons essayé d'estimer la coordinence du calcium par la méthode exposée dans le paragraphe 3.4.3 pour les trois systèmes. La principale difficulté de l'estimation de la coordinence des atomes de calcium réside dans la détermination d'un rayon de coupure à partir du minimum après le premier pic de la FDR Ca-O, qui est mal défini. Néanmoins, systématiquement après le branchement, une diminution du nombre d'atomes d'oxygène voisins des atomes de calcium est observé pour les systèmes de 100 et 200 atomes. Ce résultat est cohérent avec la diminution des distances interatomiques Ca-O, ce qui réduit l'occupation de la sphère de coordinence par les atomes d'oxygène.

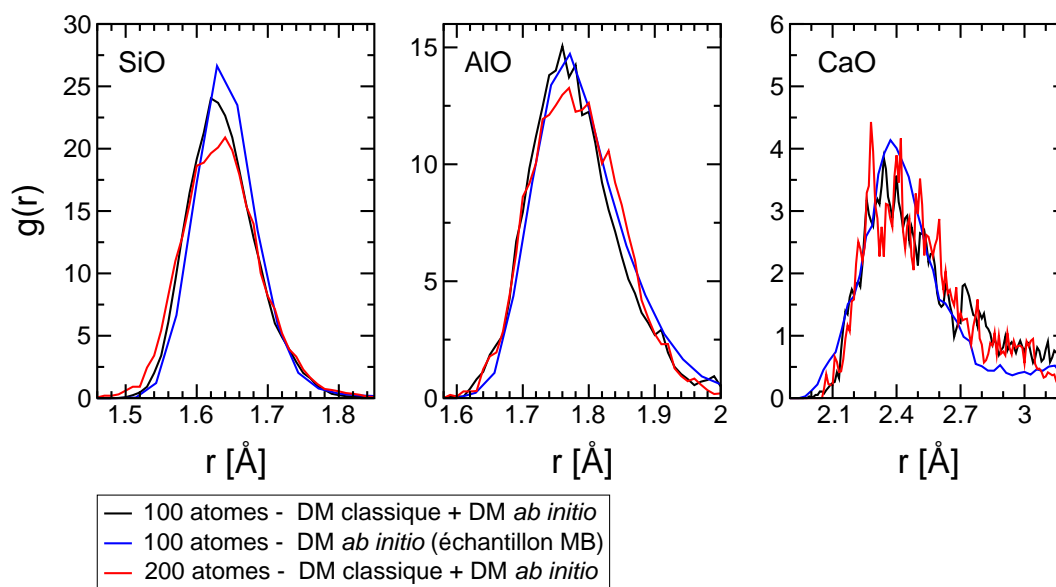


FIG. 4.6 – Premier pic des FDRs Si-O, Al-O et Ca-O pour les systèmes de 100 et 200 atomes ajustés en DM *ab initio*, et pour un système fabriqué entièrement en *ab initio* (échantillon MB).

Dans le chapitre précédent, nous avons montré que les effets liés à la taille des systèmes étaient en partie liés à l'utilisation de termes de potentiels à trois corps. La figure 4.6 présente

le premier pic des FDRs Si-O, Al-O et Ca-O pour les systèmes de 100 et 200 atomes ajustés en DM *ab initio*, et pour un système fabriqué entièrement en *ab initio*. En DM *ab initio*, ce dernier échantillon a été obtenu en équilibrant le liquide CAS à 3000 K et en le trempant linéairement avec une vitesse de trempe de  $3.6 \times 10^{14} \text{K.s}^{-1}$  jusqu'à 300 K (échantillon MB [15]). Les effets de taille sont toujours présents sur le premier pic des FDRs Si-O et Al-O des systèmes de 100 atomes *couplés* : les premiers pics des FDRs Si-O et Al-O sont légèrement plus fins et intenses que ceux du système de 200 atomes *couplé*. Les FDRs Ca-O des systèmes de 100 et 200 atomes affinés en DM *ab initio* montrent de faibles différences. Le *couplage* permet une réduction des effets liés à la taille des systèmes mais celle-ci n'est pas totale. En effet, la réduction n'affecte pas totalement les FDRs Si-O et Al-O, ce qui montre que le système décrit en DM *ab initio* garde une mémoire des effets observés en DM classique. La comparaison entre un système de 100 atomes fabriqué totalement en DM *ab initio* montre que les effets de taille présentés dans le chapitre 3 existent aussi (figure 4.6). Ce point particulier signale notamment que les effets de taille ne sont pas entièrement dus à l'utilisation de termes de potentiels à 3-corps mais à l'utilisation d'une boîte de simulation trop petite qui ne permet pas de décrire convenablement l'ordre à longue portée.

Les figures 4.7 et 4.8 présentent les autres FDRs des systèmes de 100 atomes (moyennes sur les deux échantillons) et de 200 atomes, respectivement. En raison de la faible statistique pour le calcul de ces FDRs (2 échantillons de 100 atomes et 1 échantillon de 200 atomes), seules les FDRs O-O et Si-Si sont exploitables, les autres étant trop bruitées. Ainsi, on peut remarquer une augmentation des distances O-O en DM *ab initio*, ce qui se traduit par un décalage vers les plus grandes distances du premier pic des FDRs. Cet effet correspond à l'augmentation de la distance Si-O et est visible aussi bien dans les systèmes de 100 atomes que dans celui de 200 atomes. Quelque soit la taille du système, la distance O-O est estimée à 2.67 Å en DM *ab initio* et à 2.60 Å en DM classique. Malgré l'augmentation de la distance Si-O dans les systèmes *couplés*, nous n'observons pas d'augmentation de la distance Si-Si, mais au contraire une diminution de celle-ci. Sur les FDRs Si-Si (Fig. 4.7 et 4.8), on observe ainsi un étalement du premier pic et un décalage de celui-ci de 0.07 Å vers de plus faibles distances. La distance la plus probable Si-Si est de 3.18 Å en DM classique et de 3.11 Å en DM *ab initio*. La diminution de la distance Si-Si s'explique par la fermeture des angles SiOSi (voir paragraphe suivant).

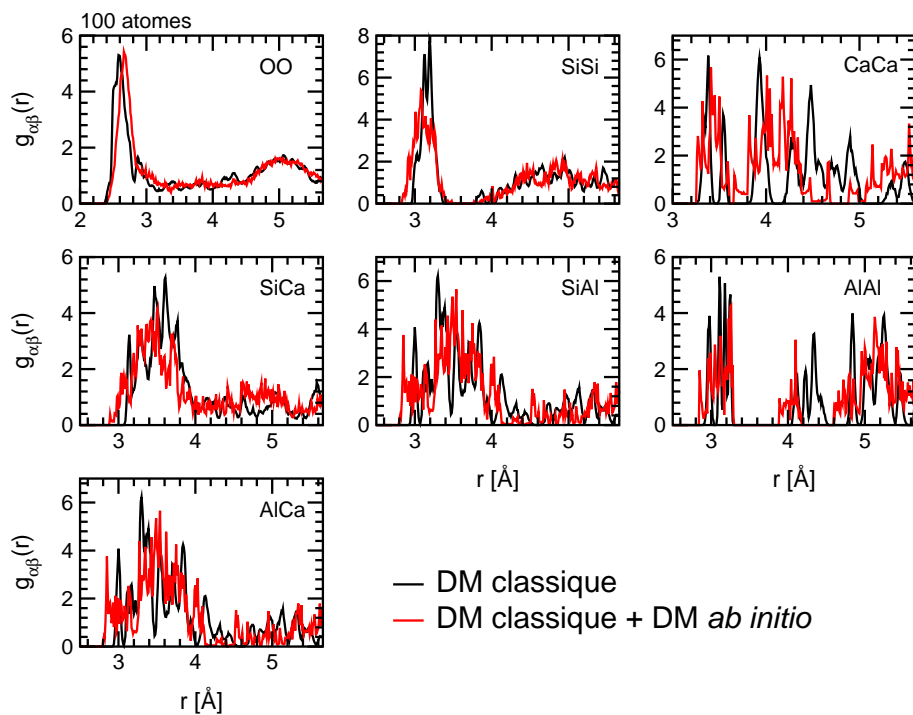


FIG. 4.7 – FDRs O-O, Si-Si, Ca-Ca, Si-Ca, Si-Al, Al-Al et Al-Ca avant et après le *couplage* (moyenne sur les deux systèmes de 100 atomes).

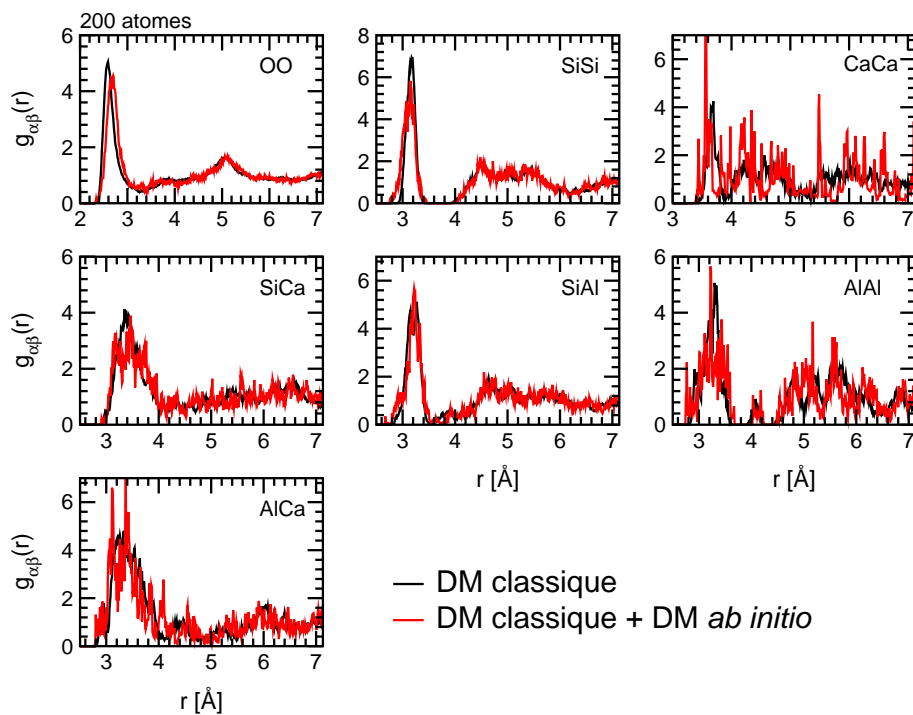


FIG. 4.8 – FDRs O-O, Si-Si, Ca-Ca, Si-Ca, Si-Al, Al-Al et Al-Ca avant et après le *couplage* (système de 200 atomes).

### 4.2.2 Distributions angulaires

La détermination des angles des triplets de type TOT' ou OTO ( $T, T' = \text{Si ou Al}$ ) nécessite de choisir un rayon de coupure délimitant la couronne de premiers voisins des atomes Si, Al et des atomes d'oxygène. Les rayons de coupure sont définis comme la position du premier minimum des FDRs Si-O et Al-O. Leurs valeurs sont données dans le tableau 4.2.

|     | Echantillon I |                  | Echantillon II |                  | Echantillon III |                  |
|-----|---------------|------------------|----------------|------------------|-----------------|------------------|
|     | classique     | <i>ab initio</i> | classique      | <i>ab initio</i> | classique       | <i>ab initio</i> |
| SiO | 2.00          | 2.00             | 2.00           | 2.00             | 2.00            | 2.00             |
| AlO | 2.10          | 2.10             | 2.24           | 2.20             | 2.25            | 2.14             |

TAB. 4.2 – Rayons de coupure en Å utilisés pour le calcul des distributions angulaires.

La figure 4.9 montre l'évolution au cours du temps de la valeur moyenne des angles SiOSi, SiOAl, OSiO et OAIO au cours de la DM classique à 300 K et au cours de la DM *ab initio*, moyennée sur les deux systèmes de 100 atomes. Si aucune modification sur les angles intra-

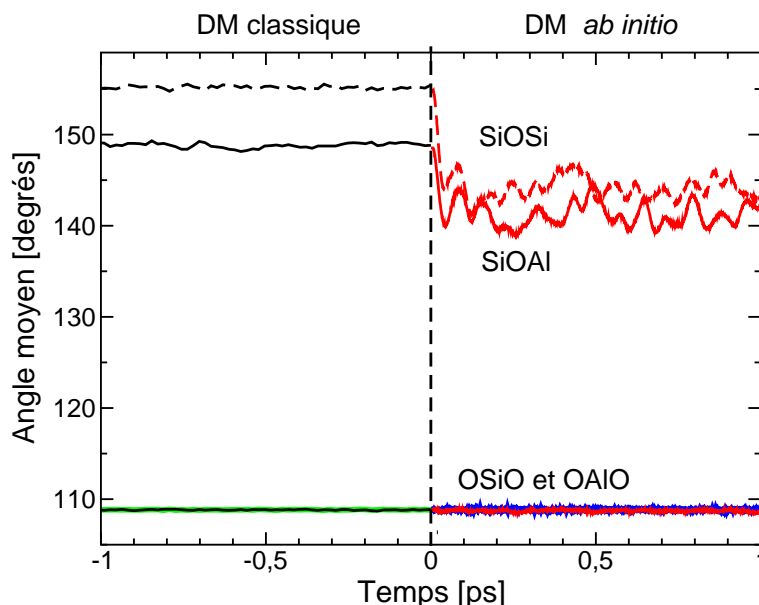


FIG. 4.9 – Evolution au cours du temps des angles SiOSi, SiOAl, OSiO, OSiO et OAIO au moment du *couplage* DM classique / DM *ab initio*.

tétraédriques OSiO et OAIO n'est observable avant et après le *couplage*, la valeur moyenne des angles SiOSi et SiOAl diminue de  $10^\circ$  juste après le *couplage* : elle oscille autour de  $144^\circ$

pour SiOSi et  $141^\circ$  pour SiOAl. Nous ne l'avons pas représenté ici mais le même phénomène est observable sur le système de 200 atomes. La fermeture des angles SiOSi est aussi observée lors du couplage à la DM *ab initio* de systèmes de silice pure et de verres  $\text{NaSiO}_8$  générés par la DM classique [13, 78] : elle coïncide avec l'augmentation des distances Si-O et la diminution des distances Si-Si. La figure 4.9 montre également une forte différence entre les oscillations des angles pendant les calculs de DM classique et *ab initio*. Les oscillations sont plus importantes après le *couplage*, du fait non seulement de la température plus élevée, mais également de la plus grande souplesse du réseau. En effet, les propriétés vibrationnelles sont assez profondément modifiées. Nous reviendrons sur ce point au paragraphe 4.2.4.

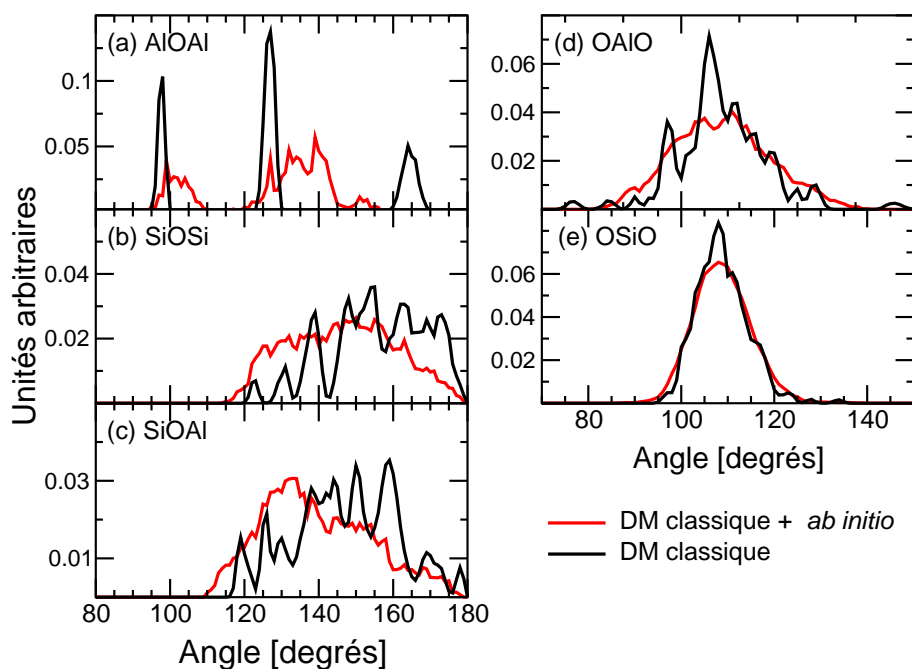


FIG. 4.10 – Distributions angulaires SiOSi, SiOAl, OSiO, OAIO et OSiO avant et après le *couplage* pour les systèmes de 100 atomes (moyennées sur les deux échantillons).

Les distributions angulaires SiOSi, SiOAl, AIOAl, OSiO et OAIO des systèmes de 100 atomes et de 200 atomes ont été calculées avant et après le *couplage*. La figure 4.10 présente la moyenne des distributions des deux systèmes de 100 atomes. Ainsi, nous voyons que les distributions angulaires OSiO et OAIO restent peu modifiées avant et après le *couplage*. Elles sont centrées respectivement sur  $108^\circ$  et  $107^\circ$ , ce qui correspond à l'environnement tétracoordonné des atomes de silicium et d'aluminium [167]. Les angles inter-tétraédriques SiOSi et SiOAl se referment lors de la description *ab initio* [13, 78]. Comme les distributions

angulaires SiOSi et SiOAl ne sont pas directement accessibles expérimentalement, nous ne pouvons pas effectuer de comparaison. Nous pouvons cependant noter que dans la silice pure, les mesures RMN de Pettifer *et al.* prédisent un angle SiOSi moyen égal à  $142 \pm 26^\circ$  [118]. Les distributions SiOSi sont décalées vers de plus faibles valeurs par rapport aux distributions SiOAl aussi bien en DM classique et qu'en DM *ab initio*, ce fait a déjà été mis en évidence dans les verres aluminosilicatés [169, 170, 20]. Sur ces distributions angulaires, les effets de la taille du système évoqués dans le chapitre précédent sont nettement visibles en DM classique (nombreux pics présents dans les distributions angulaires). La DM *ab initio* contribue à lisser ces distributions et tend ainsi à minimiser les effets de taille dûs à l'utilisation des potentiels à 3-corps.

La figure 4.11 présente les distributions angulaires du système de 200 atomes avant et après le *couplage*. En DM classique, l'échantillon n'est pas affecté par les effets de taille présentés dans le chapitre 3 mais on peut tout de même remarquer que la distribution SiOAl présente deux maxima qui sont dus à une mauvaise statistique (un seul échantillon).

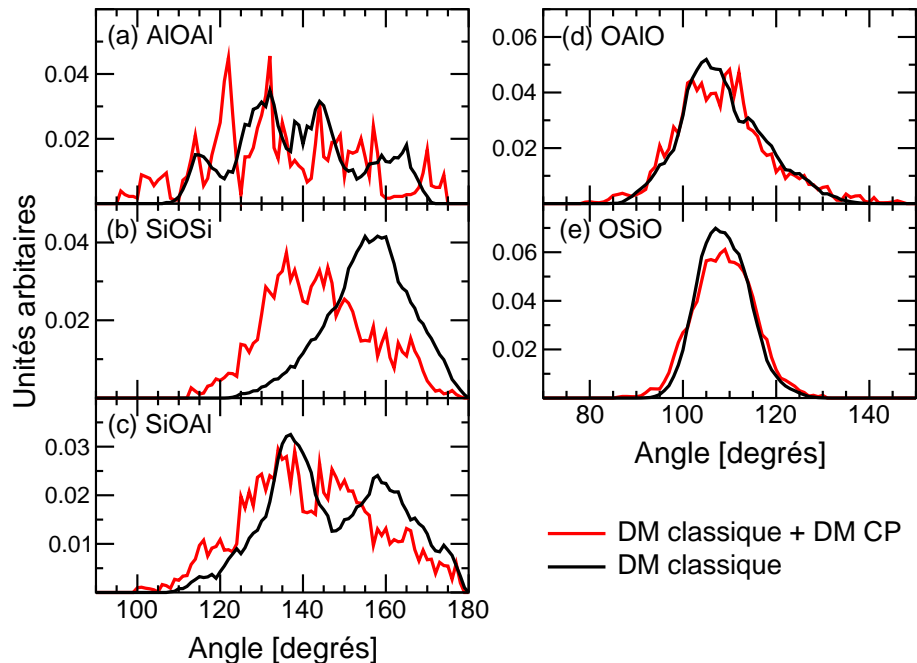


FIG. 4.11 – Distributions angulaires SiOSi, SiOAl, OSiO, OAlO et OSiO avant et après le *couplage* pour le système de 200 atomes.

Le *couplage* induit les mêmes modifications sur les distributions angulaires du système de 200 atomes que celles observées pour les systèmes de 100 atomes : les distributions angulaires

SiOSi et AlOAl sont déplacées vers de plus faibles valeurs en DM *ab initio*, les distributions OAlO et OSiO demeurent inchangées après le *couplage* et la statistique des angles AlOAl est encore trop faible pour être discutée. Les distributions angulaires corrigées par la DM *ab initio* ne contiennent plus les multiples pics caractéristiques des effets de taille présentés au chapitre 3.

### 4.2.3 Facteurs de structure

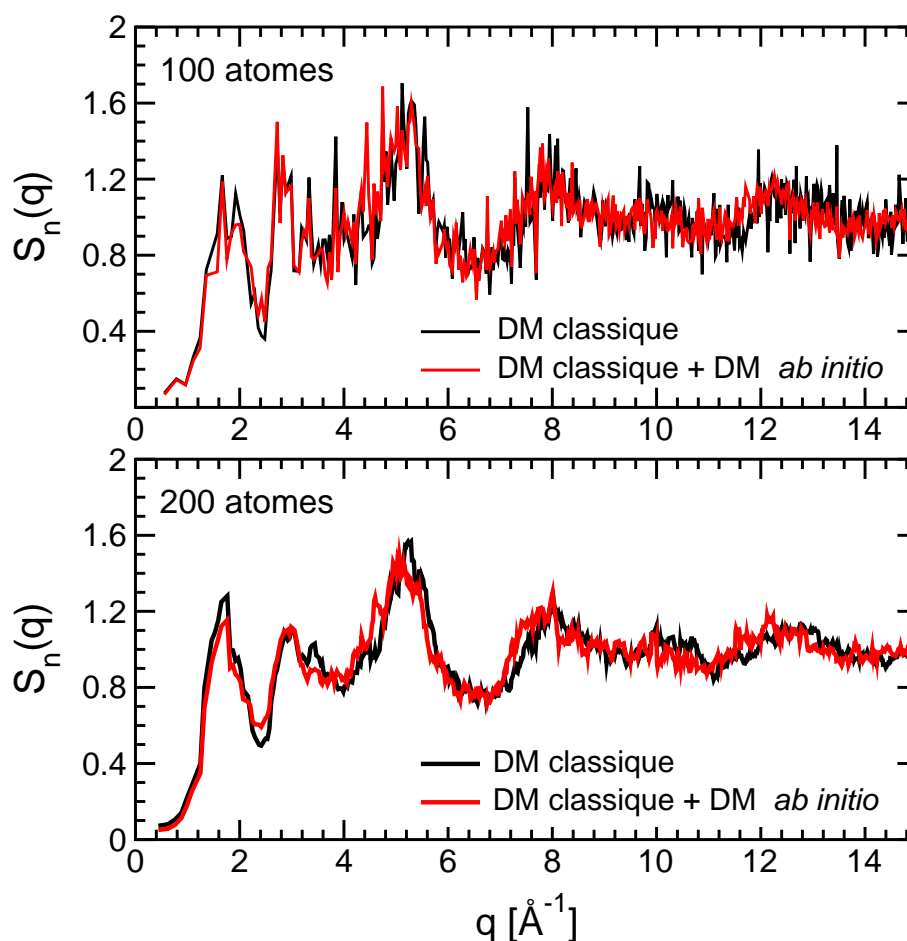


FIG. 4.12 – Facteurs de structure neutroniques avant et après le *couplage* pour des systèmes de 100 atomes moyennés sur les 2 échantillons (en haut). Facteurs de structure neutroniques avant et après le *couplage* pour le système de 200 atomes (en bas).

Dans le chapitre 3, nous avons vu que les facteurs de structure neutroniques des systèmes de 100 atomes et 1600 atomes sont comparables. Nous avons recalculé les facteurs de structure



neutroniques des différents échantillons après le *couplage* avec la DM *ab initio*. La figure 4.12 permet de comparer les facteurs de structure avant et après le *couplage* des systèmes de 100 atomes (moyenne sur les échantillons I et II), et du système de 200 atomes. Bien que les courbes soient assez bruitées en raison de la faible statistique, il apparaît des différences entre les spectres. Comme l'ordre à moyenne portée n'a pas été modifié à la suite du *couplage*, la position des deux premiers pics (petits q) reste inchangée. A partir de  $3 \text{ \AA}^{-1}$ , un faible décalage global du spectre vers les plus petits q est observé en DM *ab initio*. Ce résultat est cohérent avec les modifications observées sur les FDRs et les distributions angulaires, qui correspondent à des modifications locales. Ainsi, le décalage du troisième pic, qui est dû à des corrélations entre O-O et Si-O, correspond à l'augmentation des distances Si-O et O-O.

#### 4.2.4 Etude vibrationnelle

Afin de rendre compte des modes de vibration de nos systèmes, nous avons calculé les spectres de vibration (Eq. 4.1) des systèmes de 100 atomes en calculant les modes propres de vibration des atomes du système [148, 149] suivant :

$$g(\omega) = \frac{1}{3N} \sum_{I=1}^{3N} \delta(\omega - \omega_I) \quad (4.1)$$

où  $\omega_I$  correspond à la fréquence de vibration de l'atome I. Les fréquences propres de vibration des atomes ont été calculées à partir de la matrice dynamique. Si on exprime le potentiel total d'un système de N atomes par un développement de Taylor,

$$\Phi(\mathbf{R}) = \Phi(\mathbf{R}_0) - \mathbf{F} \cdot (\mathbf{R} - \mathbf{R}_0) + \frac{1}{2} (\mathbf{R} - \mathbf{R}_0) \cdot \mathbf{\Pi} \cdot (\mathbf{R} - \mathbf{R}_0) + \dots \quad (4.2)$$

où  $\mathbf{R}_0$  correspond à la position des atomes,  $\mathbf{F}$  aux vecteurs forces associés et  $\mathbf{\Pi}$  à la matrice dynamique définie respectivement par :

$$(\mathbf{F})_{I\alpha} \equiv - \left. \frac{\partial \Phi(\mathbf{R})}{\partial R_{I\alpha}} \right|_{\mathbf{R}=\mathbf{R}_0} \equiv 0 \quad (4.3)$$

et

$$(\mathbf{\Pi})_{I\alpha,J\beta} \equiv \frac{1}{\sqrt{M_I M_J}} \left. \frac{\partial^2 \Phi(\mathbf{R})}{\partial R_{I\alpha} \partial R_{J\beta}} \right|_{\mathbf{R}=\mathbf{R}_0}, \quad (4.4)$$

où  $\alpha$  et  $\beta$  correspondent aux coordonnées cartésiennes.

Si le système se trouve dans l'approximation harmonique, c'est-à-dire que les atomes sont dans leur minimum d'énergie (à 0 K ou après optimisation de la géométrie du système), la diagonalisation de la matrice dynamique donne alors les modes propres de vibration des atomes.

Les échantillons calculés en DM classique sont trempés une nouvelle fois jusqu'à 0 K afin d'être dans l'approximation harmonique [148, 149]. Les trois échantillons calculés en DM *ab initio* sont préalablement relaxés à 0 K en optimisant la géométrie par la méthode du gradient conjugué. Les fréquences de vibration et les vecteurs propres associés sont ensuite obtenus en diagonalisant les matrices dynamiques correspondantes. L'optimisation de la géométrie du système de 200 atomes n'a pu être réalisée en raison de la trop grande quantité de ressources informatiques nécessaire et nous n'avons pas calculé le spectre de vibration pour ce système.

La matrice dynamique est de dimension  $3N \times 3N$  où  $N$  est le nombre d'atomes. Le calcul des éléments de la matrice consiste à effectuer pour chaque atome un petit déplacement  $\delta = 5 \times 10^{-3}$  Å dans toutes les directions de l'espace ( $\pm \delta x$ ,  $\pm \delta y$  et  $\pm \delta z$ ) et à re-calculer les forces agissant sur chacun des atomes après ces déplacements. Un élément de la matrice peut alors se réécrire comme :

$$\Pi_{I\alpha,J\beta} = \frac{1}{\sqrt{M_I M_J}} \frac{F_{I\alpha}(\beta_J + \delta\beta) - F_{I\alpha}(\beta_J - \delta\beta)}{2\delta\beta} \quad (4.5)$$

où  $\delta\beta$  est le déplacement suivant la direction  $\beta$ . La matrice a alors la forme suivante :

$$\begin{pmatrix} \vdots & & \vdots & & \vdots & & \\ \cdots & (\Pi)_{I-1,J-1} & & (\Pi)_{I-1,J} & & (\Pi)_{I-1,J+1} & \cdots \\ & & \begin{pmatrix} \Pi_{Ix,Jx} & \Pi_{Ix,Jy} & \Pi_{Ix,Jz} \\ \Pi_{Iy,Jx} & \Pi_{Iy,Jy} & \Pi_{Iy,Jz} \\ \Pi_{Iz,Jx} & \Pi_{Iz,Jy} & \Pi_{Iz,Jz} \end{pmatrix} & & (\Pi)_{I,J+1} & \cdots \\ \cdots & (\Pi)_{I+1,J-1} & & (\Pi)_{I+1,J} & & (\Pi)_{I+1,J+1} & \cdots \\ & \vdots & & \vdots & & \vdots & \end{pmatrix}. \quad (4.6)$$

C'est une matrice symétrique et sa diagonalisation est obtenue en utilisant la librairie mathématique LAPACK et notamment le sous-programme DSYEV [90].

La figure 4.13 présente les spectres de vibration totaux (SV) des échantillons I et II, obtenus avec les potentiels classiques (courbes noires) et dans le cas de la description *ab initio* (courbes rouges). Les deux SVs obtenus dans le cas classique sont très similaires. Ils présentent une première large bande entre 20 et 1100  $\text{cm}^{-1}$  et une seconde plus étroite entre 1100 et 1400  $\text{cm}^{-1}$ . Leur forme est par contre très différente de celle obtenue par le calcul *ab initio*. Dans

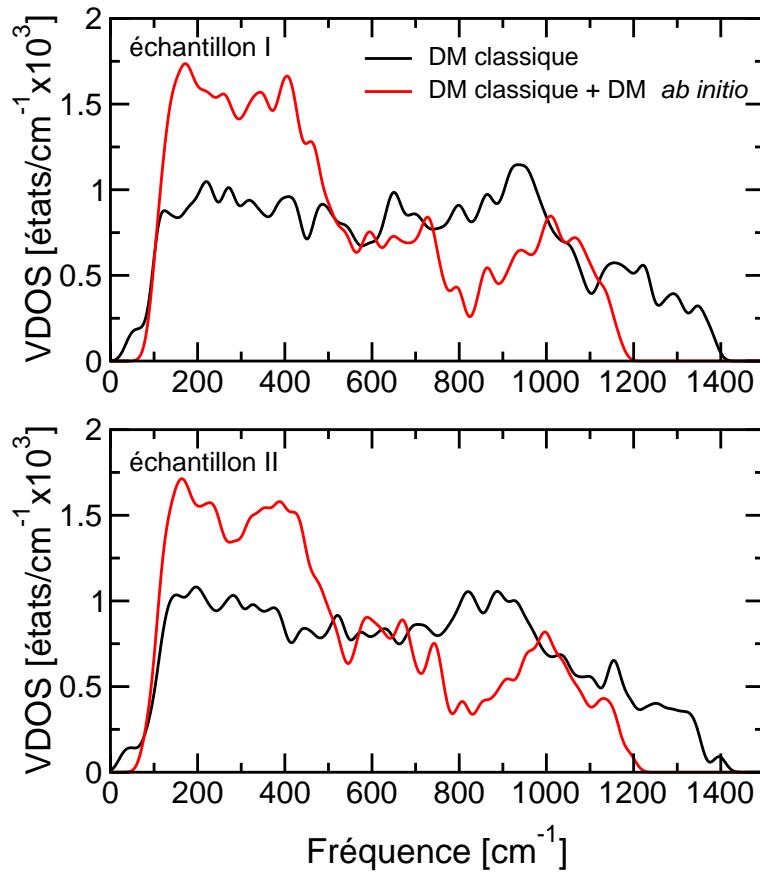


FIG. 4.13 – Spectres d'états de vibration calculés à partir de la matrice dynamique pour les échantillons I et II avec les potentiels classiques et en *ab initio*.

le cas *ab initio*, les SVs présentent une large bande entre 50 et 500  $\text{cm}^{-1}$ , une seconde autour de 700  $\text{cm}^{-1}$  et une troisième entre 800 et 1200  $\text{cm}^{-1}$ . Les principales caractéristiques de ces spectres de vibration se retrouvent dans une grande variété de verres silicatés. En particulier, le spectre de vibration obtenu à partir de calculs similaires (couplage DM classique / DM *ab initio*) d'un verre  $\text{Na}_2\text{O} - 4\text{SiO}_4$  présente les mêmes caractéristiques aux mêmes fréquences. La seule différence concerne la bande autour de 700  $\text{cm}^{-1}$  qui est plus marquée dans le cas du verre sodosilicaté [79]. La bande aux basses fréquences (50 et 500  $\text{cm}^{-1}$ ) a pour origine

des mouvements atomiques localisés tels que des mouvements de *stretching* et de *bending* des liaisons atomiques. La bande située autour de  $700 \text{ cm}^{-1}$  provient de mouvements complexes et importants des atomes de silicium reliés par des atomes d'oxygène pontants [79]. A hautes fréquences, les modes de vibration sont principalement dus à des mouvements de *stretching* des liaisons Si-OP et Si-ONP [179].

Les différences entre les SVs classique et *ab initio* sont comparables à celles observées pour la silice pure [14] : les spectres classiques s'étendent sur une gamme de fréquences plus large et le détail des bandes n'est pas reproduit en classique.

Afin de comparer nos résultats à des données expérimentales obtenues par diffusion inélastique des neutrons [176], les spectres théoriques sont multipliés par une fonction de correction  $C(\omega)$  [148, 149],

$$G(\omega) = C(\omega)g(\omega). \quad (4.7)$$

$C(\omega)$  est définie par :

$$C(\omega) = \frac{1}{3} \sum_{\alpha} \frac{\bar{b}_{\alpha}^2}{M_{\alpha}} g_{\alpha}(\omega) \quad (4.8)$$

où  $\bar{b}_{\alpha}$  correspond à la longueur de diffusion de l'espèce  $\alpha$  ( $\alpha = \text{Si, O, Al, Ca}$ ),  $g_{\alpha}(\omega)$  au spectre de vibration partiel de l'espèce  $\alpha$  (cf. equation 4.9) et  $M_{\alpha}$  la masse de l'espèce  $\alpha$ .

La figure 4.14 montre la comparaison entre un spectre expérimental de verre CAS de composition  $(\text{SiO}_2)_{0.43} - (\text{Al}_2\text{O}_3)_{0.14} - (\text{CaO}_2)_{0.43}$  (cercles) [176], les spectres calculés à partir des échantillons I et II (courbes rouges), ainsi que le spectre obtenu à partir d'un verre de même composition entièrement fabriqué en DM *ab initio* (courbe bleue, échantillon MB) [16].

Bien que la composition du verre expérimental soit différente de celle des autres, les spectres théoriques respectent la position des bandes de fréquences, c'est-à-dire la large bande entre 0 et  $800 \text{ cm}^{-1}$ , ainsi que la seconde plus étroite entre  $800$  et  $1200 \text{ cm}^{-1}$ . On peut noter que le spectre du verre totalement *ab initio* est plus proche du spectre expérimental. Nous ne pouvons cependant pas conclure que celui-ci offre une meilleure description en raison de la différence de composition entre le verre expérimental et ceux modélisés.

Il est cependant intéressant de comparer les spectres de vibration  $g(\omega)$  des verres fabriqués par *couplage* et celui du verre fabriqué entièrement en DM *ab initio* (échantillon MB) [15]. La figure 4.15 montre ces spectres ainsi que la décomposition en spectres partiels (SVPs),

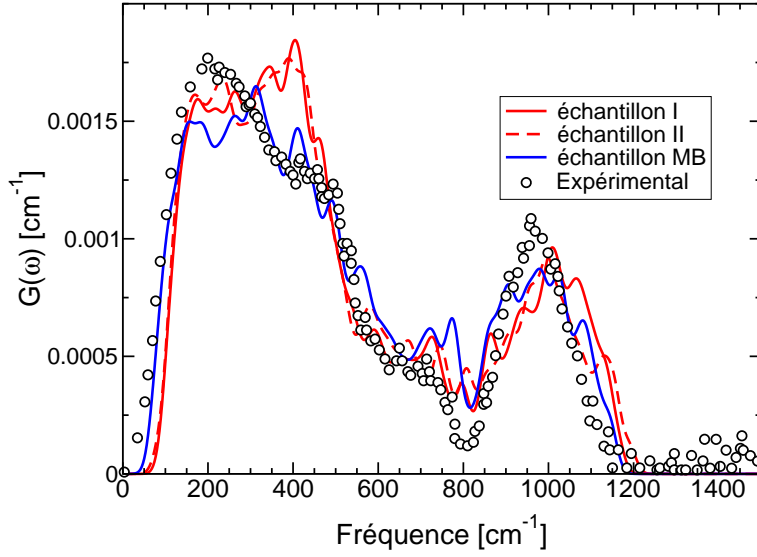


FIG. 4.14 – Comparaison des spectres d'états de vibration des échantillons I et II, du spectre d'un échantillon entièrement généré en *ab initio*, et du spectre expérimental d'un verre CAS [176].

c'est-à-dire par espèce silicium, aluminium, oxygène pontants (OP), oxygène non pontants (ONP) et calcium. Les spectres partiels sont définis à partir de l'équation :

$$g_{\alpha}(\omega_p) = g(\omega_p) \sum_{I \in \alpha} |e_I(\omega_p)|^2 . \quad (4.9)$$

où les  $e_I(\omega_p)$  correspondent aux vecteurs propres associés aux vibrations  $\omega_p$  et  $\alpha$  aux espèces atomiques Si, OP, ONP, Al et Ca.

Sur les spectres de vibration totaux, les différences majeures concernent les vibrations autour de  $400 \text{ cm}^{-1}$ , de  $600 \text{ cm}^{-1}$  et de  $900 \text{ cm}^{-1}$ . Le spectre de l'échantillon entièrement fabriqué en *ab initio* est moins intense autour de  $400 \text{ cm}^{-1}$  et  $600 \text{ cm}^{-1}$ , et plus intense autour de  $900 \text{ cm}^{-1}$ . Ces différences sont aussi observables sur les SVPs. Ainsi, les différences observées à  $400 \text{ cm}^{-1}$  sur le SV total peuvent être attribuées aux SVPs des atomes d'OP et d'ONP, celles à  $600 \text{ cm}^{-1}$  sont attribuées aux SVPs des atomes de Si. La plus grande différence entre les systèmes concerne les SVPs des atomes de Ca. Alors que deux bandes sont visibles sur le SVP des échantillons couplés (une large bande à  $150 \text{ cm}^{-1}$  et une autre plus étroite vers  $600 \text{ cm}^{-1}$ ), seule la première apparaît sur le SVP calculé à partir de l'échantillon *ab initio*. La large bande autour de  $150 \text{ cm}^{-1}$  est aussi observée dans les SVPs des atomes de sodium de verres  $\text{Na}_2\text{O}-4\text{SiO}_2$  [79]. Dans ces verres, il n'apparaît pas de bande à plus haute fréquence

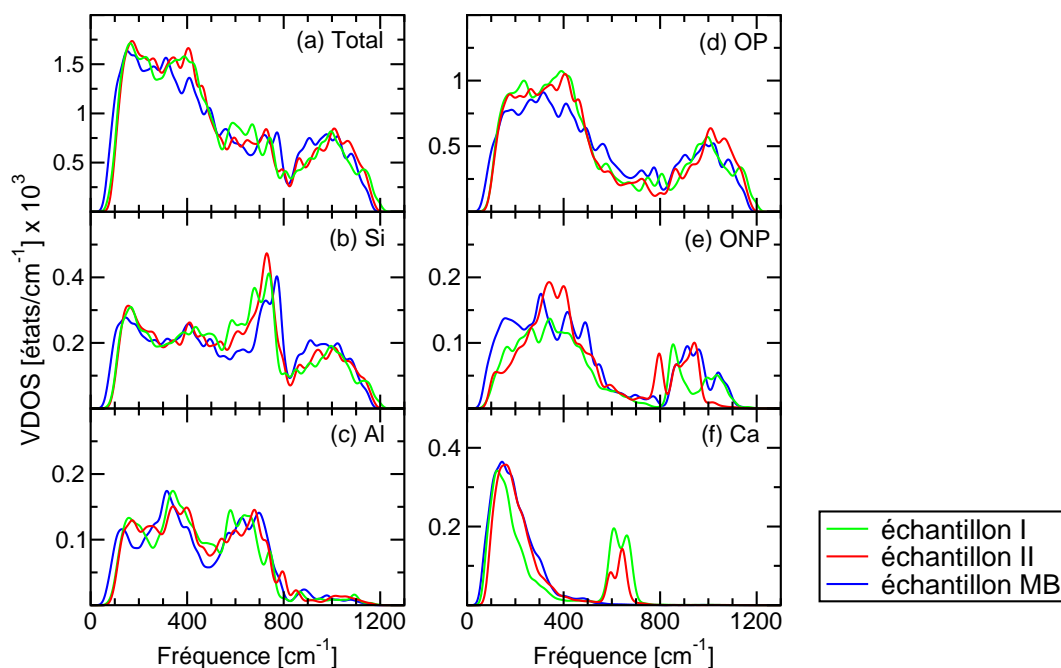


FIG. 4.15 – Décomposition du spectre de vibration par espèce Si, OP, ONP, Al, Ca pour les échantillons 1 et 2 (courbes rouge et verte). Comparaison aux spectres d'un échantillon entièrement obtenu par *ab initio* et de même composition  $(\text{SiO}_2)_{0.67} - (\text{Al}_2\text{O}_3)_{0.12} - (\text{CaO}_2)_{0.21}$  (courbes bleues).

comme il est observé pour les verres CAS fabriqués par la méthode du *couplage*. Par ailleurs, la comparaison des environnements des atomes de calcium des verres couplés et du verre *ab initio* n'a pas montré de différences notables (oxygènes et formateurs voisins, distances inter-atomiques). Les échantillons *couplés* et *ab initio* diffèrent par leur densité atomique de seulement 2.5 %, ce qui ne semble pas être responsable de l'apparition de la bande à haute fréquence. Ce pic à  $600 \text{ cm}^{-1}$  dans les vibrations des atomes de calcium n'a pu être expliqué jusqu'à présent. Il pourrait être dû à des configurations locales particulières créées par la DM classique et stabilisées suite au *couplage* à la méthode de DM *ab initio*, ou à l'application de vitesses de trempe trop élevées [79, 12]. Une statistique plus large permettrait de trancher cette question.

### 4.3 Conclusion

Le *couplage* DM classique / DM *ab initio* montre que des modifications locales des structures sont apportées par la DM *ab initio* mais qu'elles n'affectent pas la topologie des systèmes couplés. La stabilisation en DM *ab initio* des structures générées en DM classique constitue une forme de validation des potentiels de la DM classique. Du point de vue structural, l'imperfection majeure des potentiels classiques utilisés concerne la distance Ca-O. En DM classique, elle est évaluée à 2.50 Å au lieu de 2.35 Å en DM *ab initio*, cette dernière se rapprochant davantage des résultats expérimentaux [27, 28]. La surestimation de la distance Ca-O est confirmée par une approche totalement indépendante basée sur l'utilisation de la technique Monte Carlo Inverse [25] (voir annexe B) sur un échantillon de 1600 atomes. La distance Si-O est légèrement décalée de 0.02 Å par l'ajustement *ab initio* alors que les angles SiOSi et SiOAl décroissent d'environ 10°. L'effet sur les angles a déjà été observé précédemment [13, 78] mais la justification expérimentale reste difficile car la détermination expérimentale des angles SiOSi et SiOAl est indirecte et peu précise [118]. Les faibles écarts entre les échantillons fabriqués par couplage DM classique / DM *ab initio* par rapport à celui entièrement fabriqué en *ab initio*, en particulier sur les modes de vibration des atomes de calcium, mettent en évidence le risque de figer des environnements locaux non physiques. Les temps de relaxation courts de l'étape de DM *ab initio* ne permettent pas de sortir de ces "pièges" de structure. Ces phénomènes sont heureusement marginaux et ne remettent pas en cause la qualité globale de la structure des verres CAS fabriqués en couplant les deux types de DM.

Le *couplage* a aussi montré, au travers du calcul des propriétés vibrationnelles, que la meilleure description des interactions reproduit avec une précision bien meilleure les spectres de vibration des verres CAS. D'autre part, les effets de taille mis en évidence au chapitre 3 et inhérents aux potentiels empiriques sont fortement réduits dans l'approche *ab initio*. La méthode de *couplage* DM classique / DM *ab initio* permet donc de fabriquer des verres dont la structure et les propriétés dynamiques sont proches de l'expérience, avec un gain en temps considérable par rapport à un processus de fabrication qui ne ferait appel qu'à la DM *ab initio*. Nous estimons que le facteur d'accélération à environ 2500.

# Chapitre 5

## Etude de la surface de verres CAS

Ce chapitre présente l'étude de la surface de verres CAS par dynamique moléculaire classique. Deux méthodes de préparation des surfaces ont été abordées. La première consiste à équilibrer un liquide avec une surface libre à haute température et à le tremper, elle correspond à la manière standard de fabrication des verres industriels. La seconde consiste à fracturer un verre à 300 K et à le relaxer.

### 5.1 Méthodes de fabrication

Afin de modéliser la surface, nous avons choisi de conserver les conditions aux limites périodiques dans les trois directions de l'espace. Les surfaces sont générées et équilibrées à partir de systèmes atomiques de 1600 atomes. Ces systèmes ont été fabriqués dans des boîtes de simulation cubiques et ils sont ensuite placés dans des boîtes de simulation non cubiques afin d'introduire un vide et créer ainsi deux surfaces libres (Fig. 5.1). En raison des conditions aux limites périodiques, les systèmes que nous décrivons correspondent à des films infinis d'épaisseur  $E_z$ .

Dans la première méthode de fabrication des surfaces, les films sont équilibrés à 4200 K puis trempés à une vitesse de  $10^{13}\text{K.s}^{-1}$  jusqu'à 300 K. Cette méthode correspond à la méthode classique de génération d'une structure vitreuse en dynamique moléculaire [123, 7]. Les films fabriqués de cette façon seront appelés **VI**. Dans la seconde, les films sont fabriqués directement à partir de verres à 300 K. Initialement dans des boîtes de simulation cubiques, les systèmes sont brusquement fracturés en intercalant des vides tels que ceux décrits sur la



figure 5.1. Ils sont ensuite relaxés en poursuivant la dynamique [93, 8]. Les films fabriqués de cette façon seront appelés **VF** (pour Verre Facturé). Pour chaque méthode de fabrication des films, nous avons préparé quatre systèmes indépendants de 1600 atomes.

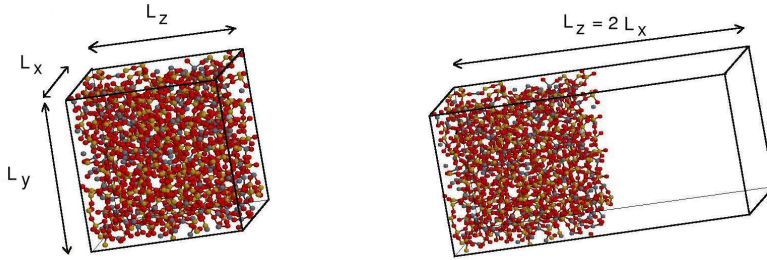


FIG. 5.1 – Etape initiale pour la modélisation d’une surface. A partir d’une configuration cubique (figure de gauche), la surface est générée en poursuivant la dynamique dans une boîte de simulation non cubique telle que  $L_z = 2 L_x$  (figure de droite).

### 5.1.1 Films équilibrés à partir de l’état liquide (VI)

Pour générer les films de type VI, nous utilisons quatre systèmes de 1600 atomes équilibrés à 4200 K dans des boîtes de simulation cubiques durant 450 ps et nous poursuivons la dynamique des systèmes dans des boîtes de simulation non-cubiques. Les caractéristiques de ces systèmes sont données dans le tableau 3.2. Différentes épaisseurs de vide entre les films ont été testées afin de s’assurer que les surfaces qui s’opposent n’interagissent pas au travers du vide. Les paramètres de la sommation d’Ewald ont été déterminés pour chaque configuration et ils sont donnés dans le tableau 5.1.

Pour chaque configuration, la température des systèmes est maintenue à 4200 K durant 180 ps. 180 ps supplémentaires de dynamique sont effectuées dans l’ensemble NVE pour analyser l’influence de  $L_z$ . Nous recherchons le  $L_z$  minimal (pour minimiser les temps de calcul) tel que les surfaces opposées ne s’influencent pas mutuellement. Nous avons finalement choisi  $L_z = 2 L_x$ . Nous n’observons en effet aucune différence entre les configurations pour lesquelles  $L_z$  est supérieur à  $2 L_x$ . Ce résultat s’explique par le fait que la longueur  $2L_z$  est supérieure aux rayons de coupure utilisés pour l’application des potentiels empiriques dans l’espace réel. Les interactions coulombiennes dans l’espace réciproque sont les seules à pouvoir

| $L_z$            | $\kappa L_x$ | $k_{max}$ | Nombre de vecteurs |
|------------------|--------------|-----------|--------------------|
| $1.5 \times L_x$ | 7.5          | 10        | 3920               |
| $2 \times L_x$   | 7.5          | 11        | 6825               |
| $3 \times L_x$   | 7.5          | 12        | 11848              |
| $4 \times L_x$   | 7.2          | 13        | 17907              |
| $8 \times L_x$   | 7.2          | 20        | 93300              |

TAB. 5.1 – Paramètres de la sommation d’Ewald pour différents  $L_z$ .  $\kappa$  est l’inverse de la largeur de la distribution de charges associée aux atomes,  $L_x$  est l’arête de la boîte de simulation suivant la direction  $x$  et  $k_{max}$  est le rayon de coupure dans l’espace réciproque qui détermine le nombre de vecteurs  $\vec{k}$  à considérer.

induire une interaction artificielle entre surfaces, mais comme leur intensité est faible pour des systèmes de cette taille, cet effet est négligeable.

### 5.1.2 Films fabriqués à partir de systèmes à 300 K (VF)

Les films de type VF sont fabriqués à partir de quatre systèmes de 1600 atomes à 300 K générés de la manière présentée dans le chapitre 3 ( $L_x = L_y = L_z = 22.64 \text{ \AA}$ ). Initialement dans des boîtes de simulation cubiques, la dynamique des systèmes est poursuivie après introduction des vides intercalaires tels que  $L_z = 2 L_x$ . L’évolution de la température pour un de ces systèmes est représentée sur la figure 5.2. La relaxation à 300 K produit une réorganisation rapide de la structure qui se traduit par une augmentation d’environ 1000 K de la température globale des échantillons (Fig. 5.3). La figure 5.2 montre la répartition des températures locales au cœur du film. La réorganisation des défauts créés par la fracture de la surface provoque un échauffement rapide sur les surfaces, qui se propage ensuite vers le cœur du film. Après 1800 fs, une homogénéisation de la température est obtenue. La température d’équilibre des échantillons n’excède pas la température de transition vitreuse. Les échantillons sont ensuite trempés avec une vitesse de  $5.10^{13} \text{ K.s}^{-1}$  jusqu’à 300 K.

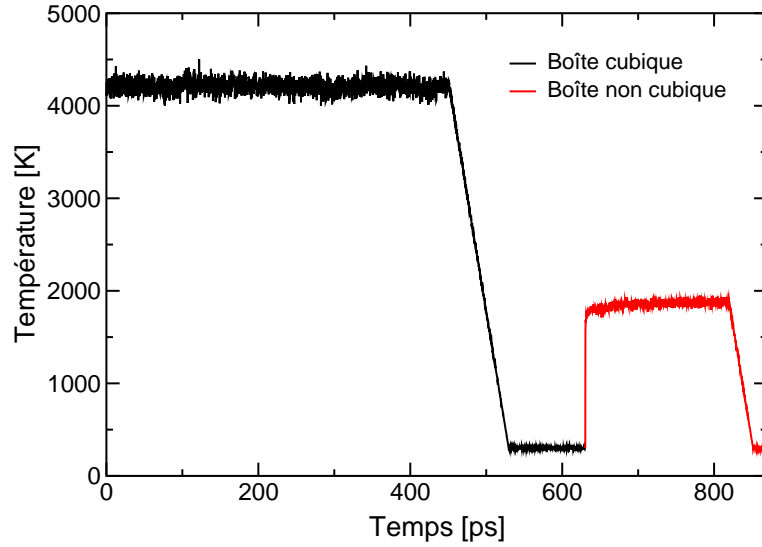


FIG. 5.2 – Histoire en température des systèmes de type VF. La courbe noire correspond aux systèmes lorsqu'ils sont dans des boites de simulation cubiques et la courbe rouge aux systèmes lorsqu'un vide a été intercalé entre les films ( $L_z = 2 L_x$ ).

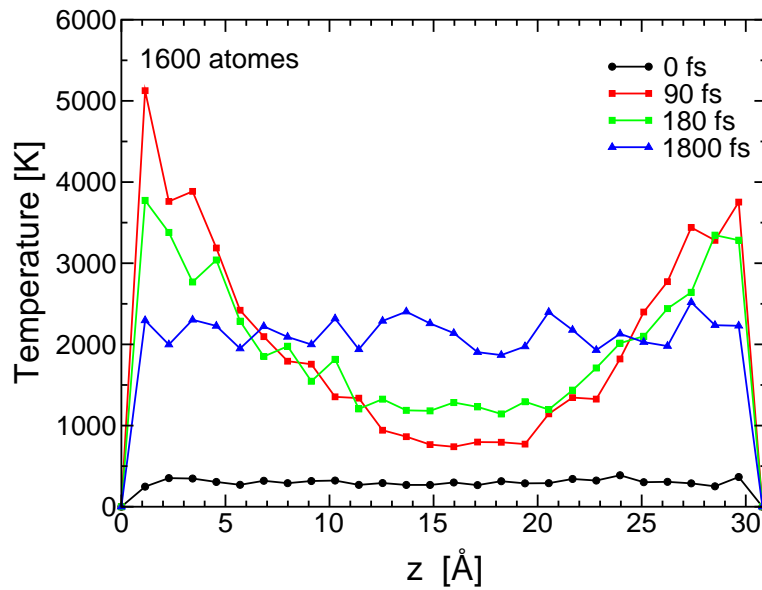


FIG. 5.3 – Evolution de la température le long de l'axe  $z$  au cours des premiers instants de la relaxation d'un film de type VF.

### 5.1.3 Profils de densité

Les profils de densité sont obtenus en calculant la densité de masse à l'intérieur de tranches d'épaisseur  $\Delta z = 2 \text{ \AA}$  perpendiculaires à l'axe  $z$ . La figure 5.4 montre comment nous avons opéré pour représenter les données : des tranches de même épaisseur sont définies perpendiculairement à l'axe  $z$  du centre de masse jusqu'aux surfaces. Dans chaque tranche nous calculons la densité et nous moyennons sur les deux tranches symétriques par rapport au centre de masse (tranches de même couleur sur la figure 5.4). Les profils de densité sont alors représentés à partir du centre de masse vers la surface.

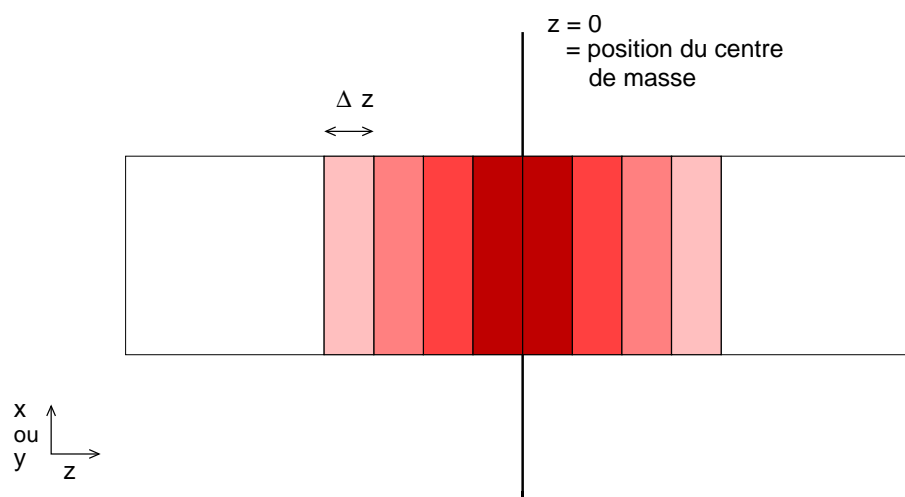


FIG. 5.4 – Schéma du découpage en tranches d'un film pour l'analyse des caractéristiques. Des tranches de même épaisseur sont définies perpendiculairement à l'axe  $z$ , du centre de masse jusqu'aux zones externes. Les différentes caractéristiques sont moyennées sur les tranches symétriques par rapport au centre de masse (rectangle de même couleur sur le schéma) et nous les présentons du centre de masse ( $z = 0$ ) jusqu'à la surface.

La figure 5.5 montre les profils de densité des films VI, des films VF avant relaxation et des films VF après relaxation. La relaxation des films VF se traduit par une expansion des systèmes suivant l'axe  $z$ . Si on définit l'épaisseur des films à partir des atomes dont les coordonnées  $z$  sont les plus éloignées, l'expansion des verres VF est alors de  $4 \text{ \AA}$  suivant la direction  $z$ . Selon la méthode de fabrication des films, les profils de densité sont différents. L'épaisseur des films VI, définie par la même technique, est supérieure de  $4 \text{ \AA}$  à celle des films VF. Ces expansions suivant la direction  $z$  se traduisent par une densité plus faible des systèmes par rapport au solide ( $2.42 \text{ g.cm}^{-3}$ ). La densité moyenne à l'intérieur des films VI

est de  $2.15 \text{ g.cm}^{-3}$  au lieu de  $2.30 \text{ g.cm}^{-3}$  à l'intérieur des films VF. Dans les deux types de films (VI et VF), la densité est homogène à l'intérieur des films. Dans le cas de films de silice pure fabriqués avec des potentiels de type BKS, une densification est observable au voisinage de la surface [123, 125, 131]. Cette densification n'est pas observée ici. Dans les calculs de A. Abbas [2], les profils de densité de films de composition plus complexe, fabriqués par DM classique avec les mêmes types de potentiel que les nôtres, ont aussi été calculés. Ils ne montrent pas non plus la densification observée à la surface de la silice pure. L'absence ou la présence d'une zone dense à la surface des films est sujette à discussion. Elle correspond soit à un artefact des potentiels, soit à un effet de la composition. Le *couplage* d'une surface de silice pure [131] montre cependant que cette zone demeure présente après le couplage *ab initio*. Elle correspond à la présence de tétraèdres reliés par les côtés (anneaux de taille 2). L'absence de tels défauts à la surface de nos films pourrait expliquer l'absence de la zone plus dense à la surface, notamment en raison de l'influence des atomes de calcium sur la topologie du réseau.

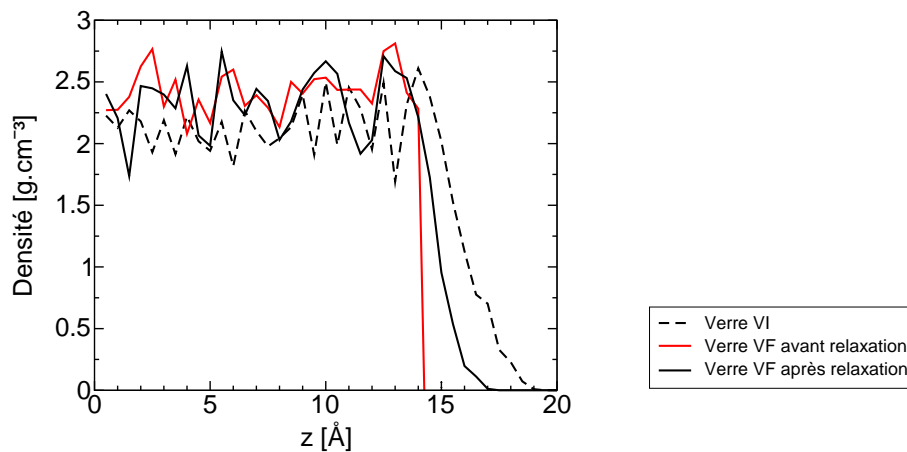


FIG. 5.5 – Densité des surfaces VI et VF le long de l'axe  $z$ .

#### 5.1.4 Répartition des atomes

La figure 5.6 représente les distributions des espèces Si, O, Al et Ca dans les films de type VI dans le liquide (graphe de gauche) et à 300 K (graphe de droite). Les données sont à nouveau représentées du centre de masse vers la surface. Chaque point correspond au nombre d'atomes de l'espèce  $\alpha$  ( $\alpha = \text{Si, O, Al et Ca}$ ) dans une tranche d'épaisseur  $\Delta z = 2 \text{ Å}$  ramené

au nombre total d'atomes de l'espèce  $\alpha$  :

$$\frac{N_\alpha(\Delta z)}{N_\alpha} \quad (5.1)$$

Dans le liquide, seuls les atomes d'oxygène sont uniformément répartis dans l'épaisseur du film (courbe rouge). Le profil de la distribution des atomes de silicium présente deux maxima à 4.5 Å et 14 Å du centre de masse. Celui des atomes d'aluminium présente un minimum à 5 Å et un maximum très marqué à 15 Å. Les atomes d'aluminium s'étendent le plus à l'extérieur de la surface. Le profil de la distribution des atomes de calcium présente un large maximum vers 10 Å et ceux-ci sont en retrait par rapport à la surface car on observe une forte déplétion des atomes de calcium à la surface. La trempe des liquides ne modifie que légèrement les distributions atomiques dans la mesure où la trempe très rapide équivaut à un gel du liquide (graphe de droite sur la figure 5.6). Les atomes étant moins mobiles, les fluctuations d'un point à l'autre sont en revanche fortement amplifiées.

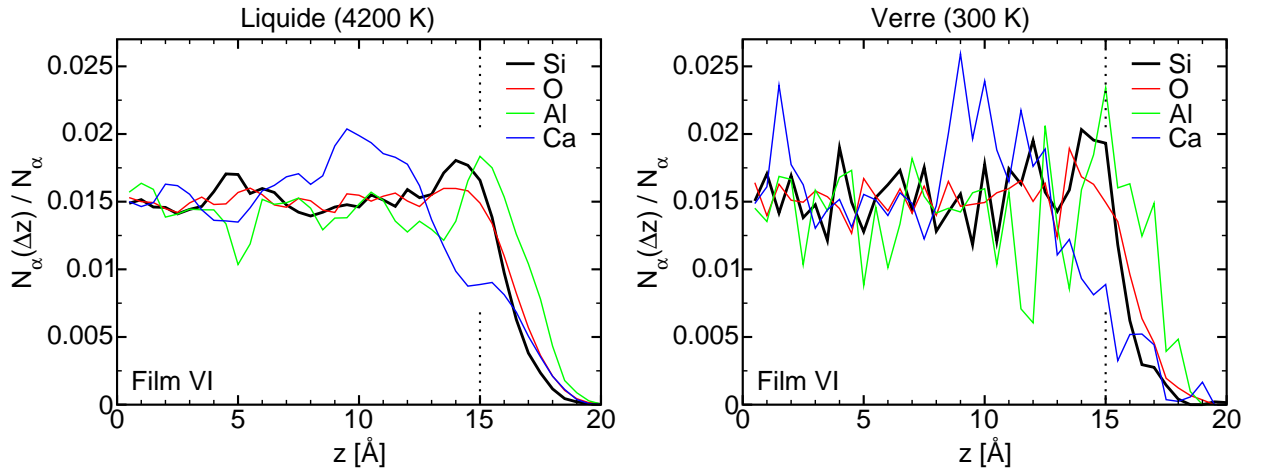


FIG. 5.6 – Distribution des atomes selon l'axe  $z$  du centre de masse vers l'extérieur des films de type VI. La figure de gauche représente les distributions à 4200 K et la figure de droite, celles à 300 K.

Nous retrouvons l'enrichissement en aluminium sur la surface et la surconcentration des atomes de calcium en dessous de celle-ci. Le maximum du profil de densité des atomes de silicium se situe à 14.5 Å. Le premier pic du profil de distribution des atomes de silicium autour de 4 Å dans le liquide, est moins visible à 300 K. Il peut être dû à un effet de fluctuations purement statistiques. Le pic à 1.5 Å, visible sur le profil de densité des atomes de calcium, correspond quant à lui à une fluctuation statistique d'un échantillon particulier.

Les profils des distributions atomiques des films de type VF sont représentés sur la figure 5.7. Bien que l'expansion des systèmes soit moindre dans la direction  $z$  par rapport aux films de type VI, l'organisation des atomes au sein des films reproduit les mêmes tendances. Ainsi les atomes d'oxygène et de silicium ont une répartition homogène le long de l'axe  $z$ , les atomes d'aluminium demeurent le plus à l'extérieur mais le phénomène est moins prononcé, et les atomes de calcium sont en retrait par rapport à la surface des films. Le profil de distribution des atomes de silicium présente aussi un maximum au voisinage de la surface.

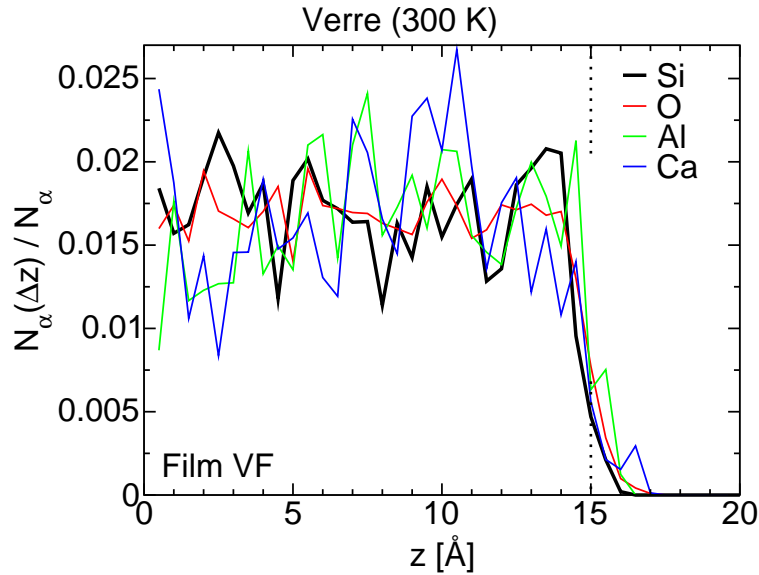


FIG. 5.7 – Profil de distribution des atomes selon l'axe  $z$  du centre de masse vers l'extérieur des films VF à 300 K.

Les énergies potentielles des films de type VF sont de  $-36.77 \pm 0.005$  eV/atome à comparer à  $-36.83 \pm 0.005$  eV/atome pour les films de types VI. Les films de type VI sont alors dans une configuration plus stable que les films de type VF puisque leur énergie potentielle est plus basse. La différence d'énergie entre les deux types de systèmes est cependant faible (0.05 eV/atome). L'excès d'énergie des films de type VF par rapport aux verres de type VI est probablement dû à la non-résorption des défauts de surface au cours de leur fabrication. Une phase plus longue d'équilibration aurait peut-être permis d'atteindre les mêmes énergies pour les deux types de films.

### 5.1.5 Rugosité des surfaces

Dans cette partie, nous cherchons à rendre compte de la rugosité, c'est-à-dire des irrégularités des surfaces que nous avons générées. Pour cela, nous avons choisi une définition simple de la rugosité basée sur la hauteur  $z$  des atomes à la surface des films. En effet, le nombre d'atomes de nos systèmes ne permet pas de retrouver les lois d'échelle et les propriétés propres à la rugosité mesurées sur de grandes surfaces de verres [112, 65, 23, 19].

La figure 5.8 montre un schéma du découpage d'un film pour la détermination de la rugosité. Le film est représenté par le parallélogramme central. Il est découpé en 16 secteurs à partir d'une grille  $4 \times 4$ . Nous avons représenté en bleu clair le secteur A1. Dans chaque secteur, la coordonnée de l'atome le plus à l'extérieur du film sur la surface S1 et sur la surface S2 est repérée. Pour le secteur A1, nous repérons la coordonnée  $Z^{S1}(A1)$  de l'atome le plus à l'extérieur de la surface S1 du film et la coordonnée  $Z^{S2}(A1)$  de l'atome le plus à l'extérieur de la surface S2 du film. Si l'on parcourt tous les secteurs dans le sens A1, A2, A3, A4, B1, B2, ..., D4 et que l'on repère chacune des coordonnées du type  $Z^{Sx}(\text{secteur})$  des atomes les plus à l'extérieur du secteur, on peut alors tracer l'ensemble de ces coordonnées extrêmes (figure 5.9) en fonction du numéro de secteur. On peut noter que l'ordre de parcours des secteurs est sans importance pour la détermination de la rugosité. Chaque point est normalisé en lui retranchant la moyenne de l'ensemble des points mesurés initialement. A partir de la figure 5.9, on peut définir les paramètres de rugosité suivants :

- $R_a = \frac{\sum_{i=1}^N |Z(i)|}{N}$  : la rugosité arithmétique moyenne, qui est égale à la moyenne des valeurs absolues des hauteurs, où  $N$  est le nombre de secteurs,
- $R_p = \max\{Z(i)\}$  : la position de l'atome le plus haut,
- $R_c = |\min\{Z(i)\}|$  : le creux le plus bas,
- $R_t$  : la rugosité totale,  $R_t = R_p + R_c$

La rugosité telle que nous l'avons définie dépend bien évidemment de la finesse du découpage en secteurs. Ainsi, plus le nombre de secteurs est grand et plus l'échelle où l'on regarde la rugosité est petite. Il existe alors une limite inférieure de la taille des secteurs où la rugosité n'est plus quantifiable. Elle correspond à une taille de secteur à partir de laquelle un secteur ne contient pas d'atome. Dans l'étude des films de verre CAS, elle correspond à un découpage des films en  $14 \times 14$  secteurs.



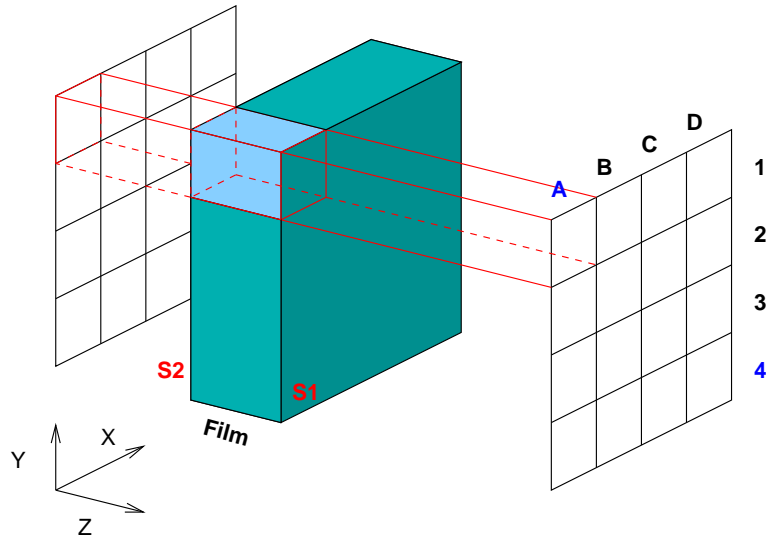


FIG. 5.8 – Schéma du découpage en secteurs du film pour la détermination de la rugosité.

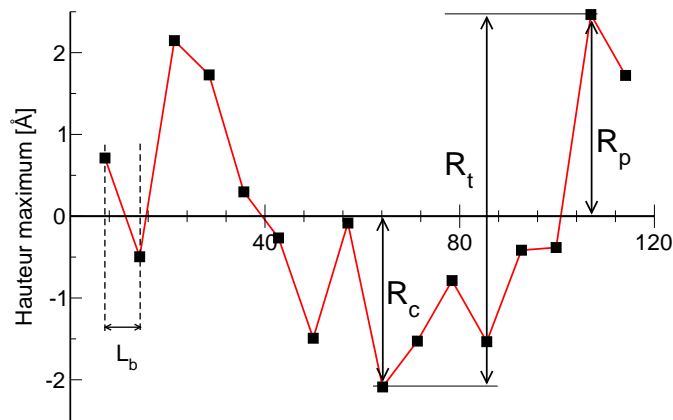


FIG. 5.9 – Hauteur maximale des atomes sur une surface déterminée à partir d'une grille de 4x4 cases. L'axe des abscisses correspond à la distance parcourue en Å lorsque l'on passe d'un secteur à un autre.

La figure 5.10 présente les différents paramètres de rugosité  $R_a$ ,  $R_p$ ,  $R_c$  et  $R_t$  en fonction de différentes largeurs de cases qui définissent le découpage des films en secteurs. Ils ont été calculés dans le cas des films de type VF avant relaxation à 300 K (courbes noires), des films de type VF relaxés à 300 K (courbes rouges) et des films de type VI à 300 K (courbes vertes). L'allure générale des courbes n'a pas de signification physique mais la position des unes par rapport aux autres permet de comparer entre elles les rugosités des surfaces. Ces courbes n'ont un sens qu'à partir de  $L_b = 3.2 \text{ \AA}$ . En dessous de cette limite, les secteurs qui découpent les films sont si fins que de nombreux atomes à l'intérieur des films sont comptabilisés : la surface n'est alors plus définie. Au delà de  $3.2 \text{ \AA}$ , l'échelle à laquelle nous regardons la hauteur des atomes correspond à celle des tétraèdres  $\text{TO}_4$  ( $T = \text{Si}$  ou  $\text{Al}$ ) ou lui est supérieure.

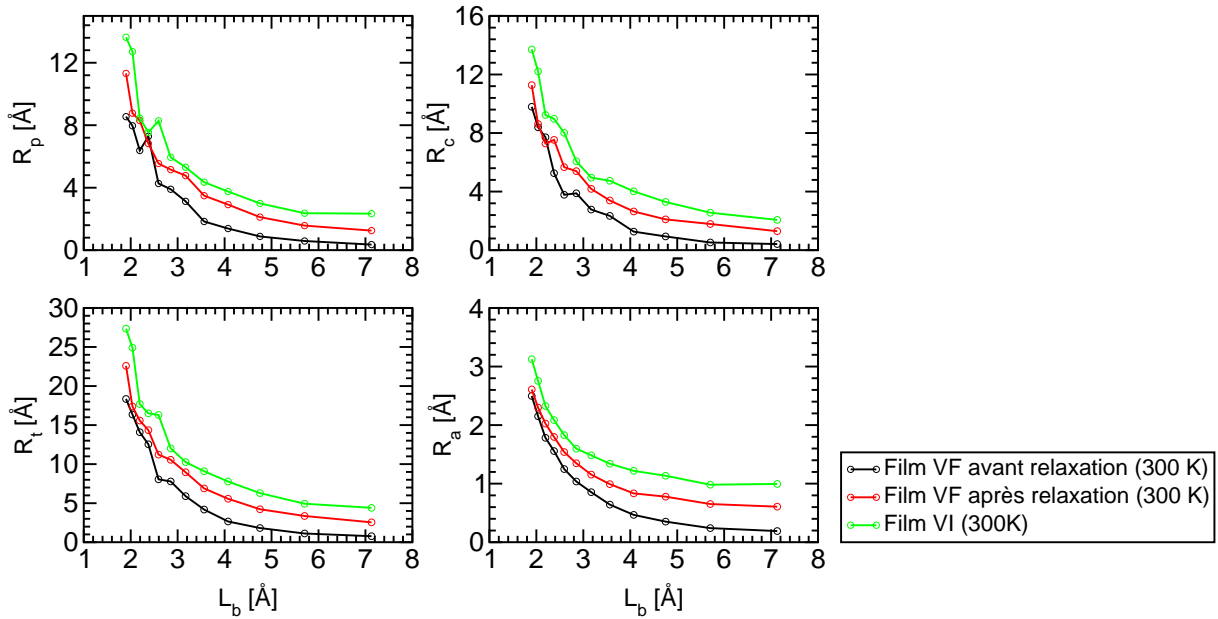


FIG. 5.10 – Paramètres  $R_a$ ,  $R_p$ ,  $R_c$ ,  $R_t$  pour différentes tailles de grilles.

Pour chacune des quantités que nous avons définies ( $R_a$ ,  $R_p$ ,  $R_c$  et  $R_t$ ), il est intéressant de comparer la position relative des courbes correspondantes. Nous commenterons uniquement le paramètre  $R_t$  qui représente la rugosité totale que nous avons définie auparavant et qui est le paramètre le plus significatif pour rendre compte des irrégularités des surfaces. Nous voyons ainsi que la relaxation des films de type VF a pour effet d'augmenter la rugosité totale et donc de creuser la surface des films. Après relaxation, l'écart entre les atomes les plus hauts sur la surface augmente de  $1.78 \text{ \AA}$  à  $3.06 \text{ \AA}$  et il dépend du découpage des films. La rugosité totale se situe entre  $0.77 \text{ \AA}$  et  $5.9 \text{ \AA}$  avant la relaxation et entre  $2.6 \text{ \AA}$  et  $8.9 \text{ \AA}$

après la relaxation pour  $L_b > 3 \text{ \AA}$ . La comparaison de la rugosité totale des films de type VF et des films de type VI montre que les surfaces de type VI sont plus rugueuses. En effet, l'écart entre la hauteur des atomes les plus hauts à la surface des verres de type VI est de  $1.3 \text{ \AA}$  à  $1.9 \text{ \AA}$  supérieur à celui des films de type VF relaxés. Cet écart se situe entre  $4.4 \text{ \AA}$  et  $10.3 \text{ \AA}$  pour  $L_b > 3 \text{ \AA}$ . L'expansion plus grande hors de la surface initiale des atomes d'aluminium lors de la fabrication de film de type VI se traduit donc par un accroissement de la rugosité (en tout cas à l'échelle étudiée ici). La relaxation à haute température n'a pas pour effet de lisser les surfaces mais au contraire d'amplifier les "aspérités" qui sont ensuite figées à température ambiante par trempe rapide.

### 5.1.6 Distribution des anneaux

Les distributions de taille d'anneaux sont calculées comme dans le chapitre 3 où un anneau est défini comme la plus petite boucle formée de liens TO ( $T = \text{Si}$  ou  $\text{Al}$ ). Ces distributions sont présentées sur la figure 5.11 pour les films de type VI et VF. Elles sont très similaires et leur forme est proche des distributions calculées dans le solide où les anneaux de taille 5 et 6 sont majoritaires (cf. chapitre 3). En comparaison avec la surface de la silice pure [123, 131, 41, 42, 107, 24], nous n'observons pas d'anneaux de taille 2 dans les films. Dans la thèse de M. Rarivomanantsoa [125], l'étude de l'implantation d'atomes de sodium à la surface de la silice montre que la quantité d'anneaux de taille 2 est considérablement réduite par la présence des atomes de sodium. Ce résultat suggère que la complexité de notre verre est à l'origine de l'absence d'anneaux de taille 2 à la surface. Il explique ainsi l'absence de densification en surface des verres complexes.

Le figure 5.12 présente la distribution des barycentres des anneaux de différentes tailles pour les films de type VI et VF en fonction de leur position le long de l'axe  $z$ . Une surconcentration des anneaux de taille 3, 4, 9 et 10 est visible dans la zone externe des films. La surconcentration des anneaux de taille 3 et 4 correspond à l'effet de la surface qui favorise une augmentation des anneaux de petites tailles [123, 107]. Les anneaux de taille 9 et 10 dans la zone externe des films sont parallèles aux plans XY des surfaces [125], leur faible quantité dans le cœur des films est due au caractère dépolymérisé de la structure dans la zone sur-concentrée en atomes de calcium. Elle est peut-être aussi due à la faible épaisseur de nos films.

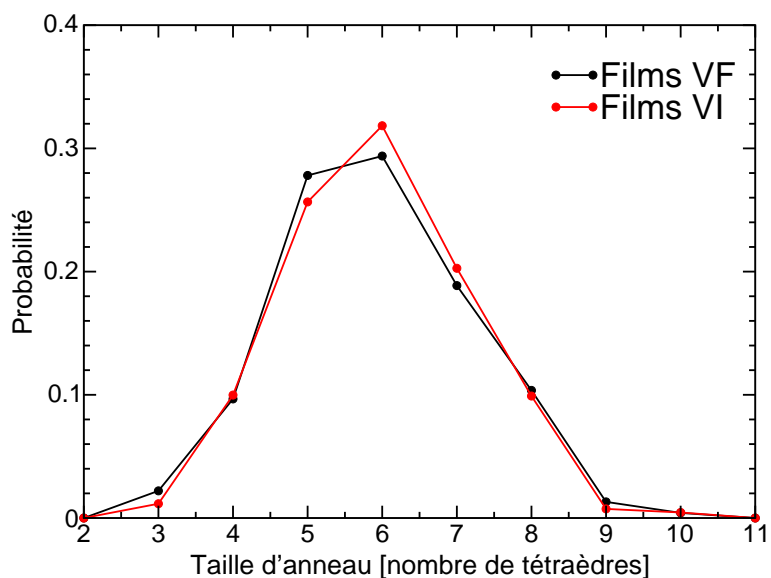


FIG. 5.11 – Distribution de la taille des anneaux dans les films de type VI et VF.

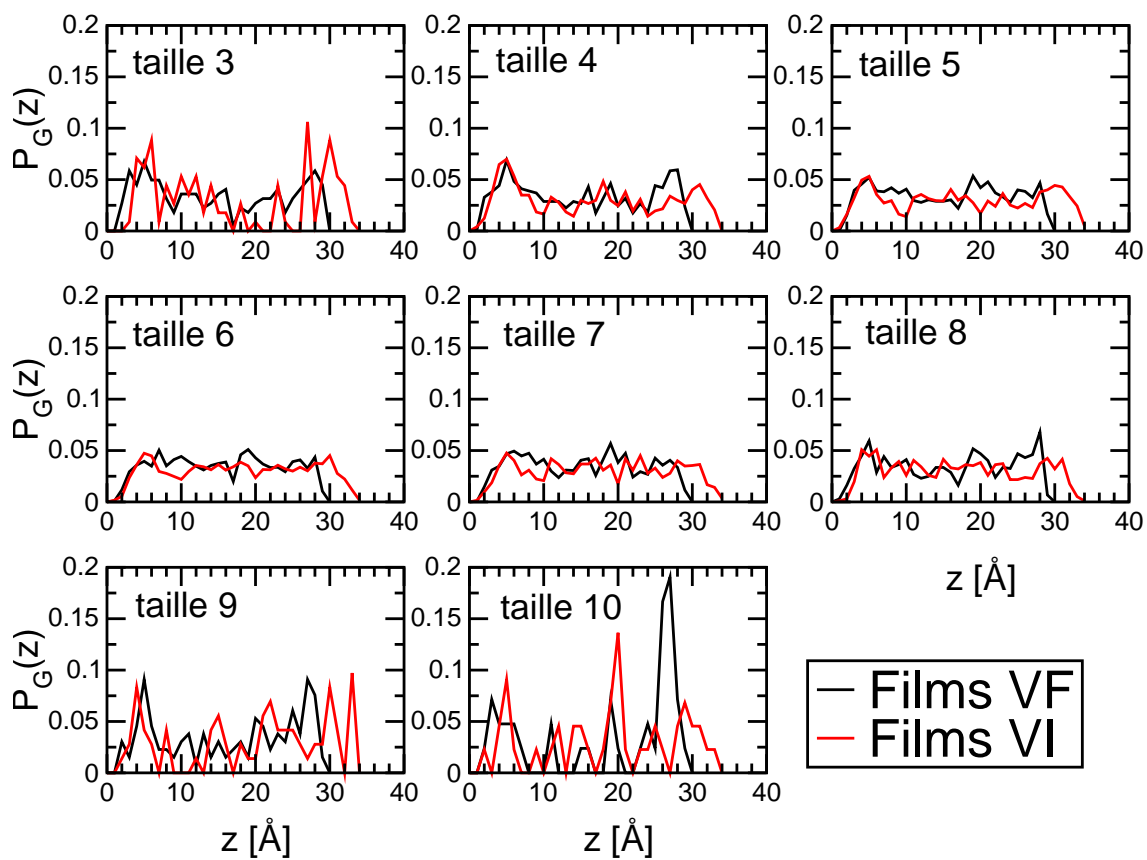


FIG. 5.12 – Distribution des barycentres des anneaux de taille 3 à 10 pour les films de type VI et VF le long de l'axe  $z$ .

Dans l'étude structurale qui suit, nous ne présenterons que les caractéristiques issues des verres VI, celles des verres VF seront données en annexe C.

## 5.2 Etude de la structure des films VI

L'analyse structurale des surfaces est effectuée dans des tranches  $\Delta z$  d'épaisseur 2 Å. Les caractéristiques de la structure sont présentées du centre de masse vers l'extérieur des films comme pour les profils de densité (paragraphe 5.1.5) et elles sont moyennées sur les quatre échantillons indépendants.

### 5.2.1 Distances inter-atomiques

Les fonctions de distribution radiales ne sont pas adaptées à l'étude des corrélations entre atomes en raison de la présence des surfaces. Ces fonctions sont en effet normalisées en considérant une symétrie sphérique des systèmes. Dans le solide, la normalisation est possible car les systèmes sont infinis dans les trois directions de l'espace grâce aux conditions aux limites périodiques. Les films sont infinis uniquement dans les directions x et y de l'espace. Nous aurions pu adopter une normalisation à symétrie cylindrique où l'axe principal est dirigé suivant z. Les fonctions ainsi calculées seraient principalement représentatives des distances entre atomes dans les directions x et y, sans information sur les distances selon l'axe z. Nous avons préféré, pour conserver un maximum d'information sur les environnements locaux, représenter les distributions des distances interatomiques Si-O, Al-O et Ca-O dans des tranches d'épaisseur  $\Delta z = 2$  Å allant du centre de masse jusqu'à la surface. La distribution des distances interatomiques d'une paire  $\alpha$  ( $\alpha = \text{Si-O}, \text{Al-O}$  ou  $\text{Ca-O}$ ) dans une tranche  $\Delta z$  est alors donnée par :

$$P(r) = \frac{1}{N_\alpha} \sum_{I=1}^{N_\alpha} \delta(r - r_\alpha) \quad (5.2)$$

où  $r_\alpha$  correspond à la distance interatomique d'une paire  $\alpha$  dans la tranche  $\Delta z$  et  $N_\alpha$  est le nombre de paires  $\alpha$  de la tranche  $\Delta z$ . Nous nous sommes limités aux couronnes de premiers voisins autour des cations.

La figure 5.13 montre les distributions des distances interatomiques Si-O en différenciant les différents environnements locaux des atomes d'oxygène : atomes d'oxygène pontants (OP),

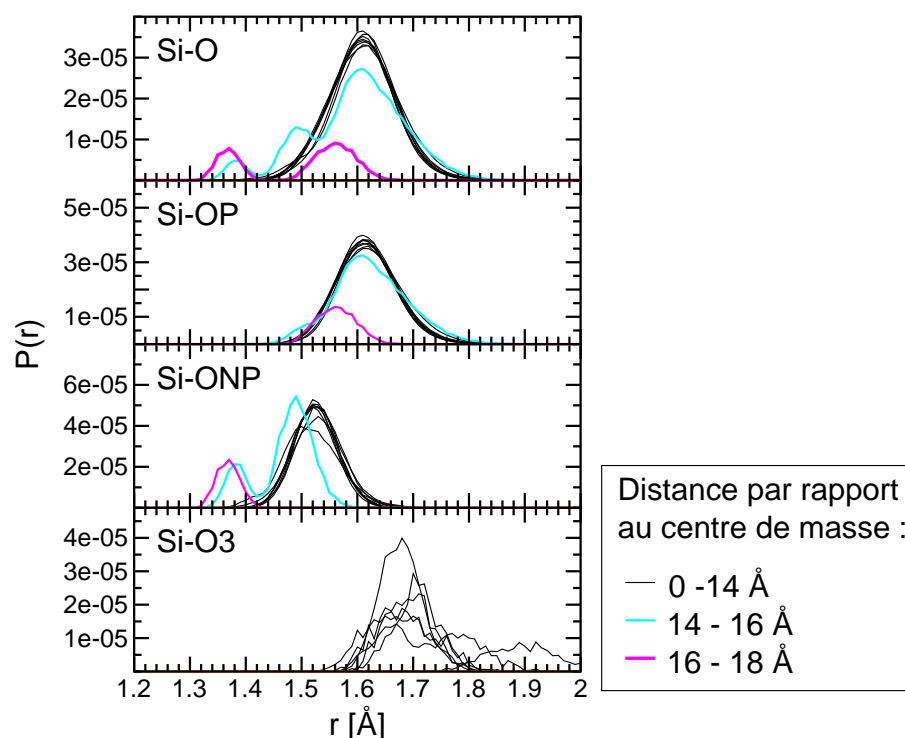


FIG. 5.13 – Distributions des distances interatomiques Si-O, Si-OP, Si-ONP et Si-O3 calculées dans des tranches d'épaisseur  $\Delta z = 2 \text{ \AA}$  définies à partir du centre de masse jusqu'à la surface des films.

non pontants (ONP) et tricoordonnés (O3). Le premier graphe de la figure 5.13 correspond aux distributions des distances Si-O sans différenciation des atomes d'oxygène. A l'intérieur des films, c'est-à-dire pour les tranches qui s'étendent du centre de masse jusqu'à la distance de  $14 \text{ \AA}$ , les distributions des distances Si-O sont similaires. Elles ont une forme en cloche avec un maximum à  $1.61 \text{ \AA}$ . Au voisinage de la surface, entre  $14$  et  $16 \text{ \AA}$ , trois pics sont présents à  $1.37$ ,  $1.49$  et  $1.61 \text{ \AA}$  et, entre  $16$  et  $18 \text{ \AA}$ , deux pics seulement subsistent à  $1.36 \text{ \AA}$  et  $1.56 \text{ \AA}$ . Le second graphe de la figure 5.13 correspond aux distributions interatomiques Si-O en ne considérant que les atomes d'oxygène pontants. Nous pouvons ainsi voir que la distance Si-OP la plus probable à l'intérieur des films est égale à  $1.61 \text{ \AA}$ . Au voisinage de la surface, la distance Si-OP est plus courte, égale à  $1.56 \text{ \AA}$ , ce qui explique le pic observé à  $1.56 \text{ \AA}$  sur la courbe du graphe qui tient compte de tous les atomes d'oxygène. Le troisième graphe montre les distributions des distances interatomiques Si-O en ne considérant que les atomes d'oxygène non pontants (Si-ONP). Les distances Si-ONP sont plus courtes que les distances Si-OP. Elles sont égales à  $1.52 \text{ \AA}$  à l'intérieur des films au lieu de  $1.37 \text{ \AA}$  et  $1.49 \text{ \AA}$

entre 14 et 16 Å du centre de masse. A la surface, les distances Si-ONP sont égales à 1.37 Å et elles sont responsables du premier pic observé dans la distribution totale des distances Si-O.

L'analyse directe de la structure montre que ces faibles distances Si-O correspondent aussi bien à des liaisons pendantes à la surface libre qu'à la présence de Si-ONP-Ca. Ces distances Si-O particulières sont présentes en très faible quantité puisqu'il y a environ quatre distances Si-O égales à 1.37 Å ou à 1.49 Å par surface libre. Nous n'avons pas observé de corrélation entre les distances et le fait que l'ONP soit lié à un atome de calcium ou libre. Le dernier graphe de la figure 5.13 présente les distributions des distances Si-O en ne considérant que les atomes d'oxygène tricoordonnés (Si-O3). La faible quantité d'atomes d'oxygène tricoordonnés ne permet pas d'attribuer précisément une distance correspondante Si-O3. La figure 5.13 montre cependant que la distance Si-O3 est plus élevée que la distance Si-OP et, nous l'estimons à 1.67 Å. De plus, nous n'observons pas d'atomes d'oxygène tricoordonnés à la surface.

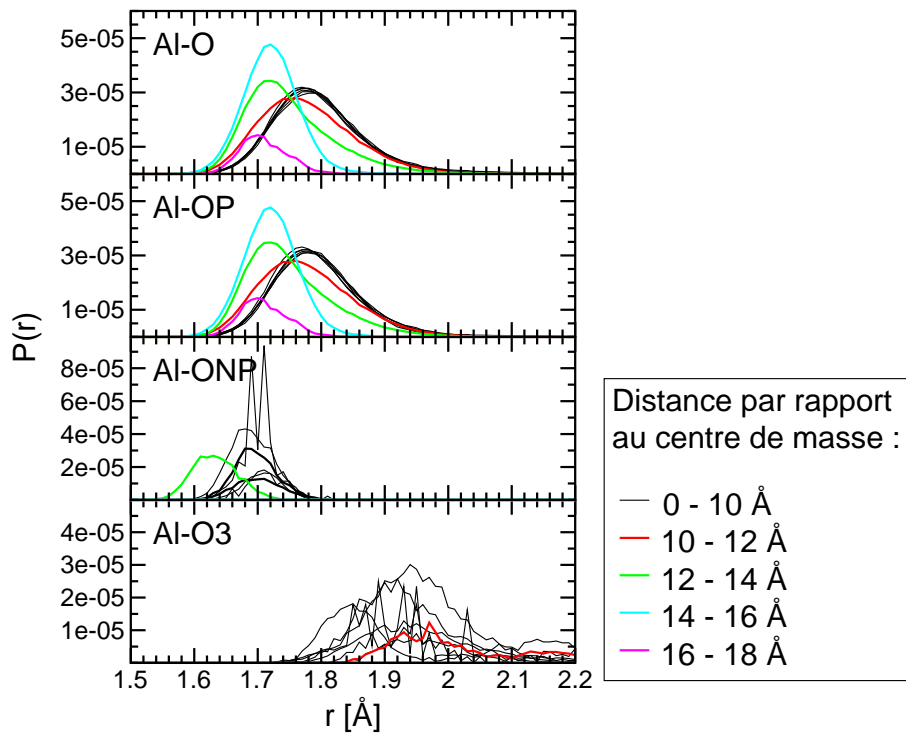


FIG. 5.14 – Distributions des distances interatomiques Al-O, Al-OP, Al-ONP et Al-O3 calculées dans des tranches d'épaisseur  $\Delta z = 2$  Å définies à partir du centre de masse jusqu'à la surface des films.

Les mêmes remarques s'appliquent aux distances Al-O dont les distributions sont représentées dans la figure 5.14. Sur cette figure, nous avons différencié les cas des atomes d'oxygènes pontants, non pontants et tricoordonnés et calculé les distributions interatomiques correspondantes : Al-O, Al-OP, Al-ONP et Al-O3. La zone externe des films où l'on observe de plus faibles distances interatomiques est plus large que dans le cas des paires Si-O. Son épaisseur est de 8 Å au lieu de 4 Å pour les paires Si-O. En raison de la faible quantité d'atomes d'oxygène non pontants liés aux atomes d'aluminium, la participation des distances Al-ONP à la distribution totale des distances Al-O est faible. Ce qui explique notamment que les distributions des distances Al-O et Al-OP soient identiques. Aussi, nous n'observons pas, comme dans le cas des paires Si-O, un doublement ou un triplement des distributions des distance Al-O au voisinage de la surface. La différenciation des atomes d'oxygène pontants, non pontants et tricoordonnés montre des distances Al-O plus longues pour les liaisons Al-O3 et plus courte pour les liaisons Al-ONP. A l'intérieur des films, les liaisons Al-OP valent 1.78 Å au lieu de 1.68 Å pour la liaison Al-ONP, et entre 1.83 Å et 1.96 Å pour la liaison Al-O3. A la surface, il est à noter qu'il n'y a pas de liaisons Al-ONP entre 14 et 18 Å du centre de masse, de même qu'il n'y a pas de liaisons Al-O3 entre 12 et 18 Å du centre de masse. De la zone la plus externe de la surface à la zone interne, la distance Al-OP évolue de 1.71 Å à 1.78 Å.

Les distributions des distances Ca-O le long de l'axe z sont représentées sur la figure 5.15 pour les différents types d'atomes d'oxygène. En raison de l'ordre local moins marqué des atomes de calcium, les distributions sont plus étalées et il est plus difficile d'attribuer une distance interatomique à la liaison Ca-O. Toutefois, on observe comme précédemment un décalage général des distributions vers des distances Ca-O plus faibles dans la partie la plus externe de la surface. De la zone externe (appauvrie en calcium) à l'intérieur, la distance Ca-ONP évolue de 2.30 à 2.41 Å. Les distances Ca-OP ne sont pas affectées par la surface, le maximum des distributions se situe entre 2.50 et 2.54 Å. Bien que l'on n'observe pas de densification à la surface, il est intéressant de noter que l'ensemble des distances interatomiques sont plus courtes dans cette zone. La réduction des distances interatomiques est liée la présence du vide au delà de la surface qui induit un rapprochement plus étroit des ions.



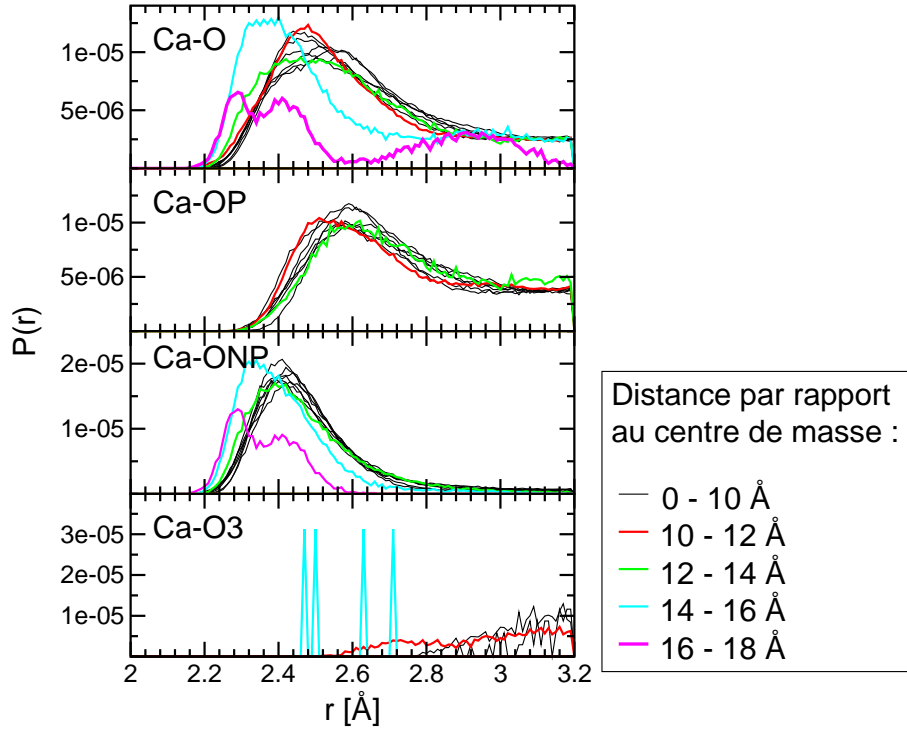


FIG. 5.15 – Distributions des distances interatomiques Ca-O, Ca-OP, Ca-ONP et Ca-O3 calculées dans des tranches d'épaisseur  $\Delta z = 2 \text{ \AA}$  définies à partir du centre de masse jusqu'à la surface des films.

### 5.2.2 Coordinences des atomes de silicium et d'aluminium

La figure 5.16 présente les coordinences des atomes formateurs de réseau (Si et Al) du centre de masse des films vers la surface. Pour cela, nous prenons pour origine les atomes formateurs de réseau dans des tranches d'épaisseur  $\Delta z = 2 \text{ \AA}$  et nous comptons tous les atomes d'oxygène voisins à l'intérieur des rayons de coupure  $R_c^{\text{SiO}} = 2 \text{ \AA}$  et  $R_c^{\text{AlO}} = 2.2 \text{ \AA}$ . La normalisation est effectuée par rapport au nombre d'atomes formateurs Si ou Al dans les tranches :

$$P(z) = \frac{N_x^T(\Delta z)}{N_T(\Delta z)} \quad (5.3)$$

où  $N_x^T(\Delta z)$  est le nombre de formateurs T (T = Si ou Al) avec x atomes d'oxygène voisins dans la tranche d'épaisseur  $\Delta z$  et  $N_T(\Delta z)$  est le nombre total de formateurs dans la tranche considérée.

A l'intérieur des films, les atomes de silicium sont en coordinence 4, ce qui correspond

aux caractéristiques du solide. Au voisinage de la surface, la coordinnence du silicium est plus faible car il existe des entités  $\text{SiO}_3$ . Ces défauts sont généralement observés en modélisation par dynamique moléculaire [2, 162, 154, 6] et sont confirmés expérimentalement dans l'étude de films minces de silice pure par spectroscopie XPS [69] et par diffraction des électrons [108, 60, 61]. La présence de ces entités dans la zone externe de la surface produit un excès de charge  $(\text{SiO}_3)^+$ , qui peut expliquer la probable répulsion des atomes de calcium et donc leur retrait vers l'intérieur du système.

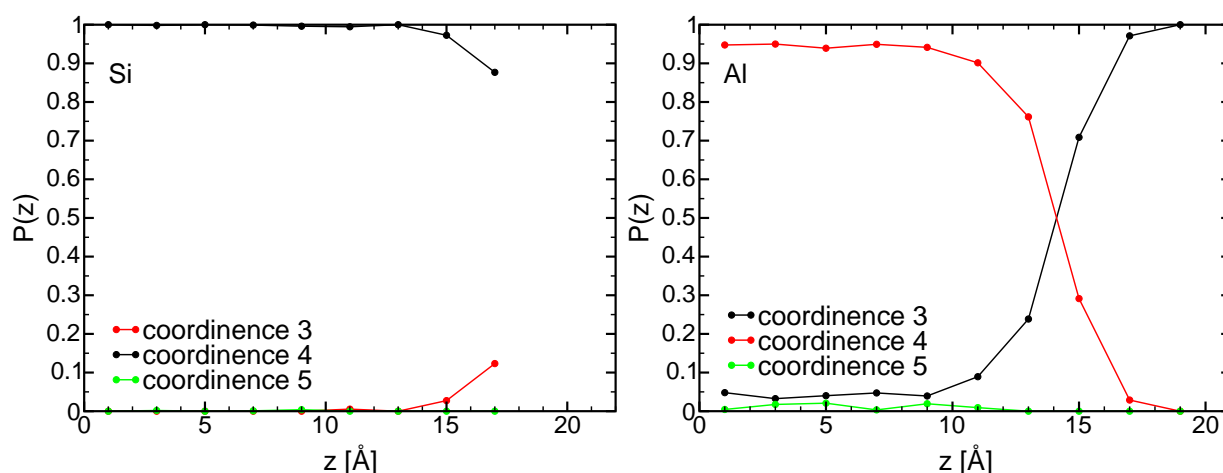


FIG. 5.16 – Proportion de Si (graphe de gauche) et Al (graphe de droite) en coordinnence 3, 4 et 5 selon l'axe  $z$ , du centre de masse vers l'extérieur de la surface.

Les atomes d'aluminium sont majoritairement en coordinnence 4 à l'intérieur des films. A la différence du solide, des atomes d'aluminium en coordinnence 3 sont présents dans toute l'épaisseur des films (figure 5.16, graphe de droite). Dans la zone interne des films, 5 % des atomes d'aluminium sont en coordinnence 3 et tous les atomes d'aluminium le sont en surface. On peut aussi noter la présence d'aluminium en coordinnence 5 dans la zone interne. La charge de ces entités peut éventuellement amplifier le retrait des atomes de calcium par rapport à la surface. A ce niveau de description, nous ne disposons pas de données expérimentales qui nous permettent de vérifier la validité de ces résultats. Ils peuvent être dûs aux potentiels empiriques qui ne permettent pas de retrouver un ordre tétracoordonné autour des atomes d'aluminium. La DM *ab initio* pourrait être un moyen de validation de ces entités en surface.

### 5.2.3 Environnement des atomes d'oxygène

La figure 5.17 montre les proportions d'oxygène pontants (OP), non pontants (ONP) et tricoordonnés (O3) dans des tranches d'épaisseur  $\Delta z = 2 \text{ \AA}$ , du centre de masse vers l'extérieur de la surface. Les calculs ont été effectués en prenant pour origine les atomes d'oxygène dans les tranches  $\Delta z$  et en considérant tous les formateurs pour comptabiliser le nombre de voisins. Comme pour la coordinence des formateurs de réseau, nous avons adopté la normalisation suivante :

$$P(z) = \frac{N_x^O(\Delta z)}{N_O(\Delta z)} \quad (5.4)$$

où  $N_x^O(\Delta z)$  est le nombre d'atomes d'oxygène avec  $x$  formateurs voisins dans la tranche d'épaisseur  $\Delta z$  et  $N_O(\Delta z)$  est le nombre total d'atomes dans la tranche considérée.

Au centre de la surface, la quantité d'atomes d'oxygène non pontants correspond à ce qui est observé dans le solide (entre 10.7 % et 11.8 %). Entre 9 et 11  $\text{\AA}$  du centre de masse, la sur-concentration en atomes de calcium, qui est nettement visible sur la figure 5.6, entraîne une augmentation de la proportion d'ONP en dessous de la surface. La figure 5.17 montre la répartition des OPs, ONPs et O3 du centre de masse vers la surface. La normalisation des données est la suivante :

$$P'(z) = \frac{N_x^O(\Delta z)}{N_O^x} \quad (5.5)$$

où  $N_x^O(\Delta z)$  est le nombre d'atomes d'oxygène avec  $x$  formateurs voisins dans la tranche d'épaisseur  $\Delta z$  et  $N_O^x$  est le nombre total d'atomes d'oxygène ayant  $x$  formateurs voisins. Cette normalisation permet de connaître la répartition des différents types d'atomes d'oxygène dans l'épaisseur des films.

Nous pouvons ainsi voir sur cette figure que de part et d'autre de la sur-concentration en atomes d'oxygène non-pontants, il existe une zone enrichie en O3 (fluctuations statistiques ?). La figure 5.17 montre aussi que dans la zone externe de la surface, les atomes d'oxygène sont principalement des atomes non pontants en raison du vide. Le nombre d'ONPs à la surface libre est estimé à 6.8 ONP par  $\text{nm}^2$  si nous les dénombrons à partir de 16  $\text{\AA}$  du centre de masse. Dans la silice, le nombre de groupes hydroxyl à la surface se situe expérimentalement entre 4.5 et 6.2 ONPs par  $\text{nm}^2$  [173, 70]. Nous n'avons pas trouvé de références pour notre

composition. Nous pouvons noter qu'en raison des difficultés à déterminer l'environnement des atomes de calcium, nous n'avons pas pu différencier les ONPs dûs à la surface libre et ceux dûs à la présence des atomes de calcium. Le nombre d'ONP susceptible d' "accrocher" des groupements O-H devrait alors être inférieur si l'on élimine les ONPs dûs aux atomes de calcium.

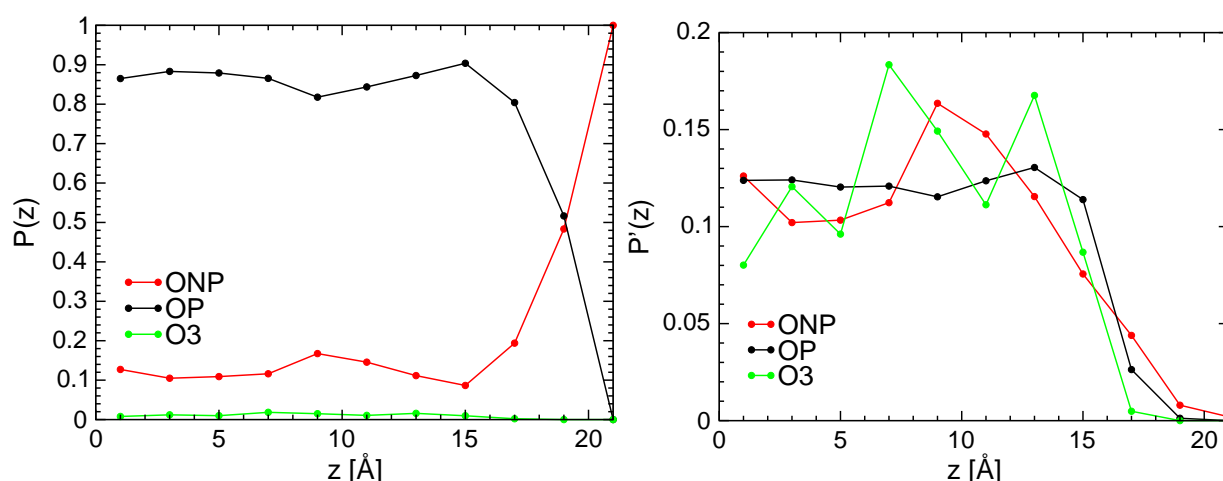


FIG. 5.17 – Proportion d’atomes d’oxygène pontants, non pontants et tricoordonnés le long de l’axe  $z$ , du centre de masse vers l’extérieur de la surface (à gauche). Répartition des atomes d’oxygène pontants, non pontants et tricoordonnés selon l’axe  $z$ , du centre de masse vers l’extérieur de la surface (à droite).

## 5.2.4 Connectivité du réseau vitreux

Afin de rendre compte de la connectivité du réseau, nous avons calculé les environnements  $Q_x$  des formateurs de réseau Si et Al (voir chapitre 3.4.4). Les profils des répartitions de ces différents environnements sont représentés dans la figure 5.18. Les calculs ont été effectués en prenant pour origine les atomes formateurs Si et Al dans des tranches d’épaisseur  $\Delta z = 2 \text{ \AA}$  et en regardant leur environnement par rapport à tous les autres formateurs Si et Al (seuls les atomes d’aluminium de coordinence 4 sont pris en compte, la faible proportion d’atomes d’aluminium en coordinence 3 ne permettant pas une statistique suffisante). La normalisation des données est la suivante :

$$P(z) = \frac{Q_x^T(\Delta z)}{N_T(\Delta z)} \quad (5.6)$$

où  $Q_x^T(\Delta z)$  est le nombre de formateurs T (T = Si ou Al) avec x formateurs (Si ou Al) voisins dans la tranche d'épaisseur  $\Delta z$  et  $N_T(\Delta z)$  est le nombre total de formateurs dans la tranche considérée.

Le rôle de modificateur de réseau des atomes de calcium est visible dans la zone de sur-concentration. Dans cette zone, une diminution des atomes de silicium  $Q_4$  se traduit par une augmentation des espèces  $Q_3$  et  $Q_2$ . On observe également une diminution du nombre d'atomes d'aluminium  $Q_4$  parallèlement une augmentation des espèces  $Q_3$ . L'augmentation des atomes aluminium en configuration Q d'ordre inférieur n'est pas observée. Ce résultat est cohérent avec ce qui est observé dans le solide où les ONPs se situent majoritairement sur les atomes de silicium. A la surface, les atomes d'aluminium qui sont tétracoordonnés sont tous en environnement  $Q_4$  et les atomes d'aluminium en coordinence 3 possèdent tous des atomes d'oxygène pontants.

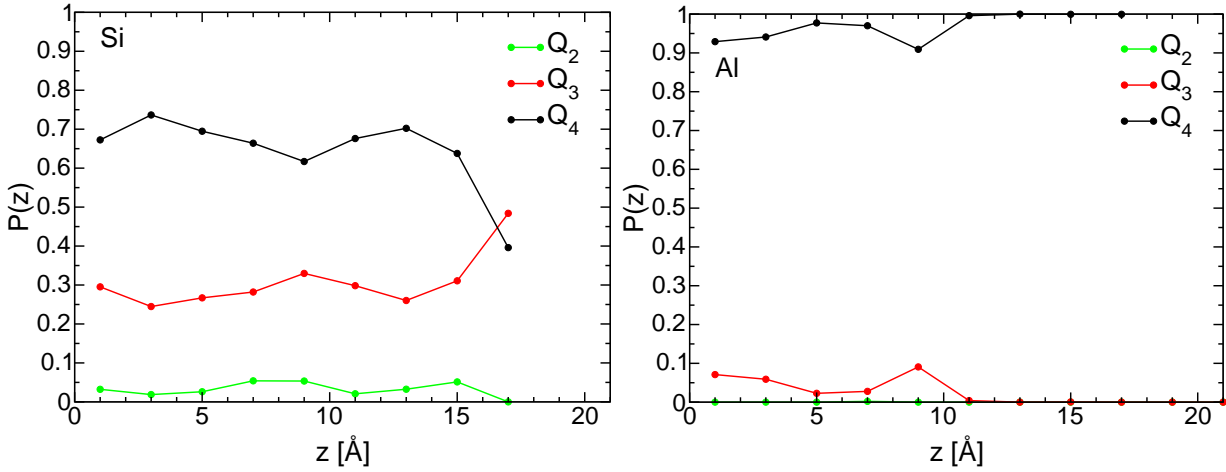


FIG. 5.18 – Proportion des atomes de silicium (à gauche) et d'aluminium (à droite) en configuration  $Q_2$ ,  $Q_3$  et  $Q_4$  selon l'axe  $z$ , du centre de masse vers la surface.

### 5.2.5 Distributions angulaires

Les distributions angulaires OSiO, SiOSi, OAlO, AlOAl et SiOAl ont été calculées dans les tranches d'épaisseur  $\Delta z = 2 \text{ \AA}$  du centre de masse vers la surface. Pour un triplet, on considère l'atome central contenu dans la tranche et tous les atomes voisins qu'ils soient ou non dans la tranche. Pour une tranche  $\Delta z$ , les distributions angulaires sont données par :

$$P(\theta) = \frac{1}{N_\alpha} \sum_{I=1}^{N_\alpha} \delta(\theta - \theta_\alpha) \quad (5.7)$$

où  $\theta_\alpha$  correspond à l'angle  $\alpha$  considéré ( $\alpha = \text{OSiO}$ ,  $\text{SiOSi}$ ,  $\text{OAlO}$ ,  $\text{AlOAl}$  et  $\text{SiOAl}$ ) dans la tranche  $\Delta z$  et  $N_\alpha$  est le nombre de triplets  $\alpha$  de la tranche  $\Delta z$ .

Les figures 5.19 et 5.20 montrent les distributions  $\text{OSiO}$  et  $\text{OAlO}$  à l'intérieur des films. Les distributions  $\text{OSiO}$  ont une forme symétrique comme dans le solide et elles sont centrées sur  $108^\circ$ . A partir de  $14 \text{ \AA}$  du centre de masse, les distributions sont déformées et il apparaît un second pic autour de  $122^\circ$  qui correspond à l'angle des entités  $\text{SiO}_3$ . Les distributions  $\text{OAlO}$  présentent les mêmes caractéristiques mais leurs formes sont moins symétriques en raison d'une plus faible statistique. Le second pic apparaît à partir de  $14 \text{ \AA}$  du centre de masse. Il est centré sur  $118^\circ$  et il correspond aux entités  $\text{AlO}_3$ .

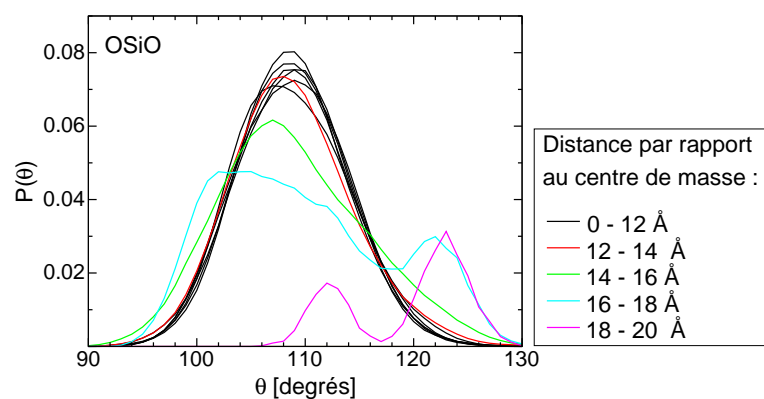


FIG. 5.19 – Distributions des angles  $\text{OSiO}$  calculées dans des tranches d'épaisseur  $\Delta z = 2 \text{ \AA}$  du centre de masse jusqu'à l'extérieur des films.

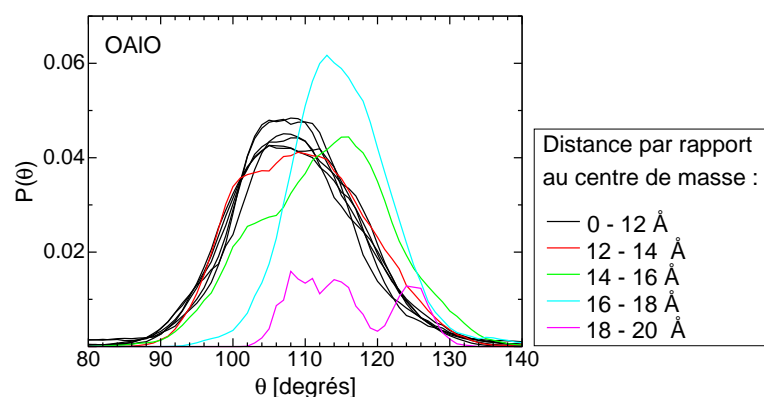


FIG. 5.20 – Distributions des angles  $\text{OAlO}$  calculées dans des tranches d'épaisseur  $\Delta z = 2 \text{ \AA}$  du centre de masse jusqu'à l'extérieur des films.

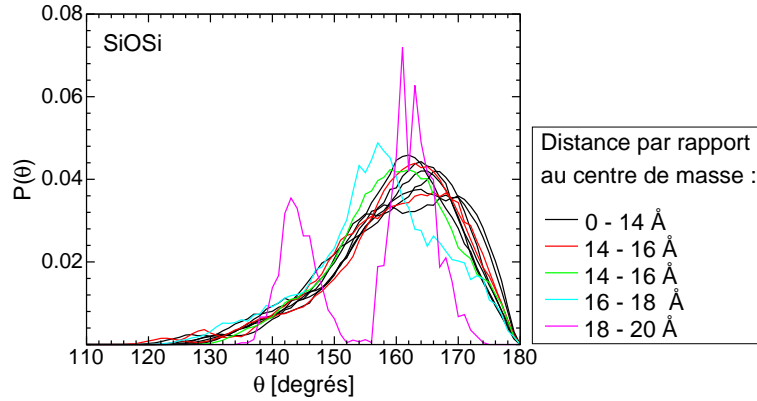


FIG. 5.21 – Distributions des angles SiOSi calculées dans des tranches d'épaisseur  $\Delta z = 2 \text{ \AA}$  du centre de masse jusqu'à l'extérieur des films.

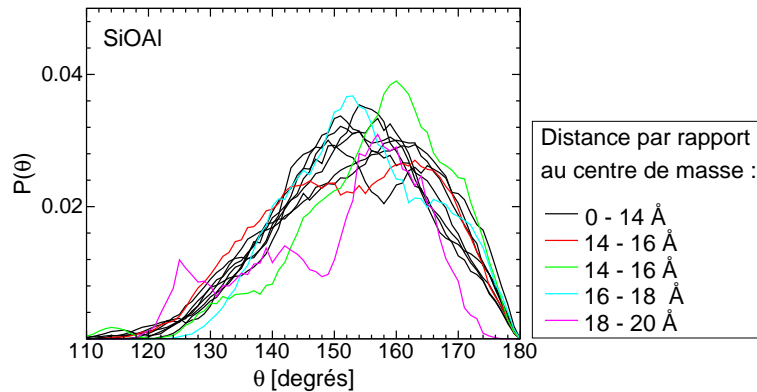


FIG. 5.22 – Distributions des angles SiOAl calculées dans des tranches d'épaisseur  $\Delta z = 2 \text{ \AA}$  du centre de masse jusqu'à l'extérieur des films.

Les figures 5.21 et 5.22 présentent les distributions angulaires SiOSi et SiOAl. Il est plus difficile de dégager une tendance pour ces distributions angulaires en fonction de la position des atomes d'oxygène le long de l'axe  $z$ . On peut cependant noter que le maximum des distributions SiOSi est centré sur de plus grandes valeurs par rapport au solide, entre  $162^\circ$  et  $168^\circ$ . Un décalage de  $10^\circ$  est aussi observé pour le maximum des distributions des angles SiOAl qui se situe autour de  $150^\circ$  et  $160^\circ$ . Ce décalage est caractéristique d'une expansion des systèmes et il est observé dans des études sur la dépendance des caractéristiques structurales en fonction de la pression [115, 163]. Le dédoublement de la distribution angulaire SiOSi dans la tranche située entre 18 et  $20 \text{ \AA}$  du centre de masse est dû à un faible nombre d'angle SiOSi (deux seulement).

La figure 5.23 montre les distributions angulaires AIOAl calculées dans des tranches d'épaisseur  $\Delta z = 2 \text{ \AA}$  à partir du centre de masse vers l'extérieur des films. Le faible nombre de AIOAl, de part notre composition mais aussi du fait de l'exclusion des atomes d'aluminium [106, 141], ne montre pas de tendance particulière : les distributions s'étalent de  $90^\circ$  à  $175^\circ$ .

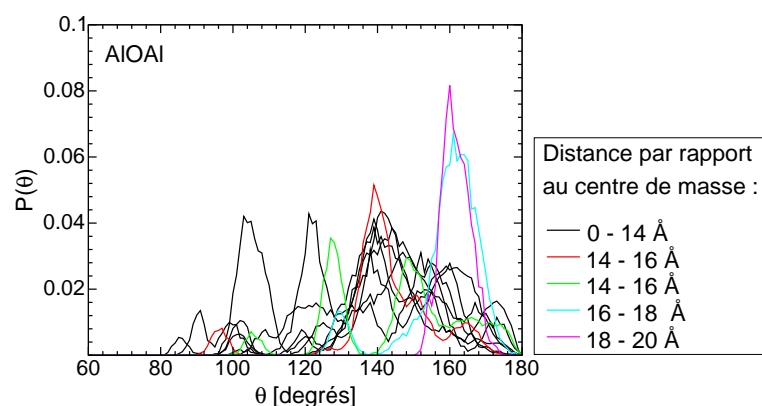


FIG. 5.23 – Distributions des angles AIOAl calculées dans des tranches d'épaisseur  $\Delta z = 2 \text{ \AA}$  du centre de masse jusqu'à l'extérieur des films.

A partir de  $16 \text{ \AA}$  du centre de masse, nous avons comptabilisé les nombres de SiOSi, SiOAl et AIOAl qui sont des sites potentiellement hydrolysables et nous en dénombrons 9.8, 6.6 et 0.9 par  $\text{nm}^2$ , respectivement. Ces quantités restent cependant à confirmer car nous n'avons pas tenu compte du caractère irrégulier des surfaces (rugosité).

## 5.3 Affinement par DM *ab initio* de la structure d'une surface

### 5.3.1 Préparation de l'échantillon

Afin d'effectuer un affinement par DM *ab initio* d'une surface d'une centaine d'atomes (suivant la méthode présentée dans le chapitre 4), nous avons préparé un échantillon en DM classique de 300 atomes de la même manière que les films de type VI. Dans un premier temps, le système de 300 atomes (66 Si, 189 O, 24 Al et 21 Ca) est généré à partir d'un système cubique de 100 atomes que l'on a répliqué trois fois dans la direction  $z$ . Le système correspond alors à un parallélépipède de dimensions  $11.32 \text{ \AA} \times 11.32 \text{ \AA} \times 33.96 \text{ \AA}$  et il est



équilibré pendant 360 ps à 4200 K. Le système est ensuite placé dans une boîte de simulation de dimension  $11.32 \text{ \AA} \times 11.32 \text{ \AA} \times 67.92 \text{ \AA}$  sur laquelle les conditions aux limites périodiques sont appliquées. Les paramètres de la sommation d'Ewald ont été déterminés de la façon présentée dans le paragraphe 2.1.4 :  $\alpha L = 6.8$  et  $k_{\max} = 18$ . Pour équilibrer le système, 180 ps de dynamique sont effectués en maintenant la température et 180 ps supplémentaires dans l'ensemble NVE. La trempe du système est alors réalisée à une vitesse de  $10^{13} \text{ K.s}^{-1}$  jusqu'à 300 K et 100 ps de dynamique sont effectuées à cette température dans l'ensemble NVE.

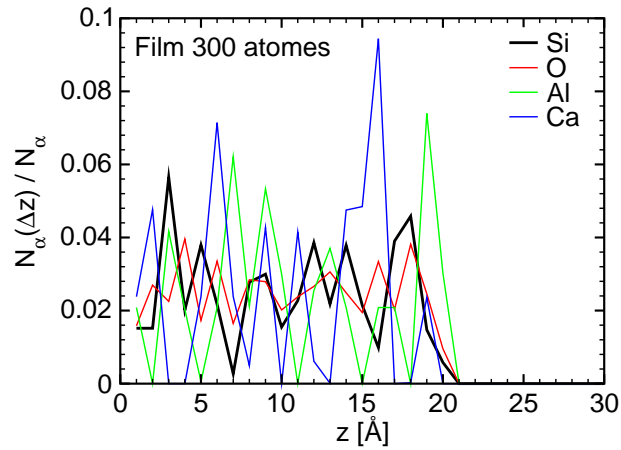


FIG. 5.24 – Distribution des atomes le long de l'axe z du centre de masse vers l'extérieur du film de 300 atomes.

La figure 5.24 présente les distributions des atomes Si, O, Al et Ca le long de l'axe z du centre de masse du film vers l'extérieur de celui-ci. Nous vérifions alors que la distribution des atomes correspond à celle observée dans les systèmes de 1600 atomes (paragraphe 5.1.4). Nous retrouvons bien l'enrichissement en aluminium sur la surface et le retrait des atomes de calcium.

Le système de 300 atomes est trop volumineux pour réaliser l'affinement en DM *ab initio* car il demanderait trop de ressources informatiques. Nous avons donc choisi de réaliser le *couplage* en coupant la surface suivant un plan xy afin de ne prendre en compte qu'une centaine d'atomes. De l'échantillon de 300 atomes, nous ne retenons donc que 104 atomes (22 Si, 65 O, 8 Al et 9 Ca) à partir d'une des deux surfaces du film. Ces atomes sont contenus dans une cellule de  $11.32 \text{ \AA} \times 11.32 \text{ \AA} \times 12.85 \text{ \AA}$  et la charge globale du système est nulle. La figure 5.27 montre le système de 300 atomes ainsi que la partie utilisée pour l'affinement. Comme deux atomes de silicium se sont retrouvés en coordinence 3 suite à la coupure, nous

leur avons rajouté des atomes d'oxygène pour qu'ils soient en coordinence 4. La charge globale de l'échantillon est alors de -4 et nous complétons le système par quatre atomes d'hydrogène dans le prolongement de quatre liaisons Si-O pour annuler la charge et éviter tout problème de polarisation.

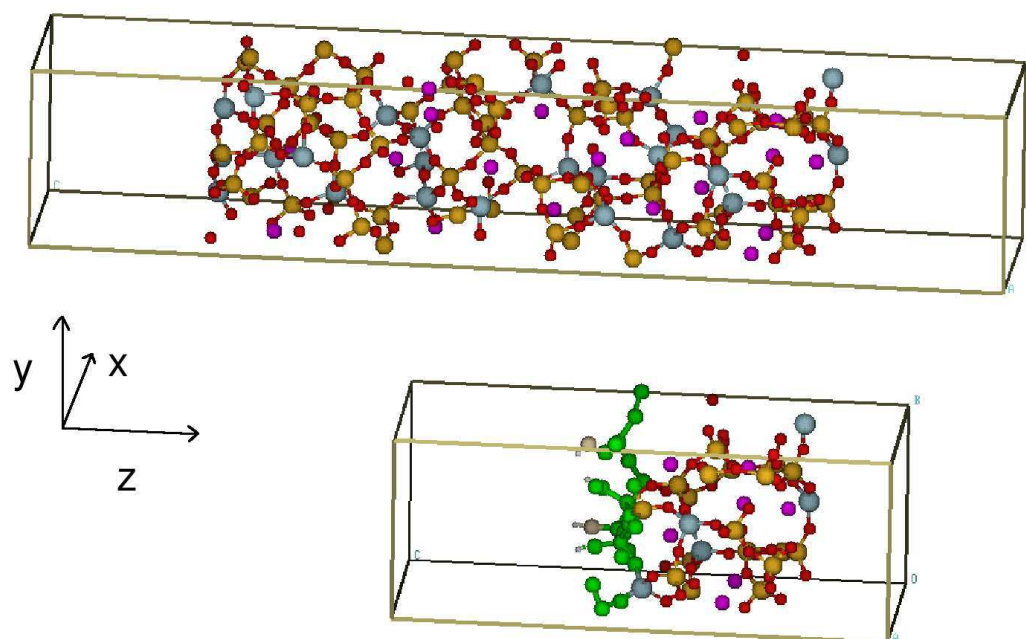


FIG. 5.25 – Film de type VI de 300 atomes fabriqué par DM classique (en haut). Système issu du film de 300 atomes utilisé pour effectuer le *couplage* (en bas). Les atomes en vert correspondent au atomes qui sont gelés durant la dynamique *ab initio*. A gauche de cette zone, les deux atomes d'oxygène et les quatre atomes d'hydrogène qui ont été rajoutés sont visibles en couleur grisée, ils sont gelés durant la dynamique.

### 5.3.2 Caractéristique de la DM *ab initio*

Pour la description des atomes Si, O, Al et Ca, nous utilisons les mêmes paramètres de calcul que ceux utilisés pour l'affinement des structures (chapitre 4). Pour décrire les atomes d'hydrogène, nous utilisons une fonctionnelle de type B-LYP. Un pseudopotentiel de type Troullier-Martins est utilisé pour décrire la région de cœur. Le système est placé dans une boîte de simulation de dimension  $11.32 \text{ \AA} \times 11.32 \text{ \AA} \times 22.64 \text{ \AA}$  sur laquelle les conditions aux limites périodiques sont appliquées. Durant la dynamique, les atomes de la

surface correspondant à l'intérieur du film sont gelés sur une épaisseur de 4 Å. Le détail du nombre d'atomes gelés est donné dans le tableau 5.2. Le pas de temps pour résoudre les équations du mouvement est de 0.097 fs et nous avons généré 1 ps de dynamique. Pour l'analyse de la structure, nous n'avons considéré que les atomes non gelés. L'analyse et les changements opérés sont étudiés avec ces atomes en DM classique et en DM *ab initio*.

|       | Nombre d'atomes gelés | Nombre d'atomes non gelés | Total |
|-------|-----------------------|---------------------------|-------|
| Si    | 4                     | 18                        | 22    |
| O     | 18                    | 49                        | 67    |
| Al    | 3                     | 5                         | 8     |
| Ca    | 2                     | 7                         | 9     |
| H     | 4                     | 0                         | 4     |
| Somme | 31                    | 79                        | 110   |

TAB. 5.2 – Atomes gelés et non gelés au cours de la DM *ab initio*.

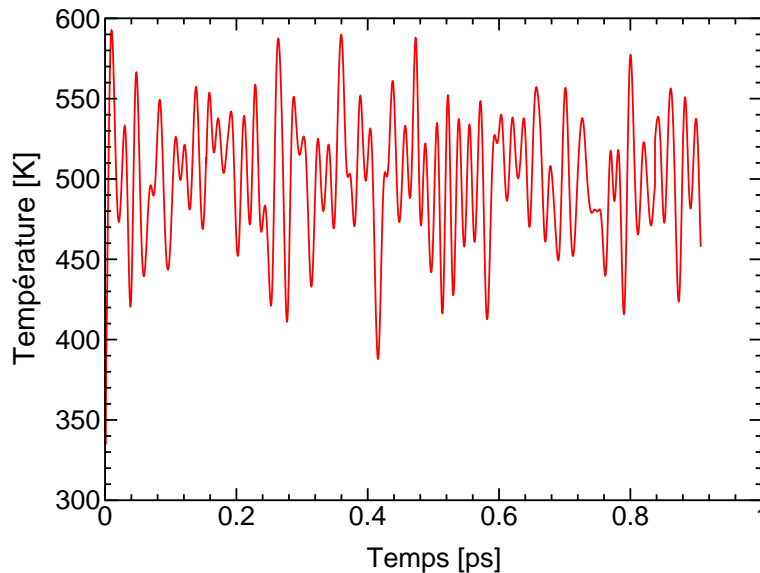


FIG. 5.26 – Température de l'échantillon au cours de la DM *ab initio*.

Comme pour l'ajustement de structures de verre 'solide', une augmentation rapide de la température jusqu'à 500 K est observée dès les premiers instants de la DM *ab initio* (figure 5.26). Elle correspond à la stabilisation des atomes dans leur minimum d'énergie. Cette augmentation de la température n'affecte pas la connectivité du réseau vitreux : tous les

motifs structuraux sont conservés après le couplage.

|                  | Nombre |
|------------------|--------|
| SiO <sub>4</sub> | 22     |
| AlO <sub>4</sub> | 5      |
| AlO <sub>3</sub> | 3      |
| OP               | 50     |
| ONP              | 17     |

TAB. 5.3 – Motifs structuraux du film.

Tous les atomes de silicium sont tétracoordonnés. Trois atomes d'aluminium sont en coordination 3 dont deux à la surface et les deux autres sont tétracoordonnés. 13 atomes d'oxygène sont non pontants (nous ne comptons pas ceux sur lesquels un atome d'hydrogène est ajouté). En considérant que les atomes de Ca jouent soit un rôle de compensateur de charge, soit de modificateur de réseau, 18 charges positives sont “disponibles” et on dénombre 5 charges négatives dues aux AlO<sub>4</sub>. L'équilibre des charges des différents motifs structuraux est ainsi respecté :

$$\begin{array}{rcl}
 5 \text{ AlO}_4 & = & - 5 \\
 13 \text{ ONP} & = & - 13 \\
 9 \text{ Ca} & = & + 18 \\
 \hline
 & & 0
 \end{array}$$

La figure 5.27 présente les distributions des distances interatomiques Si-O, Al-O et Ca-O au sein des échantillons classique et *ab initio* en considérant les atomes non figés. Comme nous pouvons le remarquer, nous observons les mêmes modifications que lors de l'affinement du solide, à savoir une augmentation des distances Si-O (+ 0.03 Å) et une diminution de la distance Ca-O. La faible statistique ne permet pas d'évaluer la diminution des distances Ca-O à partir de la distribution. On observe aussi une diminution de 0.02 Å des distances Al-O qui ne se produit pas dans le cas du solide. La moyenne des distances Si-O et Al-O est répertoriée dans le tableau 5.4.

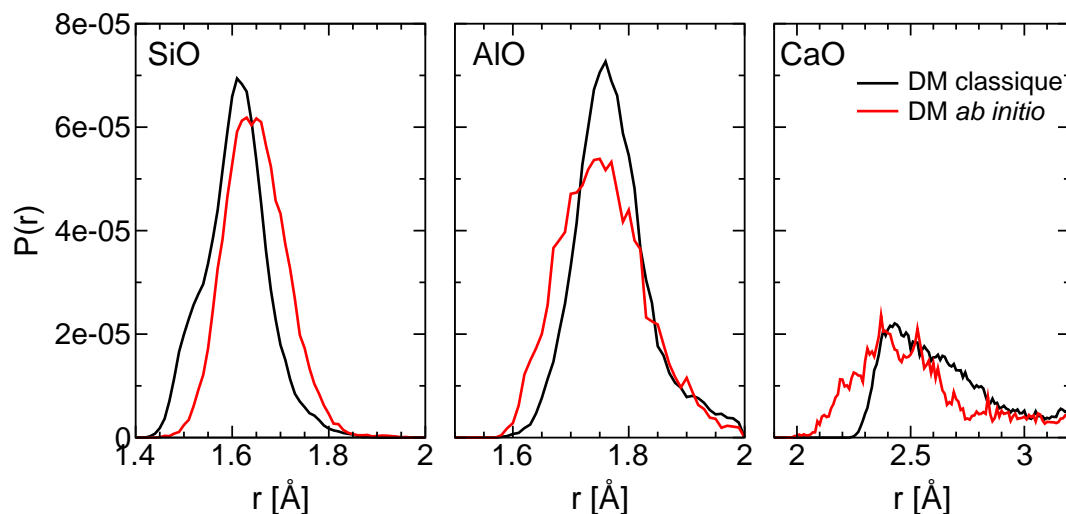


FIG. 5.27 – Distributions des distances Si-O, Al-O et Ca-O calculées pour les atomes non figés en DM classique et en DM *ab initio*.

| Distance (Å) | DM classique | DM <i>ab initio</i> |
|--------------|--------------|---------------------|
| Si-O         | 1.615        | 1.655               |
| Al-O         | 1.778        | 1.761               |

TAB. 5.4 – Moyenne des distributions des distances interatomiques Si-O, Al-O et Ca-O en DM classique et DM *ab initio*.

Comme la liaison Ca-O est mal définie, nous présentons sur la figure 5.28 la moyenne de la distribution des distances Ca-O pour plusieurs rayons de coupure en DM classique et DM *ab initio*. Par rapport à la DM classique, les distances Ca-O sont de 0.08 à 0.1 Å plus courtes en DM *ab initio*. Cet écart est plus faible que dans le verre CAS décrit dans le volume où il était de 0.16 Å (chapitre 3).

La figure 5.29 présente les distributions des angles AlOAl, SiOSi, SiOAl, OSiO et OAIO avant et après le couplage. Comme pour le solide, les angles OSiO et OAIO sont peu affectés par le *couplage*. On observe aussi une diminution des angles SiOSi et SiOAl d'environ 10°. Un seul angle AlOAl est présent dans la structure. En DM *ab initio*, cet angle est figé et il a pour valeur 163.84° au lieu de 164.86° en DM classique. La valeur moyenne des distributions angulaires sont données dans le tableau 5.5.

| Angle (degrés) | DM <i>ab initio</i> | DM classique |
|----------------|---------------------|--------------|
| SiOSi          | 147.2               | 158.6        |
| SiOAl          | 137.8               | 149.1        |
| OSiO           | 108.8               | 108.8        |
| OAIO           | 111.9               | 110.4        |
| AlOAl          | 163.8               | 164.9        |

TAB. 5.5 – Moyennes des distributions angulaires SiOSi, SiOAl, OSiO, OAIO et AlOAl en DM classique et DM *ab initio*.

### 5.3.3 Conclusion

La stabilisation de la température de la surface *couplé* à la DM *ab initio* montre que le système généré par la DM classique est stable et qu'il peut constituer un modèle pour l'étude de l'interaction avec H<sub>2</sub>O. Les modifications qui s'opèrent lors du couplage sont très similaires à celles observées lors de l'ajustement de systèmes solides. On observe ainsi la diminution des angles SiOSi et SiOAl, une augmentation des distances Si-O et une diminution des distances Ca-O. La connectivité du réseau n'est pas affectée par le *couplage* et toutes les entités de la surface perdurent : nombre d'ONPs, coordinence des atomes et liens entre atomes. Afin de tester une possible réorganisation de la surface, la température de l'échantillon a été portée à 1000 K en appliquant une distribution de Maxwell-Boltzmann aux vitesses des atomes. La poursuite de la dynamique durant 0.5 ps à cette température n'a pas montré de modifications de la structure et confirme donc la stabilité du système.

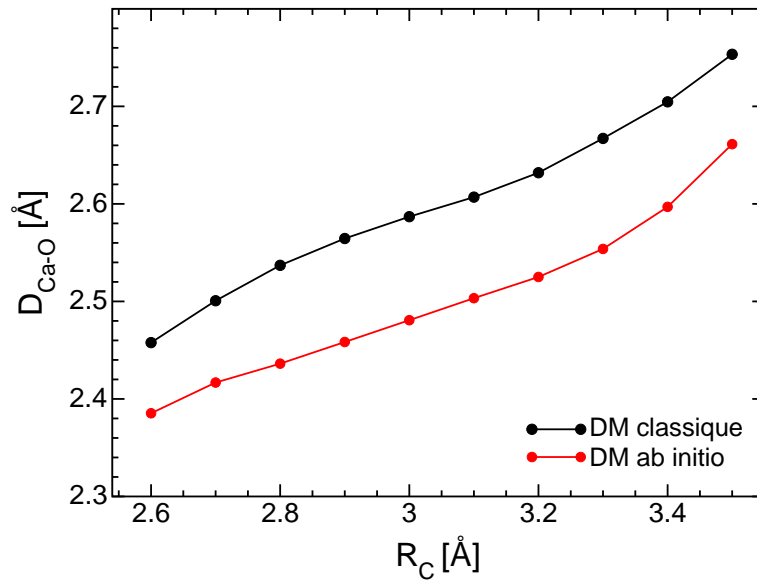


FIG. 5.28 – Moyenne de la distribution des distances Ca-O en DM classique et DM *ab initio* en fonction du rayon de coupure.

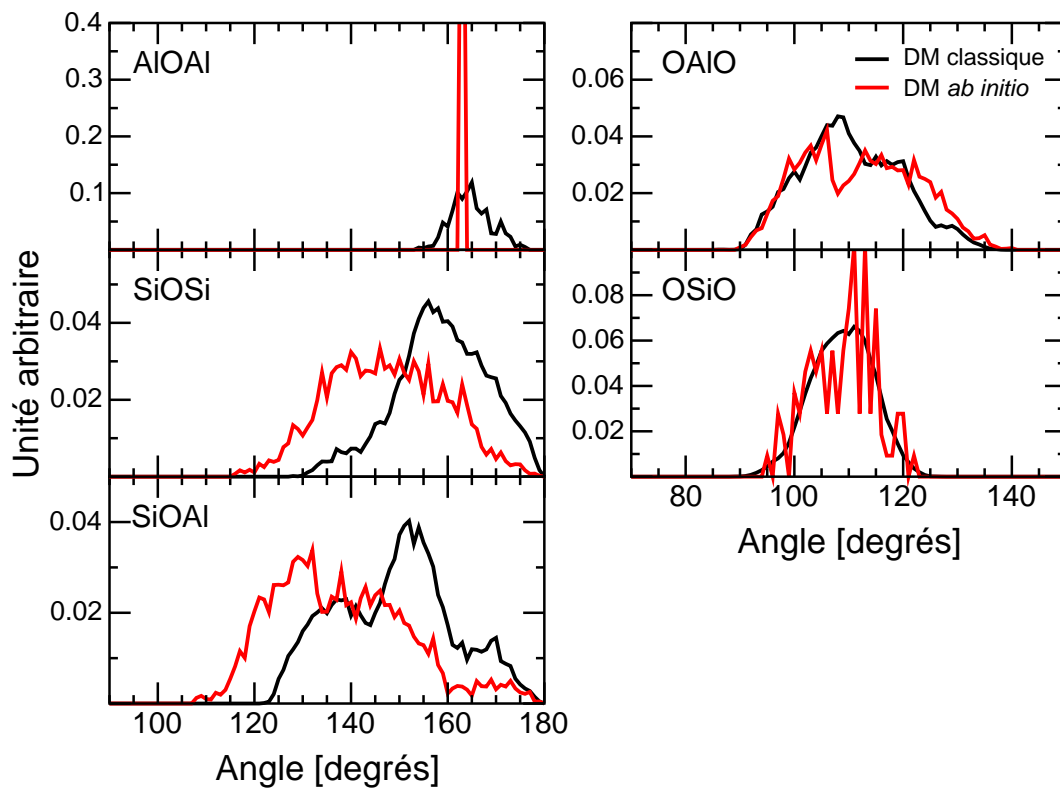


FIG. 5.29 – Distributions des angles OSiO, OAI, SiOSi, SiOAI et AIOAI avant (DM classique) et après affinement en DM *ab initio*.

# Chapitre 6

## Interaction de H<sub>2</sub>O avec la surface

L'étude de l'interaction de H<sub>2</sub>O avec la surface d'un verre de type CAS est un problème difficile qui n'a jamais été abordé par les méthodes de dynamique moléculaire. Dans la littérature, les études menées jusqu'à présent n'ont concerné que l'interaction de l'eau avec la silice pure [46, 47] ou très récemment avec un verre sodo silicaté [93]. La complexité du problème vient de la difficulté à traiter par des potentiels empiriques la diversité des interactions entre les molécules H<sub>2</sub>O et les entités qui composent la surface des verres CAS, tant du point de vue de la physisorption que de la chimisorption. Les seuls potentiels existant actuellement sont ceux de Feuston et Garofalini [46, 47].

Dans ce chapitre, nous présentons une voie d'étude possible de l'interaction de l'eau avec une surface de type CAS qui couple DM classique et DM *ab initio*. Nous avons démarré cette étude, dont l'ampleur dépasse le cadre de cette thèse, par l'établissement en DM classique de la cartographie du champ électrique à la surface du verre et du comportement d'une molécule d'eau vis-à-vis de ce champ, et dans un second temps, par la comparaison avec la cartographie du champ issue du calcul *ab initio*.

### 6.1 Etude du champ électrique

Le cas réel de l'interaction d'une molécule d'eau avec la surface du verre CAS est un processus complexe car de nombreux sites d'approche sont disponibles. Le problème est ici simplifié en traitant, en première approximation, une molécule d'eau comme un simple dipole et en la plaçant dans le champ créé par l'ensemble des atomes du verre considérés comme



des charge ponctuelles.

Le champ électrique s'obtient numériquement en introduisant une charge test  $q$  de valeur quelconque et à partir de la relation :

$$\vec{E} = \frac{1}{q} \sum_{I=1}^N \vec{F}_{\text{coulomb}} \quad (6.1)$$

où  $N$  est le nombre d'atomes du système,  $\vec{F}_{\text{coulomb}}$  correspond aux forces coulombiennes qui sont traitées dans le formalisme de la sommation d'Ewald. Cette approche permet le calcul du champ électrique en un point quelconque au dessus de la surface sans avoir quasiment à apporter de modifications au code.

Nous avons calculé le champ électrique dans plusieurs plans perpendiculaires à l'axe  $z$  et au dessus de la surface qui a été couplée à la DM *ab initio*. Ces plans sont situés à 0.36 Å, 1.36 Å et 2.36 Å de l'atome qui se trouve le plus haut sur la surface.

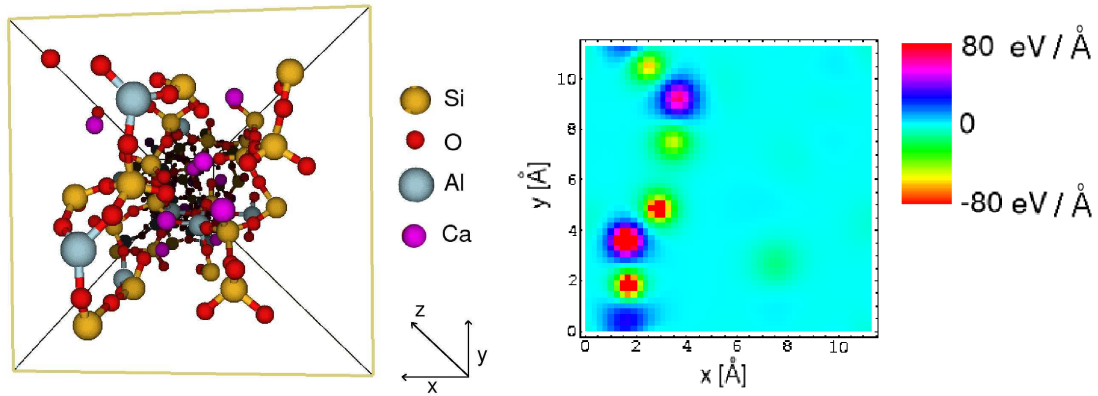


FIG. 6.1 – Vue de la structure atomique au dessus de la surface (à gauche). Valeur du champ électrique  $E_z$  dans le plan  $xy$  situé 0.36 Å de l'atome le plus à l'extérieur de la surface (à droite).

La figure 6.1 montre la composante du vecteur champ électrique  $E_z$  dans le plan situé à 0.36 Å de l'atome le plus à l'extérieur (à droite). Dans la partie gauche de la figure, la structure atomique de la surface est représentée. Sur la figure qui représente  $E_z$ , nous voyons ainsi que des zones où il existe un champ électrique assez fort se démarquent. Elles correspondent aux atomes qui sont le plus à l'extérieur. Au plus près de la surface, à 0.36 Å, le champ électrique permet d'obtenir une cartographie des atomes de la surface : les atomes d'aluminium, de

silicium créent des champs positifs (taches violettes/rouge) tandis que les atomes d'oxygène créent des champs négatifs suivant  $z$ . L'atome de calcium à la surface ne produit pas un champ intense. D'une part, il est en retrait par rapport à la surface, d'autre part, son champ est probablement compensé par celui des oxygène non pontant qu'il crée sur les deux entités SiO<sub>4</sub> qui se trouvent à proximité.

Au fur et à mesure que l'on s'éloigne de la surface (figure 6.2), nous pouvons remarquer qu'il ne subsiste que des pôles positifs (taches bleues) dûs à la présence des atomes d'aluminium. Ces pôles peuvent constituer des zones de forte attraction des molécules d'eau, ce que nous allons vérifier dans le paragraphe qui suit.

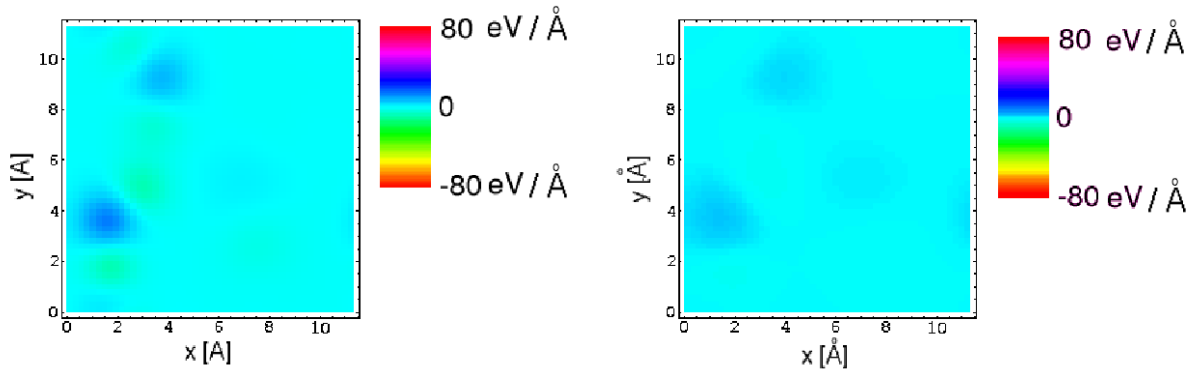


FIG. 6.2 – Valeur du champ électrique  $E_z$  dans le plan  $xy$  situé à 1 Å (à gauche) et 1.5 Å (à droite) de l'atome le plus à l'extérieur de la surface.

En *ab initio*, l'obtention du champ électrique est plus délicate car elle nécessite l'intégration de la densité électronique dans tout le système et de considérer les noyaux atomiques ainsi que les conditions aux limites périodiques appliquées au système. Nous n'avons pas calculé le champ électrique dans le cas de la DM *ab initio* mais nous avons choisi d'estimer la charge de chacun des atomes par la méthode de Hirshfeld [72]. La méthode consiste à calculer une charge électronique totale autour de chacun des atomes donnée par :

$$Q_I = - \int \delta\rho_I(\mathbf{r})d\mathbf{v} \quad (6.2)$$

où  $\delta\rho_I(\mathbf{r})$  est définie comme la différence entre la densité de charge d'un atome I qui forme des liaisons atomiques et la densité de charge de l'atome isolé I. L'ajout de la charge du noyau  $Z_I$  donne alors la charge atomique nette :

$$q_I = Q_I + Z_I. \quad (6.3)$$

Il est à noter qu'en *ab initio*, la notion de charge atomique n'est pas vraiment correcte car les électrons d'un atome ne sont pas tous cantonnés autour de celui-ci : les électrons de valence participent à la formation des liaisons atomiques et le volume qu'occupe un atome est difficilement mesurable. La charge, qui est calculée par la méthode d'Hirshfeld, n'a donc aucune valeur quantitative, elle nous renseigne uniquement sur le caractère électronégatif d'un atome et/ou le partage de ses électrons avec ceux de ses voisins.

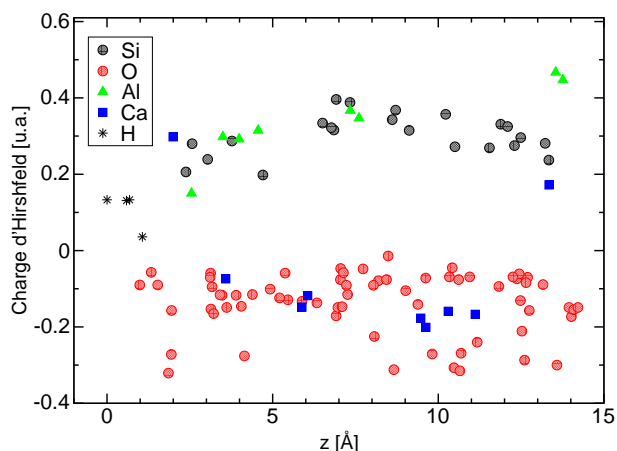


FIG. 6.3 – Charge atomique nette des atomes du film ajusté en DM *ab initio* calculée par la méthode d'Hirshfeld en fonction de leur position le long de l'axe  $z$ . L'origine de l'axe des abscisses correspond à la partie du film qui est gelée (cf. figure 5.27).

Sur la figure 6.3, nous avons représenté la charge atomique nette des atomes du film ajusté en DM *ab initio* en fonction de leur position le long de l'axe  $z$ . Les atomes d'aluminium et de silicium ont des charges assez voisines à l'intérieur de la surface qui se situe entre 0.2 u.a. et 0.4 u.a. On peut remarquer que la valeur de leur charge est plus basse dans la zone où les atomes sont gelés (entre 0 et 4 Å), ce qui correspond au fait que l'ordre local des atomes n'a pas été ajusté dans cette zone. A la surface, les atomes d'aluminium (situés à 14.5 Å) ont, par contre, une charge plus élevée (0.5 u.a.). Les atomes d'aluminium ont en effet un environnement tricoordonné à la surface et le partage de leur charge avec les atomes d'oxygène voisins est moins importante que dans un environnement tétracoordonné. Pour la même raison, les atomes de calcium qui sont à l'intérieur du film ont une charge négative qui provient d'un partage de charge avec les atomes d'oxygène voisins. On observe alors que les atomes de calcium qui sont en surface, ont une charge positive qui correspond à un nombre d'atomes d'oxygène voisins moins important. Les atomes d'oxygène ont des charges négatives

assez variées qui dépendent aussi de leur environnement local [78]. Les atomes d'oxygène qui ont une charge inférieure à -0.2 u.a. sont des ONPs et les autres sont des OPs. Les charges atomiques nettes moyennes des différentes espèces du film *couplé* sont données dans le tableau ci-dessous :

|     | Film <i>couplé</i>           | Massif (échantillon II) |
|-----|------------------------------|-------------------------|
| Si  | 0.302 ± 0.059                | 0.310 ± 0.044           |
| OP  | -0.106 ± 0.039               | -0.104 ± 0.037          |
| ONP | -0.236 ± 0.086               | -0.295 ± 0.065          |
| O3  | -                            | -0.046                  |
| Al  | 0.335 ± 0.099 (0.457±0.014)  | 0.278 ± 0.030           |
| Ca  | -0.149 ± 0.042 (0.235±0.089) | -0.178 ± 0.052          |

TAB. 6.1 – Charges atomiques nettes moyennes des différentes espèces du film *couplé* à la DM *ab initio* ( Les valeurs entre parenthèses correspondent au cas particulier des atomes d'aluminium et de calcium à la surface). Charges atomiques nettes moyennes des différentes espèces de l'échantillon II *couplé* dans le chapitre 4 (échantillon massif).

Les charges atomiques nettes des atomes à l'intérieur du film couplé sont très voisines de celles calculées dans un système massif (échantillon II du chapitre 4, cf. tableau 6.1). L'unique différence concerne la charge des atomes d'aluminium qui est moins importante dans le cas du système massif où tous les atomes d'aluminium sont tétracoordonnés. On peut aussi noter que la charge atomique nette du silicium dans le système CAS est légèrement supérieure à celle calculée dans des verres de silice pure [13] ou sodosilicaté [78] (0.240 et 0.218 u.a., respectivement). La différence de composition introduit en effet, une topologie différente du réseau vitreux, et donc une nouvelle répartition électronique. La charge des atomes d'oxygène des différentes compositions de verre reste toutefois très similaires [13, 78].

Afin d'observer l'effet des charges partielles sur le champ électrique, nous avons utilisé la valeur de ces charges pour le calcul du champ à la surface par la méthode présentée auparavant, c'est-à-dire en utilisant le formalisme de la sommation d'Ewald et les positions atomiques de la structure ajustée en DM *ab initio*. La figure 6.4 présente le champ électrique  $E_z$  calculé de cette manière dans le plan xy situé à 0.5 Å de l'atome le plus haut sur la

surface. La cartographie du champ électrique, calculée à partir des charges partielles, est assez similaire à celle calculée avec les charges entières et la configuration de DM classique (figure 6.1). Nous retrouvons les zones de champ intense produites pas les atomes d'aluminium à la surface. L'utilisation de charges entières en DM classique n'est pas remise en cause.

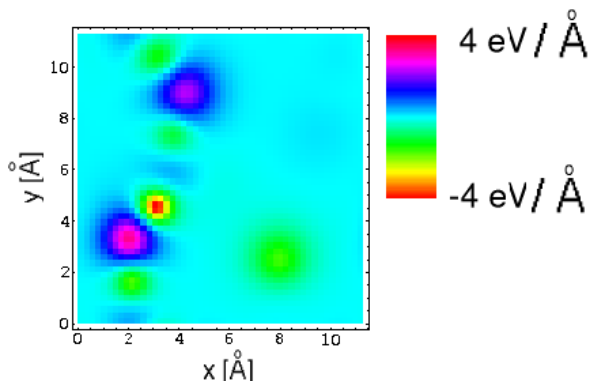


FIG. 6.4 – Valeur du champ électrique  $E_z$  obtenu à partir des charges partielles calculées en *ab initio* dans le plan  $xy$  situé à  $0.5 \text{ \AA}$  de l'atome le plus à l'extérieur de la surface ajustée en DM *ab initio*.

## 6.2 Interaction de la surface avec H<sub>2</sub>O

Dans cette partie, nous abordons le problème de l'interaction d'une molécule d'eau avec la surface que nous avons ajustée en DM *ab initio*, c'est-à-dire que l'étude concerne uniquement la surface du film dont nous avons regardé le champ électrique. Ce travail est effectué en DM classique. Il a été entrepris pour établir une première comparaison, par des calculs rapides, entre les résultats issus des potentiels empiriques et ceux issus des calculs *ab initio*. Pour décrire H<sub>2</sub>O et les interactions avec le système CAS, nous avons utilisé les potentiels d'interaction de Feuston et Garofalini [46, 48].

### 6.2.1 Potentiels d'interaction

Les potentiels se composent de termes à 2-corps de type Born-Mayer-Huggins (BMH) pour les interactions entre les paires Si-H, Al-H, O-H, H-H ainsi que des termes additionnels pour les interactions entre Si-H, O-H et H-H [46, 48].

Les expressions mathématiques des potentiels BMH et des termes additionnels sont données par les équations 2.7 (chapitre 2) et 6.4, respectivement.

$$\phi'_2(R_{IJ}) = \frac{a_{IJ}}{1 + \exp(b_{IJ}/(R_{IJ} - c_{IJ}))} \quad (6.4)$$

Un potentiel à 3-corps de type Stillinger-Weber (SW) est utilisé pour contraindre l'angle HOH de la molécule d'eau. L'expression de ce terme à 3-corps est donnée par l'équation 2.8 dans le chapitre 2. Les paramètres associés aux différents potentiels sont donnés en annexe A. Comme nous n'avons trouvé aucun paramètre pour décrire l'interaction Ca-H, nous avons considéré celle-ci comme purement coulombienne. Les cations Ca<sup>2+</sup> et H<sup>+</sup> n'étant jamais en premier voisin, cette approximation est justifiable. Les paramètres de la sommation d'Ewald ont été déterminés selon la méthode présentée dans le chapitre 2 et ils sont égaux à  $\alpha L = 6.8$  et  $k_{\max} = 18$ . Un pas de temps de 0.7 fs est utilisé pour la résolution des équations du mouvement. Il a été déterminé selon le critère de conservation de l'énergie totale présenté dans le chapitre 2. Il est à noter qu'il est nécessaire de réduire le pas en temps pour intégrer correctement les vibrations plus rapides des atomes d'hydrogène sur leurs sites d'équilibre.

## 6.2.2 Résultats

Dans le paragraphe 6.1, nous avons montré que des pôles positifs subsistaient au fur et à mesure que nous nous éloignons de la surface. Afin de vérifier s'ils jouent un rôle vis-à-vis de l'interaction avec H<sub>2</sub>O, nous avons choisi dans un premier temps de placer une molécule d'eau à différents endroits au dessus de la surface, ce qui correspond au cas d'une phase gazeuse humide en interaction avec une surface de verre CAS, et d'observer son évolution au cours du temps.

Les graphiques présentés sur la figure 6.5 correspondent au plan xy au dessus de la surface. Ce plan est situé à 3.56 Å de l'atome le plus haut sur la surface. Les points noirs sur la figure représentent la position initiale de l'atome d'oxygène d'H<sub>2</sub>O dans le plan xy pour les différents calculs. Au temps initial, la vitesse des atomes de la molécule d'eau est nulle, ses liaisons O-H sont égales à 1 Å et l'angle HOH est égal à 104.5°. Pour chaque position de la molécule d'eau, 1.4 ps de dynamique est effectuée. Le graphique de gauche de la figure 6.5 présente les trajectoires de l'atome d'oxygène dans le plan xy pour chacun des calculs

dans le cas où l'atome d'oxygène est orienté vers la surface et le plan de la molécule d'eau orthogonal à l'axe x. Le graphique de droite correspond au cas où les atomes d'hydrogène sont orientés vers la surface. Dans chacun des cas d'orientation de la molécule d'eau, les trajectoires font apparaître trois zones d'attraction des molécules d'eau et nous les avons repérées par des couleurs différentes (les points bleus sur la figure correspondent à la position finale de l'atome d'oxygène de H<sub>2</sub>O dans le plan xy pour chacun des calculs).

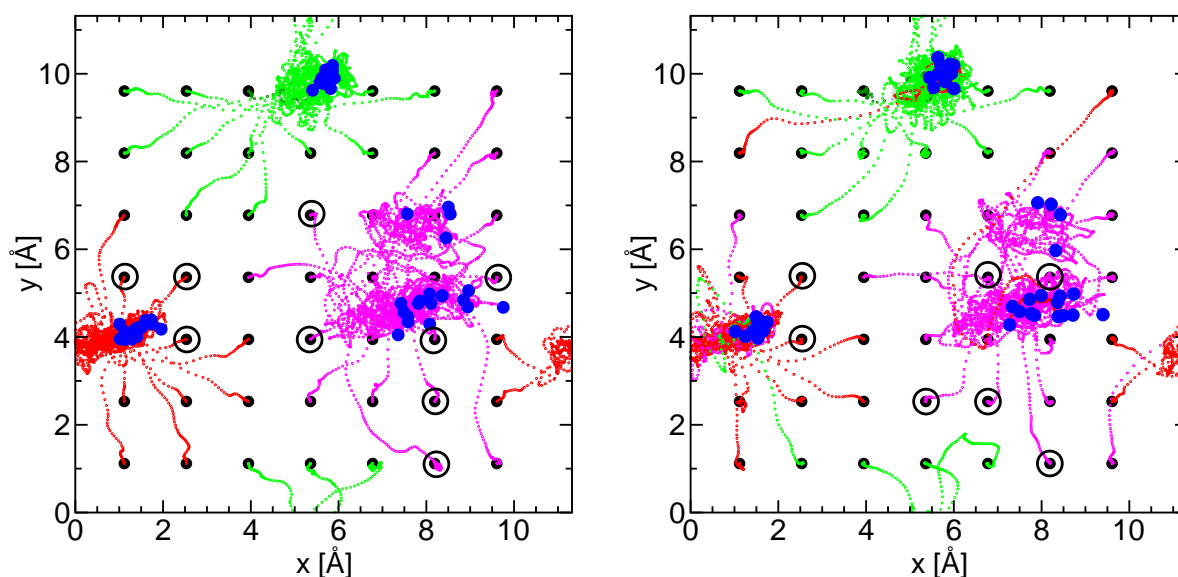


FIG. 6.5 – Trajectoires de l'atome d'oxygène (H<sub>2</sub>O) suivant les directions xy. Les points noirs correspondent à la position initiale de l'atome d'oxygène des molécules d'eau dans le plan situé à 3.56 Å de l'atome le plus en surface. Les points bleus à leurs positions finales après 1.4 ps. Les cercles noirs entourent la position initiale des atomes d'oxygène dans le cas où une dissociation de la molécule d'eau est observée. La figure de gauche correspond au cas où l'atome d'oxygène de la molécule d'eau est orienté vers la surface. La figure de droite correspond au cas où les atomes d'hydrogène de la molécule d'eau sont orientés vers la surface.

Ce résultat est intéressant car il confirme la prédiction apportée par le champ électrique. Les atomes d'aluminium constituent des pôles d'attraction pour les molécules d'eau, attraction qui ne semble pas dépendre de leur orientation initiale. Une autre zone attractive est aussi mise en évidence. Elle correspond à la présence d'un atome de calcium. Cette zone est subdivisée en deux parties qui correspondent chacune à un lien Si-ONP-Ca sur lequel la molécule d'eau vient se placer (cf figure 6.1).

Sur les graphes de la figure 6.5, nous avons entouré par un cercle noir les cas où on observe la dissociation de la molécule d'eau. On peut alors constater que les dissociations se produisent préférentiellement lorsque la molécule d'eau est attirée dans la zone de l'atome de calcium. Il se forme alors des groupements Si-O-H et Ca-O-H.

### 6.2.3 Perspectives

Nous avons montré ici que l'étude du champ électrique en DM classique peut être un moyen de déterminer les sites favorables à une réaction avec H<sub>2</sub>O. La statistique de l'interaction d'une molécule d'eau avec la surface nous a notamment permis de mettre en évidence un site qui n'a jamais fait l'objet d'études. Il correspond à un mécanisme d'approche d'H<sub>2</sub>O sur un site de surface ONP-Ca. Cette étude mérite d'être poursuivie en réalisant le même type d'approche par la DM *ab initio* (calcul du champ électrique et interaction H<sub>2</sub>O /surface). La DM *ab initio* permettrait alors de valider l'utilisation des potentiels utilisés en DM classique et/ ou de les ajuster à partir de phénomènes d'hydrolyse.





# Conclusion

Le travail synthétisé dans ce document de thèse correspond à la première étape de l'étude de verres simples et de leur interaction avec  $H_2O$  par les méthodes de dynamique moléculaire classique et *ab initio*. Etant la première étude lancée par le CEA dans ce domaine, les résultats présentés ici constitueront, espérons-le, les fondements d'un programme de recherche à plus long terme qui vise à comprendre les processus d'altération des verres nucléaires et le rôle des pellicules d'altération.

Nous nous sommes focalisés sur une seule composition de verre, représentative de la composition des gels observés dans les pellicules qui se forment lors de l'altération de verres simples : un aluminosilicate de calcium (verre CAS) de composition 67%  $SiO_2$ , 12%  $Al_2O_3$  et 21%  $CaO$ . Malgré sa simplicité, sa simulation par les méthodes de dynamique moléculaire (DM) classique ou *ab initio* représente déjà un "challenge". En DM classique, la difficulté réside dans le choix et/ou l'ajustement des potentiels d'interaction empiriques entre les atomes, qui font intervenir un grand nombre de paramètres généralement ajustés sur des données expérimentales. La DM *ab initio* permet de s'affranchir des données expérimentales et offre une meilleure description par la prise en compte de la structure électronique. Cependant, seuls des systèmes atomiques d'une centaine d'atomes peuvent être modélisés en raison de la forte consommation en ressources informatiques.

Afin d'obtenir un modèle fiable, nous avons utilisé les deux méthodes de DM en tirant partie des avantages de chacune d'entre elles. La DM classique est utilisée dans un premier temps pour fabriquer les structures vitreuses et obtenir un premier modèle. La DM *ab initio* (méthode Car-Parrinello) permet dans un second temps, d'ajuster et/ou de valider le modèle classique en poursuivant la dynamique.

Il a donc été nécessaire dans un premier temps (chapitre 3) de s'assurer de la représentativité des systèmes de petite taille vis à vis des systèmes de taille plus grande,

et de justifier ainsi le faible nombre d'atomes utilisés en DM *ab initio*. En considérant des systèmes de 100 à 1600 atomes, nous avons montré que les systèmes de 100 atomes sont sujets à des effets liés à leur taille. En étudiant les différentes caractéristiques structurales des systèmes, un caractère plus ordonné des systèmes de 100 atomes est visible sur les fonctions de distributions radiales et les distributions angulaires. Ces effets se répercutent sur d'autres quantités comme la coordinence des atomes de calcium ou les environnements locaux des atomes d'oxygène. Invisibles dans le liquide du verre CAS, nous avons montré que les effets de taille sont en partie dûs à l'utilisation de termes de potentiels empiriques à 3-corps. Néanmoins, ces effets de taille restent modestes et sont en partie corrigés par le prolongement de la dynamique en DM *ab initio*. **L'utilisation de petits systèmes est donc légitime puisqu'ils reproduisent l'essentiel des caractéristiques structurales locales des systèmes de plus grandes tailles.**

La validation du modèle classique est effectuée en le comparant à des données expérimentales et en discutant des propriétés propres aux verres CAS telles que l'exclusion des atomes d'aluminium, l'excès d'atomes d'oxygène non pontants et la présence d'atomes d'oxygène tricoordonnés. Il apparaît que les ordres à courte distance (autour de Si et Al) reproduisent les observations expérimentales. De même le facteur de structure neutronique est proche du facteur expérimental. Les environnements locaux autour de Ca-O présentent des distances plus grandes qu'expérimentalement. Un certain nombre d'atomes d'oxygène tricoordonnés est détecté, contre balancé par un excès d'atomes d'oxygène non pontants. Enfin, l'exclusion des atomes d'aluminium, dite exclusion de Loewenstein, est vérifiée puisque la concentration en AlOAl est plus faible que celle attendue par une répartition aléatoire des formateurs de réseau (Si et Al). L'exclusion n'est cependant pas totale.

L'affinement en DM *ab initio* de systèmes de 100 et 200 atomes fabriqués en DM classique nous a permis d'obtenir une description *ab initio* du verre CAS (chapitre 4). La méthode utilisée, qui consiste à poursuivre en DM *ab initio* la dynamique des systèmes classiques, permet d'ajuster localement les structures couplées sans affecter la connectivité des réseaux vitreux. La faisabilité des *couplages* permet d'une part de valider les systèmes fabriqués en DM classique car nous observons une stabilisation des propriétés thermodynamiques (température, énergies potentielles) après un court laps de temps. D'autre part, des ajustements s'opèrent et ils concernent notamment les distances interatomiques et les distributions angulaires. **Une**

**diminution assez conséquente de la distance Ca-O est observée (0.16 Å). Elle se rapproche ainsi des mesures expérimentales.** L'étude des propriétés vibrationnelles montrent que la DM *ab initio* permet une meilleure description des vibrations par rapport à la DM classique où l'on observe de forts écarts par rapport à l'expérience. L'analyse des propriétés vibrationnelles des systèmes CAS, fabriqués en couplant DM classique et DM *ab initio*, a mis en évidence une nouvelle bande de vibration sur le spectre partiel de vibration des atomes de calcium. Se pose alors la question de savoir si la méthode du couplage n'autoriserait pas le piégeage de configurations locales particulières. **La contrepartie de l'accélération considérable de la fabrication d'un verre par couplage entre DM classique et *ab initio* serait la stabilisation de la structure finale dans un puits de potentiel qui ne correspond pas forcément au minimum absolu d'où la persistance de quelques défauts de structure.** La qualité des potentiels empiriques utilisés dans la première phase du calcul est alors prépondérante, car c'est lors de cette phase que l'essentiel des défauts de structure sont éliminés. La relaxation à basse température et l'absence de diffusion à longue portée lors de la phase *ab initio* empêchent l'élimination de ces défauts piégés.

L'étude de la surface a été abordée en fabriquant des films minces de deux manières différentes. Elle a montré que le mode de fabrication des films pouvait influencer leurs caractéristiques. Nous avons alors comparé les deux types de films en analysant leur rugosité et leurs propriétés structurales. Les résultats de ces études montrent que les films équilibrés à haute température (films VI) présentent une rugosité plus importante par rapport aux verres fracturés (film VF). D'autre part, dans les deux cas, on retrouve les mêmes tendances sur les profils de concentration par espèce. On observe une surconcentration en atomes de calcium dans une zone située en retrait par rapport aux surfaces et une migration en surface des atomes d'aluminium. Ces traits sont amplifiés dans le cas des films VI. Cette nouvelle répartition des espèces influence la structure des films. La surconcentration en atomes de calcium sous la surface provoque une dépolymérisation du réseau, qui se traduit par une zone enrichie en atomes d'oxygène non pontants. Une diminution des distances interatomiques Si-O, Al-O et Ca-O, ainsi qu'une modification des distributions angulaires, est observée au voisinage de la surface. A la surface des systèmes, nous trouvons, de plus, des motifs structuraux nouveaux telles que des entités  $\text{AlO}_3$  (tous les Al sont dans cette configuration) et  $\text{SiO}_3$ .

Bien que le manque de données expérimentales ne nous ait pas permis de confirmer la présence des  $\text{AlO}_3$ , la réalisation de l'ajustement d'une surface en DM *ab initio* a été possible et n'a pas démenti la présence de ces entités. L'ajustement de la surface a été effectué à partir d'un système de 300 atomes fabriqué en DM classique, que nous avons coupé afin de ne garder qu'une centaine d'atomes pour réaliser le couplage à la DM *ab initio*. Les modifications induites sont similaires à celles observées lors de l'ajustement en volume, à savoir : la conservation de la connectivité du réseau et des motifs structuraux (oxygène non pontants, coordinences), une diminution assez importante de la distance CaO et des angles SiOSi et SiOAl. **Là encore, l'accélération de la fabrication d'une surface par couplage entre DM classique et DM *ab initio* est considérable.**

Enfin, une étude de l'interaction de la surface avec  $\text{H}_2\text{O}$  a été entamée dans le chapitre 6. Nous nous sommes appuyés sur le système préparé par couplage entre DM classique et DM *ab initio*. La première étape a consisté à cartographier le champ électrique au voisinage de la surface pour faire apparaître les zones potentiellement les plus attractives pour les molécules  $\text{H}_2\text{O}$ . Une étude dynamique de l'approche des molécules sur la surface a permis de matérialiser l'effet du champ électrique. **Nous avons trouvé trois sites attractifs à la surface : deux atomes d'aluminium tricoordonnés et une zone où un atome de calcium compense deux atomes d'oxygène non pontants.** Ces résultats restent toutefois à confirmer par une statistique plus large et par la comparaison à des calculs *ab initio*. Cette dernière approche permettra de valider les potentiels empiriques utilisés pour l'eau qui n'ont pour l'instant pas été ajustés sur des calculs précis d'hydrolyse de surface.

### Perspectives :

Les perspectives à court terme de ce travail seraient dans un premier temps de valider par la méthode *ab initio* les résultats obtenus sur l'interaction de la surface avec  $\text{H}_2\text{O}$  et notamment de s'assurer de la validité des potentiels utilisés. Dans un second temps, la DM *ab initio* nous permettrait d'étudier plus précisément l'interaction de l'eau avec la surface et d'obtenir des paramètres thermodynamiques utilisables dans les modèles de prédiction du comportement à long terme de l'altération des verres, que ce soient des modèles opérationnels ou des simulations de type Monte Carlo. Dans ces dernières, en effet, les probabilités d'hydrolyse

et de recondensation, sont pour l'instant, déterminées empiriquement. Des calculs de structure électronique permettraient de les affiner. A moyen terme, l'approche de DM classique pourrait alors être appliquée à des systèmes de plus grandes dimensions et nous pourrions envisager d'étudier des processus faisant intervenir un plus grand nombre de molécules d'eau pour simuler à plus grande échelle les mécanismes à l'interface liquide - verre.



# Annexe A

## Paramètres des potentiels de la DM classique

| Paire atomique | $A_{ij}$ [eV] | $B_{ij}$ [ $\text{\AA}^{-1}$ ] | $C_{ij}$ [eV/ $\text{\AA}^6$ ] | $D_{ij}$ [eV/ $\text{\AA}^8$ ] |
|----------------|---------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| Si-Si          | 875.9321      | 3.448                          |                                |                                |
| Si-O           | 1044.9519     | 3.049                          |                                |                                |
| Si-Al          | 956.3850      | 3.448                          |                                |                                |
| Si-Ca          | 4000.4894     | 3.448                          |                                |                                |
| O-O            | 369.2783      | 2.857                          |                                |                                |
| O-Al           | 1725.0881     | 3.448                          |                                |                                |
| O-Ca           | 8973.4045     | 3.448                          | 539.9580                       | 884.2333                       |
| Al-Al          | 1039.5842     | 3.448                          |                                |                                |
| Al-Ca          | 4326.2957     | 3.448                          |                                |                                |
| Ca-Ca          | 17897.5012    | 3.448                          |                                |                                |
| Si-H           | 43.204        | 3.448                          |                                |                                |
| O-H            | 249.4584      | 3.448                          |                                |                                |
| Al-H           | 31.2075       | 3.448                          |                                |                                |
| Ca-H           | 0             | 3.448                          |                                |                                |
| H-H            | 21.289        | 2.857                          |                                |                                |

TAB. A.1 – Paramètres des potentiels à 2-corps de type Born-Mayer-Huggins (BMH).



| Triplet atomique | $\lambda_{jik}$ [eV] | $\gamma_{ij}$ [Å] | $\gamma_{ik}$ [Å] | $r_{ij}^0$ [Å] | $r_{ik}^0$ [Å] | $\theta_{jik}$ [degrés] |
|------------------|----------------------|-------------------|-------------------|----------------|----------------|-------------------------|
| OSiO             | 149.7960             | 2.6               | 2.6               | 3.0            | 3.0            | 109.5                   |
| OAlO             | 149.7960             | 2.6               | 2.6               | 3.0            | 3.0            | 109.5                   |
| SiOSi            | 6.2415               | 2.0               | 2.0               | 2.6            | 2.6            | 160.0                   |
| HOH              | 219.1500             | 1.3               | 1.3               | 1.6            | 1.6            | 104.5                   |

TAB. A.2 – Paramètres des potentiels à 3-corps de type Stillinger et weber (SW).

| Paire atomique | $a_{ij}$ [eV] | $b_{ij}$ [Å] | $c_{ij}$ [Å] |
|----------------|---------------|--------------|--------------|
| Si-H           | -2.9142       | 6            | 2.2          |
| O-H            | -1.3049       | 15           | 1.05         |
|                | 4.78454       | 3.2          | 1.5          |
|                | -0.52196      | 5            | 2            |
| H-H            | -3.3056       | 6            | 1.51         |
|                | 0.21746       | 2            | 2.42         |

TAB. A.3 – Termes supplémentaires de potentiels à 2-corps des paires Si-H, O-H et H-H.

# Annexe B

## Affinement par la méthode Monte Carlo Inverse

La méthode dite Monte Carlo Inverse (MCI) est une méthode qui permet de générer des configurations structurales ou d'ajuster un modèle structural tridimensionnel à partir de données expérimentales. Nous avons appliqué la méthode dans le cas d'un facteur de structure neutronique et une structure atomique de 1600 atomes générée en DM classique.

### B.1 Principes de la méthode

Sans entrer dans les détails du code RMCA (Reverse Monte Carlo) et de la méthode [103], le schéma d'ajustement de la structure est le suivant :

1. le facteur de structure est calculé à partir des positions atomiques de la configuration de DM
2. on calcul la déviation  $\kappa^2$  entre le facteur de structure expérimental et celui calculé à partir de la boîte de simulation :

$$\kappa^2 = \sum_i (S_{calc.}(q_i) - S_{exp.}(q_i))^2 \quad (\text{B.1})$$

où  $q_i$  correspond à un vecteur d'onde.

3. Un atome est déplacé dans une direction aléatoire,
4. le facteur de structure  $S'_{calc.}(q_i)$  est re-calculé à partir de la nouvelle configuration atomique

5. l'écart  $\kappa'^2$  entre le nouveau facteur de structure et celui expérimental est calculé :

$$\kappa'^2 = \sum_i (S'_{calc.}(q_i) - S_{exp.}(q_i))^2 \quad (\text{B.2})$$

6. si  $\kappa'^2 < \kappa^2$ , le déplacement est accepté et le schéma est itéré à partir de l'étape 1 avec  $\kappa$  égal à  $\kappa'$ . si  $\kappa' > \kappa$ , le déplacement de l'atome est accepté avec la probabilité  $\exp\left(-\frac{(\kappa'^2 - \kappa^2)^2}{2}\right)$  et le schéma est repris à partir de l'étape 4.

## B.2 Résultats

Le facteur de structure neutronique total est calculé à partir d'une configuration atomique du système de 1600 atomes de composition 67% SiO<sub>2</sub> - 12% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 21% CaO à 300 K (Chapitre 3). Le spectre neutronique expérimental utilisé est issu d'un verre CAS de composition légèrement différente : 60% SiO<sub>2</sub> - 10% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 30%. Nous avons tenu compte de la différence de composition en ajustant le poids des facteurs de structure partiels qui composent le facteur de structure total [103].

La figure B.1 montre la superposition des facteurs de structure calculés et expérimental avant et après ajustement de la structure par la méthode MCI. Avant ajustement, les spectres sont assez similaires mais ils ne se superposent pas. 40 000 déplacements atomiques ont été nécessaires afin de générer une structure qui permette la superposition des facteurs de structure neutroniques. La distribution de ces déplacements est présentée sur la figure B.2. Les déplacements effectués sont inférieurs à 0.4 Å. Ils correspondent à des ajustements des environnements locaux des atomes. Tout les atomes ont été déplacés au moins une fois. L'ajustement a été effectué en imposant des contraintes sur les distances minimales entre les couples atomiques, elles sont données dans le tableau B.1. Aucune contrainte en coordinence n'a été définie. Le facteur de fiabilité  $R_\kappa$  associé à l'ajustement est égal à 6.1 % [166].

|            | Si-Si | Si-O  | Si-Al | Si-Ca | O-O   | O-Al  | O-Ca  | Al-Al | Al-Ca | Ca-Ca |
|------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $R_{\min}$ | 2.8 Å | 1.4 Å | 2.8 Å | 2.9 Å | 2.2 Å | 1.4 Å | 2.2 Å | 2.8 Å | 2.9 Å | 2.9 Å |

TAB. B.1 – Distances minimales entre atomes autorisées lors de l'ajustement de la structure.

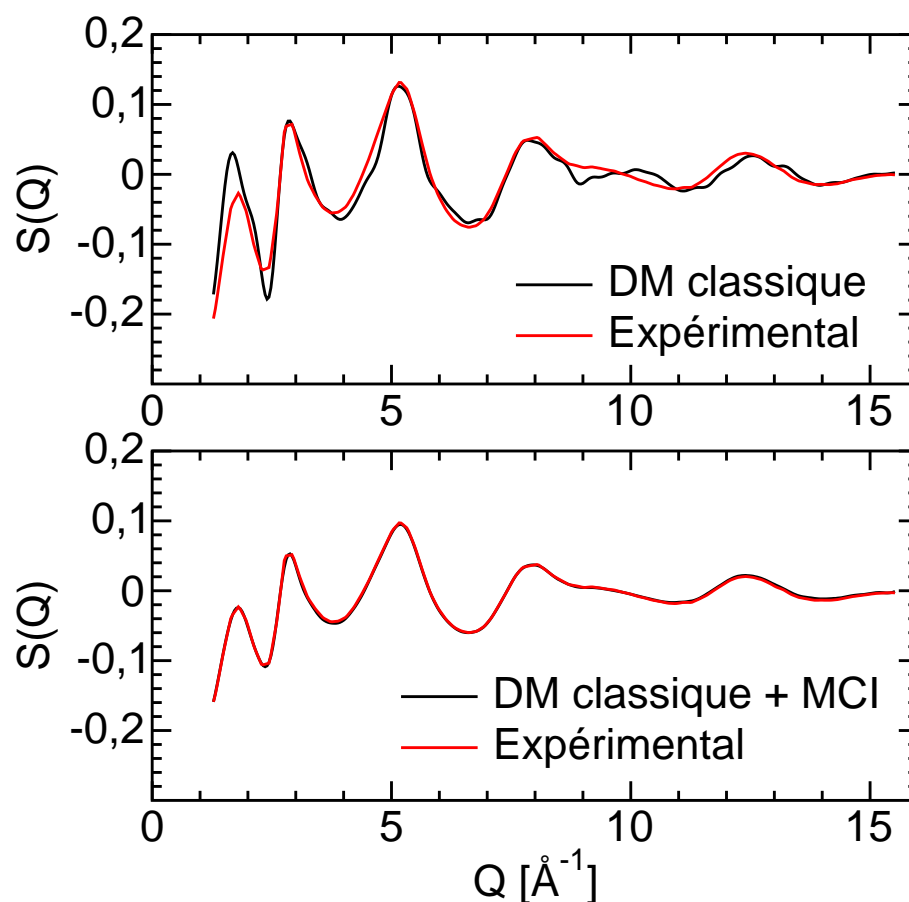


FIG. B.1 – Facteurs de structure neutronique totales expérimental et calculé à partir de la structure de DM classique de 1600 atomes, avant (en haut) et après (en bas) ajustement par la méthode MCI.

La figure B.3 présente le premier pic des FDRs Si-O, Al-O et Ca-O calculées à partir de la configuration de 1600 atomes avant et après ajustement de la structure par la méthode MCI. L'ajustement produit une augmentation de 0.01 Å de la distance Si-O et une diminution des distances Al-O et Ca-O de 0.03 Å et 0.05 Å, respectivement. Les atomes de silicium et d'aluminium restent tétracoordonnés après l'ajustement par la méthode MCI tandis que la coordinence des atomes de calcium diminue. La diminution de la distance Ca-O a déjà été observée lors d'ajustements par la méthode MCI de structures de verres CAS fabriquées en DM classique avec les mêmes potentiels d'interaction [28]. Un ajustement d'une structure générée par la DM classique de la même composition expérimentale mène aux mêmes conclusions.

Les changements induits par la méthode MCI sur les distances Si-O et Ca-O sont en accord avec ceux observés lors de l'affinement de structures par la méthode de DM *ab initio*.

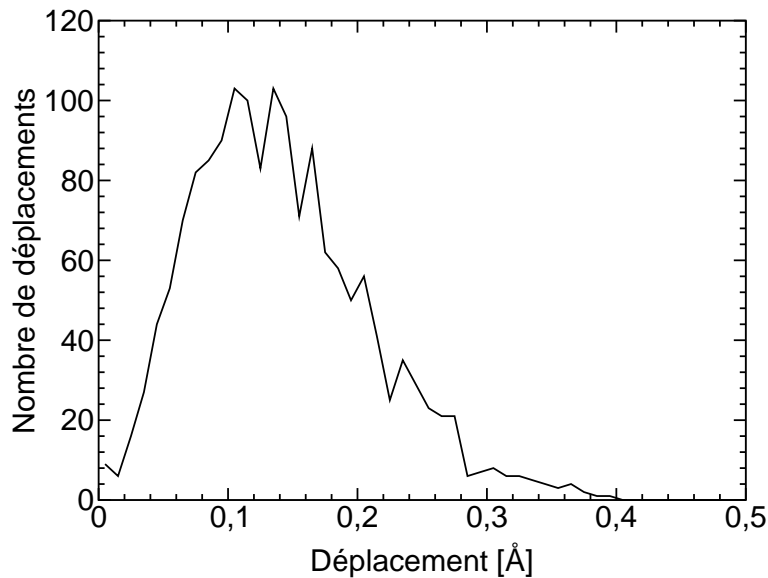


FIG. B.2 – Distribution des déplacements effectués aux cours de l’ajustement par la méthode MCI.

La diminution de la distance Al-O n’est cependant pas reproduite en DM *ab initio* et elle n’est pas en accord avec les résultats expérimentaux [27]. L’origine de la diminution de la distance Al-O n’est pas comprise mais elle nous permet de souligner les avantages et les limites de la méthode MCI. Dans le cas présent, la diminution de la distance Al-O est probablement compensée par le décalage d’une autre distance interatomique. L’approche MCI nécessite de prendre des précautions. La reproduction du facteur de structure total n’est pas suffisante pour valider un modèle atomique. Le facteur de structure total est en effet la somme de facteurs de structure partiels qui peuvent être erronés et se compenser les uns les autres. Pour un spectre expérimental donnés plusieurs structures peuvent alors correspondre et il est alors important de vérifier non seulement les environnements locaux mais aussi l’ordre à moyenne portée. Ce travail a été réalisé dans le chapitre qui présente l’affinement par la méthode de DM *ab initio*.

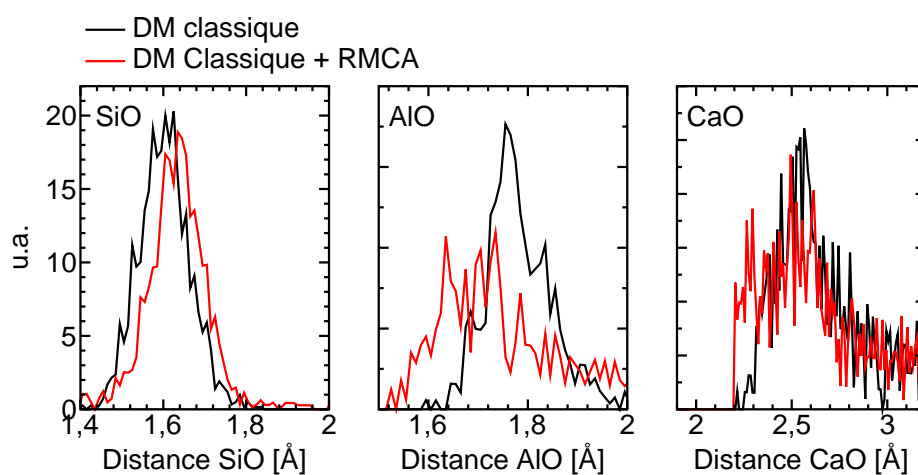


FIG. B.3 – Fonctions de distribution radiales Si-O, Al-O et Ca-O avant et après ajustement de la structure par la méthode MCI.



# Annexe C

## Caractéristiques des films de type VF

Cette annexe présente différentes figures relatives aux caractéristiques structurales des films de type VF. Pour chacune d'elle, on pourra se rapporter au chapitre 5 afin d'obtenir de plus amples informations. Nous avons choisi de ne pas les insérer dans le corps de la thèse car les commentaires et discussions associées sont similaires à ceux des films de type VI.

### C.1 Profils de densité et de répartitions atomiques

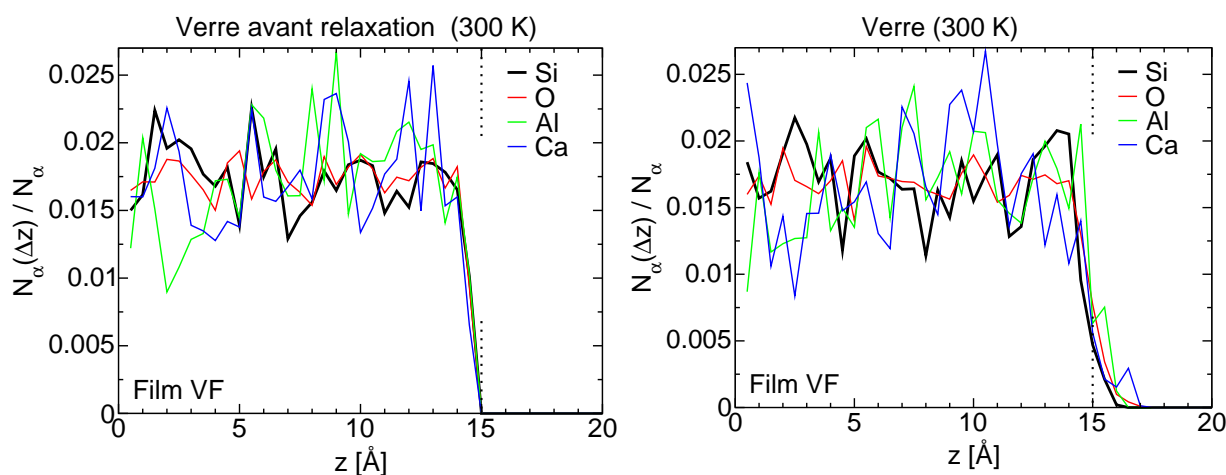


FIG. C.1 – Distribution des atomes selon  $L_z$  à partir du centre de masse avant relaxation (figure de gauche) et après relaxation 300 K (figure de droite).



## C.2 Distances inter-atomiques

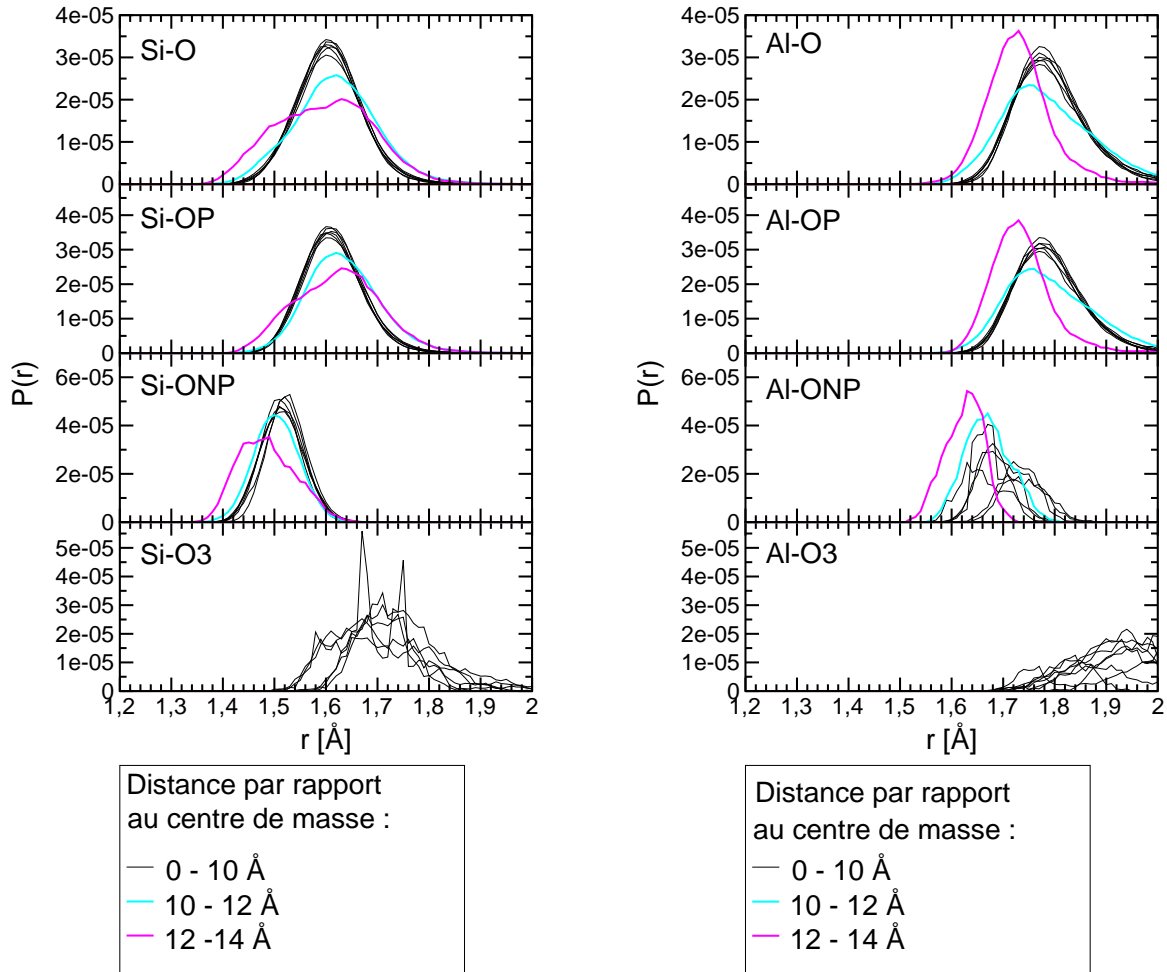


FIG. C.2 – Distributions des distances interatomiques Si-O, Si-OP, Si-ONP et Si-O3 (à gauche), Al-O, Al-OP, Al-ONP et Al-O3 (à droite) calculées dans des tranches d'épaisseur  $\Delta z = 2 \text{ \AA}$  définies à partir du centre de masse jusqu'à la surface des films VF.

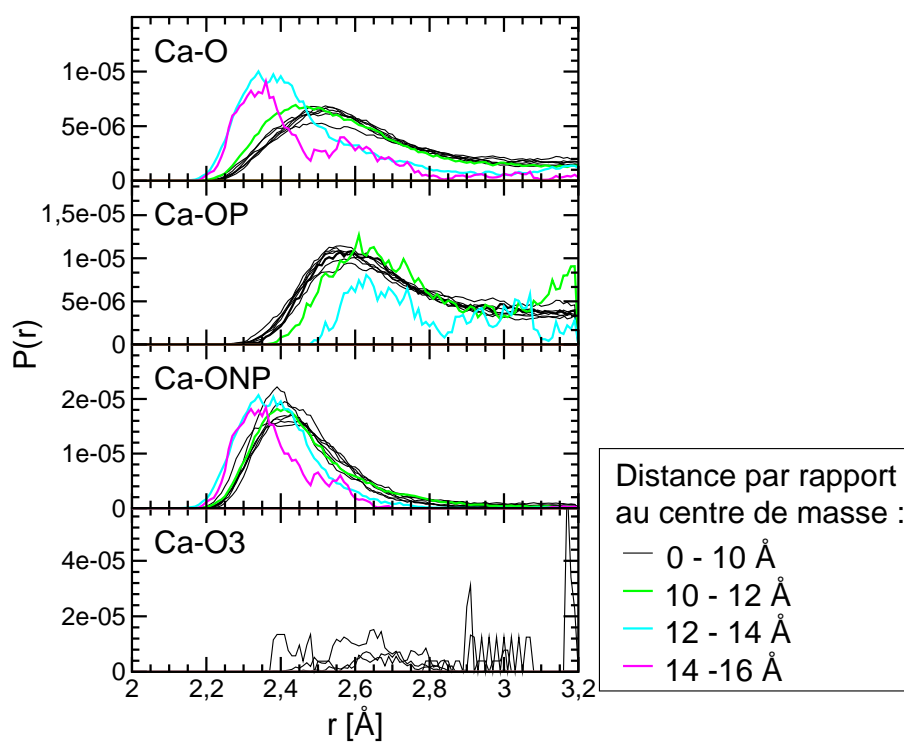


FIG. C.3 – Distributions des distances interatomiques Ca-O, Ca-OP, Ca-ONP et Ca-O3 calculées dans des tranches d'épaisseur  $\Delta z = 2 \text{\AA}$  définies à partir du centre de masse jusqu'à la surface des films VF.

### C.3 Coordinences de Si, Al et Ca

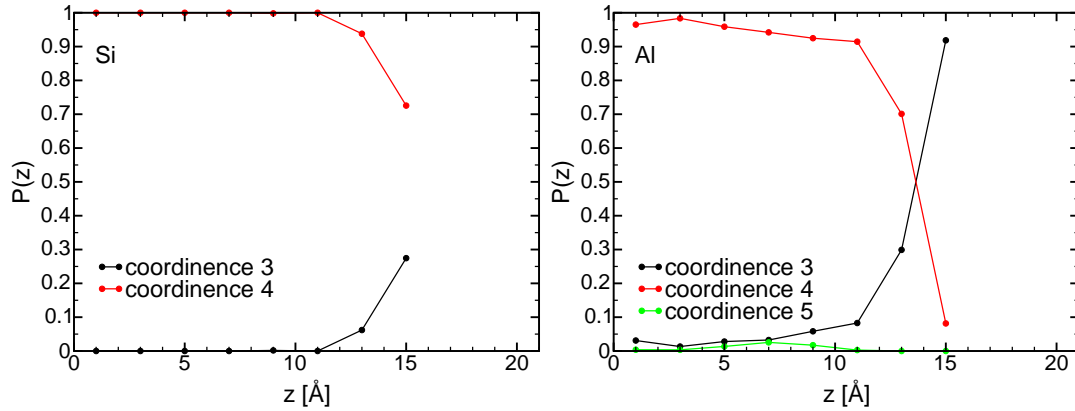


FIG. C.4 – Proportion de Si en coordination 3 et 4 (à gauche) et Al en coordination 3, 4 et 5 (à droite), du centre de masse vers l'extérieur de la surface.

### C.4 Environnement des atomes d'oxygène.

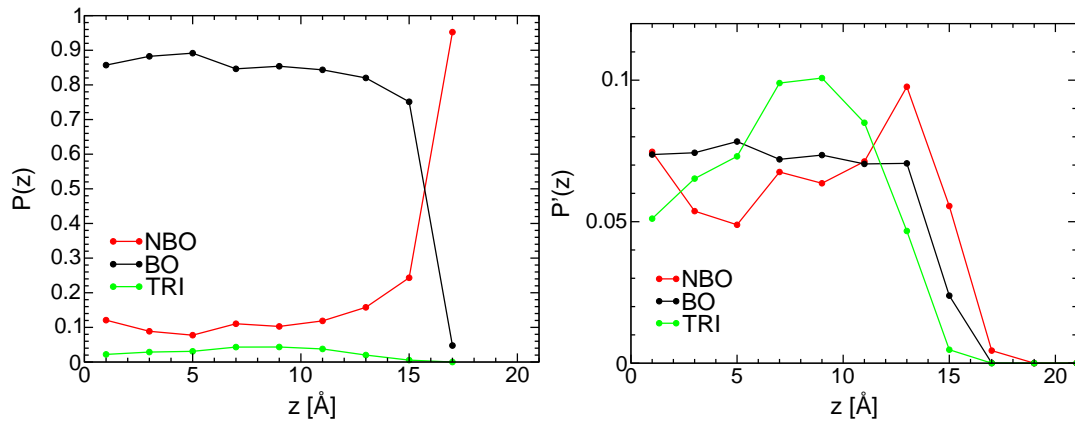


FIG. C.5 – Proportion d'atomes d'oxygène pontants, non pontant et tricoordonnés selon l'axe  $z$ , du centre de masse vers l'extérieur de la surface des films VF (à gauche). Répartition des atomes d'oxygène pontants, non pontant et tricoordonnés selon l'axe  $z$ , du centre de masse vers l'extérieur de la surface des films VF (à droite).

Remarque : les courbes de la figure de gauche sont normalisées par rapport au nombre total d'atomes d'oxygène, celles de la figure de droite sont normalisées par rapport aux nombres d'atomes d'oxygène d'un type donné.

## C.5 Connectivité du réseau vitreux

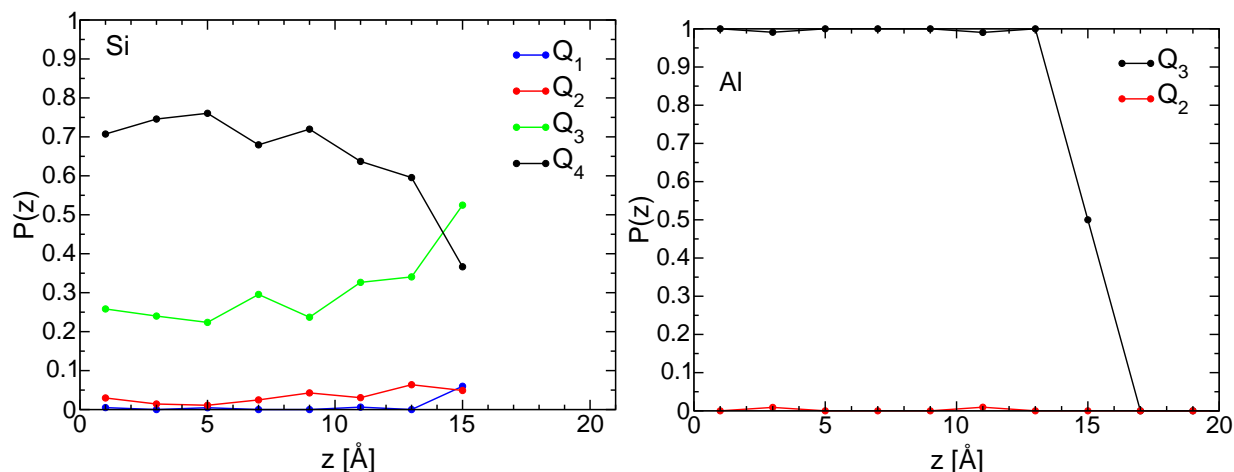


FIG. C.6 – Proportion des atomes de silicium (à gauche) et d'aluminium (à droite) en configuration  $Q_2$ ,  $Q_3$  et  $Q_4$  du centre de masse à la surface des films VF.

## C.6 Distributions angulaires

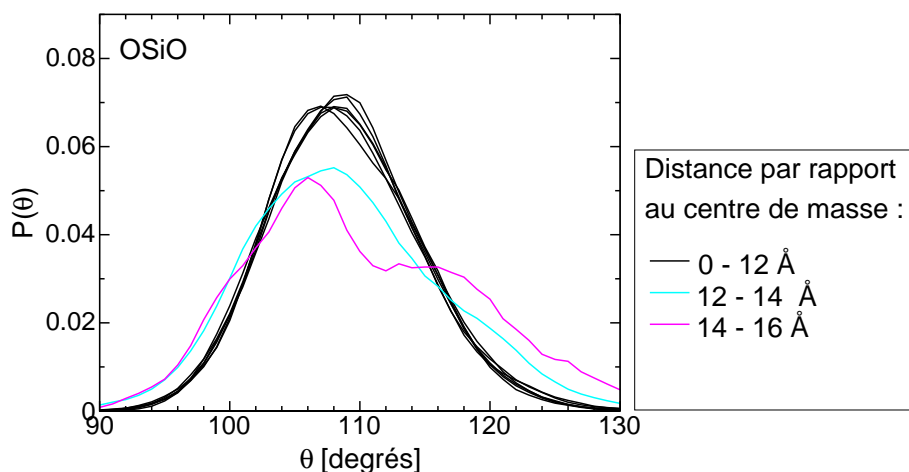


FIG. C.7 – Distributions des angles OSiO calculées dans des tranches d'épaisseur  $\Delta z = 2 \text{ \AA}$  du centre de masse jusqu'à l'extérieur des films VF.

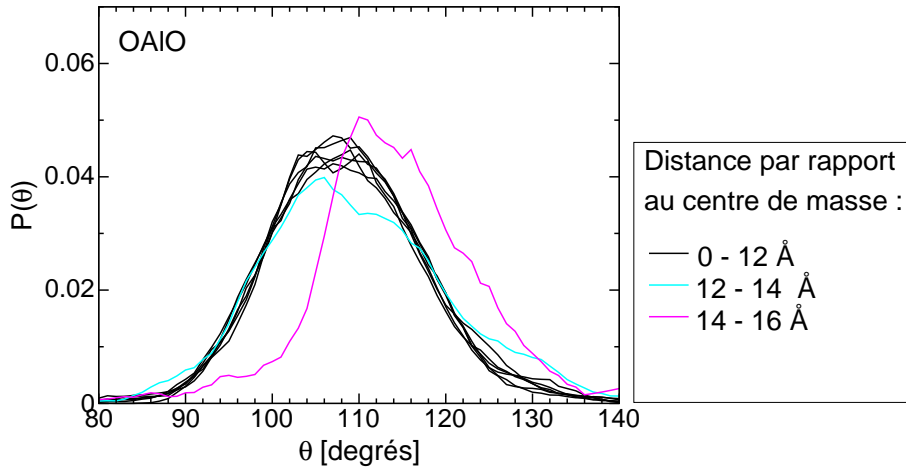


FIG. C.8 – Distributions des angles OAI0 calculées dans des tranches d'épaisseur  $\Delta z = 2 \text{ \AA}$  du centre de masse jusqu'à l'extérieur des films VF.

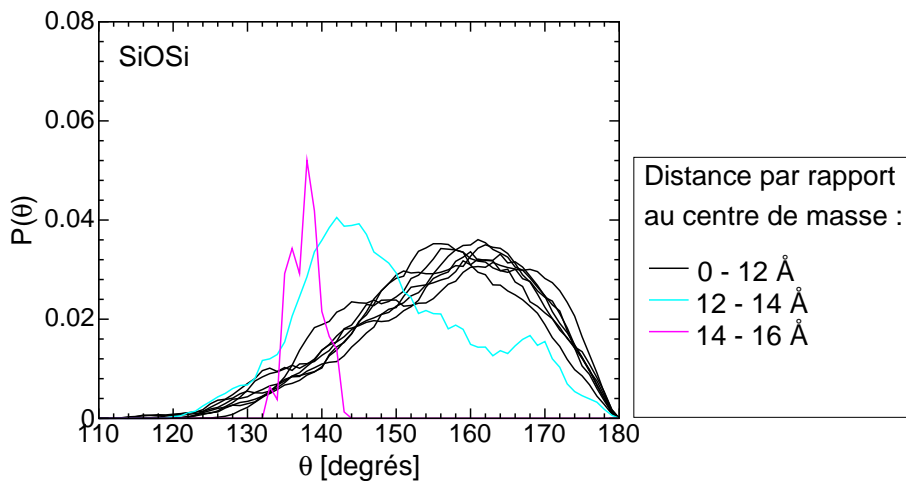


FIG. C.9 – Distributions des angles SiOSi calculées dans des tranches d'épaisseur  $\Delta z = 2 \text{ \AA}$  du centre de masse jusqu'à l'extérieur des films VF.

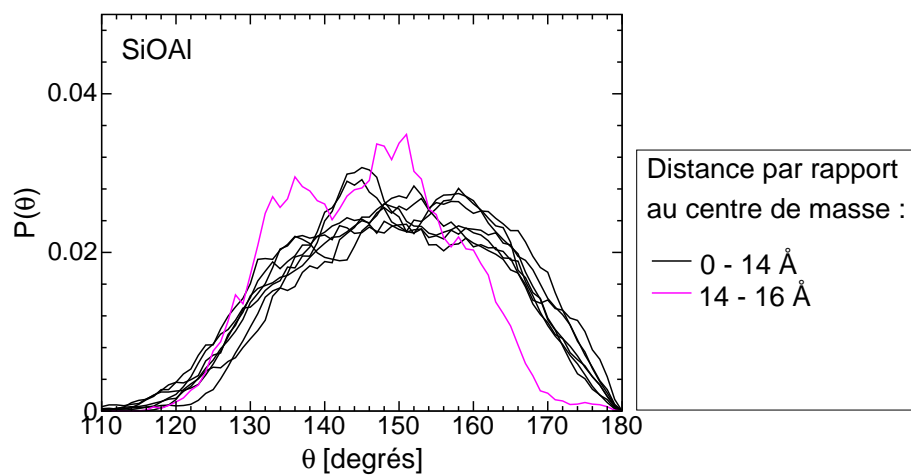


FIG. C.10 – Distributions des angles SiOAl calculées dans des tranches d'épaisseur  $\Delta z = 2$  Å du centre de masse jusqu'à l'extérieur des films VF.

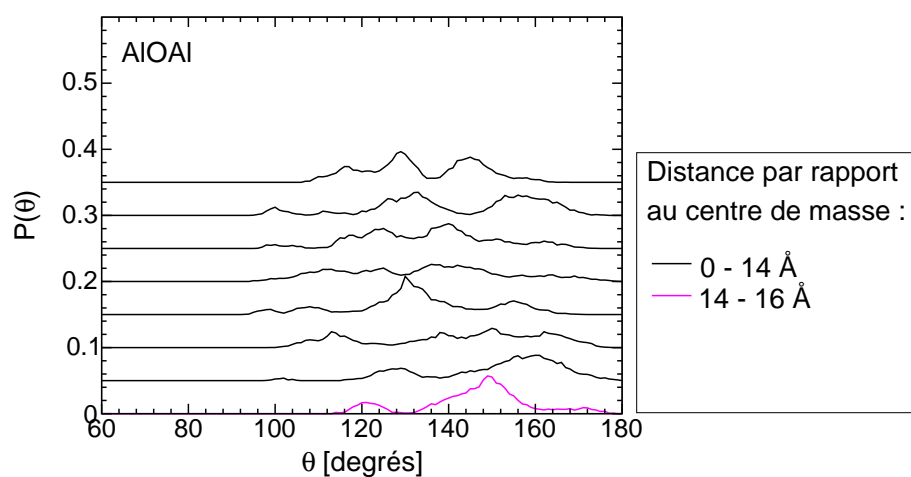


FIG. C.11 – Distributions des angles AlOAl calculées dans des tranches d'épaisseur  $\Delta z = 2$  Å du centre de masse jusqu'à l'extérieur des films VF.



# Bibliographie

- [1] P. Aagaard et H.C. Helgeson, *Am. J. Science* **282**, 237 (1982).
- [2] A. Abbas, J.M. Delaye, D. Ghaleb et G. Calas, *J. Non-Cryst. Solids* **315**, 187 (2003).
- [3] M. Aertsens, P. Van Iseghem, *Scientific Basis for Nuclear Waste Management XIX*, Boston, Massachusetts, USA, (1995).
- [4] M.P. Allen et D.J. Tildesley, *Computer simulation of liquids*, Oxford science publication (1987).
- [5] F. Angeli, D. Boscarino, S. Gin, G. DellaMea, B. Boizot et J-C. Petit, *Phys. Chem. Of glasses* **42**, 279 (2001).
- [6] V.A. Bakaev, W.A. Steele et C.G. Pantano, *J. of Chem. Phys.* **114**(21), 9599 (2001).
- [7] V.A. Bakaev *Phys. Rev. B* **30**, 10723 (1999).
- [8] V.A. Bakaev, W.A. Steele, T.I. Bakaev et C.G. Pantano, *J. Chem. Phys.* **111**(21), 9813 (1999).
- [9] A.D. Becke, *Phys. Rev. A* **38**, 3098 (1988).
- [10] B.W.H. Van Beest, G. J. Kramer et R.A. Van Santen, *Phys. Rev. Lett.* **64**, 1955 (1990).
- [11] M. Benoit, M. Bernasconi, P. Focher et I. Parsons, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 2934 (1996).
- [12] M. Benoit, S. Ispas et M. Tuckerman, *Phys. Rev. B* **64**, 224205 (2001).
- [13] M. Benoit, S. Ispas, P. Jund et R. Jullien, *Euro. Phys. J. B.* **13**, 631 (2000).
- [14] M. Benoit et W. Kob, *Europhys. Letters* **60**, 269 (2002).
- [15] M. Benoit, M. Profeta, F. Mauri, C.J. Pickard et M.E. Tuckerman, *soumis à J. Phys. Chem. B.*
- [16] M. Benoit, *comm. privée.*
- [17] Z. Boksay, G. Bouquet et S. Dobos, *Phys. Chem. of Glasses* **9**, 69 (1968).



- [18] Z. Boksay, G. Bouquet et S. Dobos, *Phys. Chem. of Glasses* **8**, 140 (1967).
- [19] E. Bouchaud, *J. Phys. : Condensed Matter* **9**, 4319 (1997).
- [20] G.E. Brown, F. Farges et G. Calas, *Structure, dynamics et properties of silicate melts*, Ed. : J.F. Stebbins, P.F. McMillan et D.B. DingBell, *Reviews in Mineralogy* **32**, (1995).
- [21] G. Calas, G.E. Brown, G.A. Waychunas et J. Petiau, *Phys. Chem. of Minerals* **15**, 19 (1987).
- [22] R. Car et M. Parrinello, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 2471 (1985).
- [23] F. Celarié, S. Prades, D. Bonamy, L. Ferrero, E. Bouchaud, C. Guillot et C. Marlière, *Phys. Rev. Lett.* **90**(7), 075504 (2003).
- [24] D. Cerescoli, M. Bernasconi, S. Iarlori, M. Parrinello et E. Tosatti, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 3787 (2000).
- [25] L. Cormier, P.H. Gaskell, G. Calas, J. Zhao et A.K. Soper, *Phys. Rev. B* **57**, 8067 (1998).
- [26] L. Cormier, G. Calas et P.H. Gaskell, *J. Phys. C* **9**, 10129 (1995).
- [27] L. Cormier, D. Ghaleb, D. Neuville, J.-M. Delaye et G. Calas, *J. Non-Cryst. Solids* **274**, 110 (2000).
- [28] L. Cormier, D. Ghaleb, D. Neuville, J.-M. Delaye et G. Calas, *J. Non-Cryst. Solids* **332**, 255 (2003).
- [29] F. Delage, *Thèse de l'Université Montpellier II* (1992).
- [30] J.M. Delaye, L. Cormier, D. Ghaleb et G. Calas, *J. Non-Cryst. Solids* **290**, 296 (2001).
- [31] J.M. Delaye, V. Louis Achille et D. Ghaleb, *J. Non-Cryst. Solids* **210**, 232 (1997).
- [32] J.M. Delaye et D. Ghaleb, *J. Non-Cryst. Solids* **195**, 239 (1996).
- [33] J.M. Delaye et D. Ghaleb, *Simulation des effets d'irradiation dans les verres nucléaires. Etat d'avancement et perspectives*, NT/SCD/N99.33 (1999).
- [34] J.M. Delaye et D. Ghaleb, *Utilisation de la dynamique moléculaire pour la représentation de la structure des verres nucléaires simplifiés*, Méjannes-Le-Clap, FRANCE, CEA/VALRHO (1997).
- [35] J.M. Delaye, *Current Opinion in Solid State et Materials Science* **5**, 451 (2001).
- [36] R.G. Della Valle et H.C. Andersen, *J. Chem. Phys.* **97**, 2682 (1992).

- [37] F. Devreux, Ph. Barboux, M. Filoche et B. Sapoval, *J. Mater. Sci.* **36**, 1331 (2001).
- [38] B. Doliwa et A. Heuer, *J. of Phys. : Cond. Mat.* **15**, S849 (2003).
- [39] J.C. Dran, J.C Petit et C. Brousse, *Nature* **319**, 485 (1986).
- [40] M. Dreizler et E.K.U. Gross, *Density functional theory, An approach to the Quantum many-body problem*, New York, Springer-Verlag, 1990.
- [41] M-H Du, A. Kolchin et H-P Cheng *J. Chem. Phys.* **113**, 6418 (2003).
- [42] M-H Du, A. Kolchin et H-P Cheng *J. Chem. Phys.* **120**, 1044 (2004).
- [43] S.R Elliot, *Nature* **354**, 445 (1991).
- [44] P.P. Ewald, *Ann. Phys.* **64**, 253 (1921).
- [45] F. J. Feher, K. J. Weller et J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **114** , 9686 (1992).
- [46] B.P. Feuston et S.H. Garofalini, *J. Chem. Phys.* **89**, 5818 (1988).
- [47] B.P. Feuston et S.H. Garofalini, *J. Appl. Phys.* **68**(9), 4830 (1990).
- [48] B.P. Feuston et S.H. Garofalini, *J. Phys. Chem. B* **94**, 5351 (1990).
- [49] B.P. Feuston et S.H. Garofalini, *J. Colloid Interface Sci.* **68** (9), 4830 (1990).
- [50] D. Fincham, *Mol. Simul.* **13**, 1 (1994).
- [51] A. Fouzri, R. Dorbez-Sridi et M. Oumezzine, *J. of Chem. Phys.* **116**, 791 (2002).
- [52] P. Ganster, M. Benoit, J.M. Delaye et W. Kob, *J. Chem. Phys.* **120**, 10172 (2004).
- [53] S.H. Garofalini et C. Martin, *J. Phys. Chem. B* **98**, 1311 (1994).
- [54] T. Gerber, B. Himmel et C. Huebert, *J. Non-Cryst. Solids* **175**, 160 (1994).
- [55] D. Ghaleb, *Dynamique moléculaire appliquée à l'étude des verres nucléaires, Visite du professeur J. KIEFER de l'Université de l'Illinois.*, CR/SDMC/95-04, interne CEA.
- [56] D. Ghaleb, J-L Dussossoy, C. Fillet, F. Pacaud et N. Jacquet-Francillon, *Scientific Basis for Nuclear Waste management XVIII* **353**, 107 (1994).
- [57] N. Godon, *Dossier de référence sur l'étude du comportement à long terme des verres nucléaires*, Rapport Technique DIEC/2003/02, interne CEA.
- [58] S. Goedecker, M. Teter, et J. Hutter, *Phys. Rev. B* **54**, 1703 (1996).
- [59] B. Grambow, *In Scientific Basis for Nuclear Waste Management VII* **44**, 15 (1985).
- [60] D.L. Griscom, *Phys. Rev. B* **22**, 4192 (1980).

- [61] D.L. Griscom, *J. Non-Cryst. Solids* **73**, 51 (1985).
- [62] G. Gruener, D. De Sousa Meneses, P. Odier, J.P. Loup, *J. Non-Cryst. Solids* **281**, 117 (2001).
- [63] B. Guillot, *J. of Mol. Liquids* **101** (1-3), 219 (2002).
- [64] B. Guillot et Y. Guissani, *J. Chem. Phys.* **114** (15), 6720 (2001).
- [65] A. Hansen et J. Schmittbuhl, *Phys. Rev. Lett.* **90**(4), 045504 (2003).
- [66] J.-P. Hansen et I.R. McDonald, *Theory of Simple Liquids*, Academic, London, 1986.
- [67] K.C. Hass, W.F. Schneider, A. Curioni et W. Andreoni, *science* **282**, 265 (1998).
- [68] L.G. Hwa, C.L. Lu et L.C. Liu, *Mat. Res. Bulletin* **35**, 1285 (2000).
- [69] C.R. Helms et E.H. Poindexter, *Rep. Prog. Phys.* **57**, 791 (1994).
- [70] R.K. Her, *The chemistry of silica*, Wiley, New York, 1979.
- [71] B. Himmel, J. Weigelt, T. Gerber et M. Nofz, *J. Non-Cryst. Solids* **136**, 27 (1991).
- [72] F. L. Hirshfeld, *Theoret. Chim. Acta* **44**, 129 (1977).
- [73] P. Hohenberg et W. Kohn, *Phys. Rev. B* **136**, 864 (1964).
- [74] J. Horbach, W. Kob, K. Binder et C.A. Angell, *Phys. Rev. E* **54**, R5897 (1996).
- [75] J. Horbach, W. Kob et K. Binder, *J. Chem. Geol.* **174**, 87 (2001).
- [76] J. Horbach et W. Kob, *Phys. Rev. E* **64**, 041503 (2001).
- [77] M.L. Huggins et J.E. Mayer, *J. Chem. Phys.* **1**, 643 (1933).
- [78] S. Ispas, M. Benoit, P. Jund et R. Jullien, *Phys. Rev. B* **64**, 214206 (2001).
- [79] S. Ispas, N. Zotov, S. de Wispelaere et W. Kob, *J. Non-Cryst. Solids*, soumis.
- [80] C. Jegou, *Thèse de l'Université Montpellier II* (1998).
- [81] P. Jund et R. Jullien, *Phil. Mag. A* **79**, 223 (1999).
- [82] P. Jund, W. Kob et R. Jullien, *Phys. Rev. B* **64**, 134303 (2001).
- [83] W. Kob, *Supercooled liquids, the glass transition, and computer simulations*, Lecture Notes for "Slow relaxations and nonequilibrium dynamics in condensed matter", Les Houches July, 1-25, 2002 ; Les Houches Session LXXVII ; Eds. J.-L. Barrat, M. Feigelman, J. Kurchan et J. Dalibard (Springer, Berlin, 2003). p. 199–270.
- [84] S.C. Kohn, *Mineral. Mag.* **64**, 389 (2000).

- [85] W. Kohn, *Rev. Mod. Phys.* **71**(5), 1253 (1999).
- [86] W. Kohn et L.J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, 1133 (1965).
- [87] K. Kim et R. Yamamoto, *Phys. Rev. E* **61**, R41 (2000).
- [88] M. Kimoshita, M. Harada, Y. Sato et Y. Hariguchi, *J. Am. Ceram. Soc.* **74**, 783 (1991).
- [89] J.D. Kubicki et M.J. Toplis, *Am. Mineral.* **87**, 668 (2002).
- [90] The LAPACK project. LAPACK - Linear Algebra PACKage.  
<http://www.netlib.org/lapack>.
- [91] C. Lee, W. Yang et R.G. Parr, *Phys. Rev. B* **37**, 785 (1988).
- [92] S.K. Lee et J.F. Stebbins, *Am. Miner.* **84**, 937 (1999).
- [93] E.A. Leed et C.G. Pantano, *J. Non-Cryst. Solids* **325**, 48 (2003)
- [94] E.D. Lacy, *Phys. Chem. of Glasses* **4**, 234 (1963).
- [95] C. Landon, B. Cote, D. Massiot, J.-P. Coutures et A.-M. Flank, *Phys. Status Solidi B* **171**, 9 (1992).
- [96] W.A. Lanford, K. Davis, P. Lamarche, T. Laursen et R. Groleau, *J. Non-Cryst. Solids* **33**, 249 (1979).
- [97] A. Ledieu, *Thèse de l'Ecole Polytechnique* (2004).
- [98] W. Lœwenstein, *Am. Mineral* **39**, 92 (1953).
- [99] D. Mark et J. Hutter, *Mod. met. alg. quant. chem.* **1**, 301 (2000).
- [100] G. E. Martin et S. H. Garofalini, *J. Non-Cryst. Solids* **171**, 68 (1994).
- [101] H. Masui, D. Chen, T. Akai et T. Yazawa, *16<sup>e</sup> International symposium on Nuclear Quadrupole Interactions*, Japan, 2001.
- [102] R.L. McGreevy, *J. Phys. IV France* **111**, 347 (2003).
- [103] R. McGreevy, J. Wicks et Malcom, *The RMCA Manual*,  
<http://www.szfki.hu/nphys/rmc++/docs.html>, (1993).
- [104] P. McMillan, B. Pirriou et A. Navrotsky, *Geochim. Cosmochim. Acta* **46**, 2021 (1982).
- [105] N.P. Mellott et C.G. Pantano, *international congress on glass*, Edinburgh, **434** (2001).
- [106] E.R. Meyers, V. Heine et M.T. Dove, *Phys. Chem. Minerals* **25**, 457 (1998).
- [107] C. Mischler, W. Kob et F.W. Bingham, *Computer Physics Communications* (2001).

- [108] K. Miura, T. Ino, M. Tada et H. Ohsaki, *Philos. Mag. B* **66**, 25 (1992).
- [109] M. Montorsi, M.C. Menziani, C. Leonelli, G.C. Pellacani, A.N. Cormack, *Phys. Chem. of Glasses* **43**, 137 (2002).
- [110] B.O. Mysen, *Structure and silicate Melts*, Elsevier, Amsterdam, 1988.
- [111] B.O. Mysen et D. Virgo, *Chem. Geology* **57**, 333 (1986).
- [112] A. Nakano, R. K. Kalia et P. Vashishta, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 2336 (1994).
- [113] A. Nakano, R. K. Kalia, P. Vashishta, T. J. Campbell, S. Ogata, F. Shimojo et S. Saini, *Scient. Program.* **10**, 263 (2002).
- [114] T. Nakasawa, K. Yokoyama, V. Grismanovs et Y. Katano, *J. Nucl. Mat.* **297**, 69 (2001).
- [115] D. Nevins et F.J. Spera, *Am. Min.* **83**, 1220 (1998).
- [116] R.G. Parr et W. Yang, *Density-functional Theory of atoms and molecules*, New York, Oxford University Press (1994).
- [117] A. Pasquarello, *Current Opinion in Solid State and Materials Science* **5**, 503 (2002).
- [118] R.F. Pettifer, R. Dupree, I. Farman et U. Sternberg, *J. Non-Cryst. Solids* **106**, 408 (1988).
- [119] V. Petkov, Th. Gerber et B. Himmel, *Phys. Rev. B* **58**, 11982 (1998).
- [120] V. Petkov, S.J.L. Billinge, S.D. Shastri et B. Himmel, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 3436 (2000).
- [121] R.N. Pletnev, T.A. Denisova, N.A. Zhuravlev, A.V. Loshchagin, A.R. Pletnev, *Glass Phys. Chem.* **25**, 342 (1999).
- [122] O.V. Potapov, V.M. Fokin, V.N. Filipovich, A.M. Kalinina, *Glass Phys. Chem.* **24**, 337 (1998).
- [123] M. Rarivomanantsoa, P. Jund et R. Jullien, *J. Phys. CM* **13** 6707 (2001).
- [124] M. Rarivomanantsoa, P. Jund et R. Jullien, *J. Chem. Phys.* **120**, 4915 (2004).
- [125] M. Rarivomanantsoa, *Thèse de l'Université Montpellier II* (2001).
- [126] D. Rebeschou, A. van der Lee, P. Frugier, F. Ne, F. Rieutord, O. Spalla, A. Ayrat et S. Gin, *Journal of Nuclear Materials*, sous presse (2004).
- [127] D. Rebeschou, *Thèse de l'Université Montpellier II* (2004).
- [128] F. Resweber, *Stage CEA*, note SCD/ST/2000-07 (2000).

- [129] S. Ribet et S. Gin, *J. Nucl. Mat.* **324**, 152 (2004).
- [130] E. Robert, E. Whittington, F. Fayon, M. Pichavant et D. Massiot, *Chem. Geol.* **174**, 291 (2001).
- [131] A. Roder, W. Kob et K. Binder, *J. Chem. Phys.* **114**, 7602 (2001).
- [132] C. Romano, B. Poe, V. Mincione, K. U. Hess et D. B. Dingwell, *Chem. Geol.* **174**, 115 (2001).
- [133] C.M. Scarfe et D.J. Cronin, *Am. Min.* **71**, 767 (1986).
- [134] C. Simonnet, *Thèse de l'Université Montpellier II* (2004).
- [135] B.M.J. Smets, M.G.W. Tholen et T.P.A. Lammen, *J. Non-Cryst. Solids* **65**, 319 (1984).
- [136] B.M.J. Smets, T.P.A. Himmen, *Phys. Chem. of glasses* **23**, 83 (1982).
- [137] B.C. Schmidt, T. Riener, S.C. Kohn, F. Holtz et R. Dupree, *Geochim. Cosmochim. Acta* **65**, 2949 (2001).
- [138] T.F. Soules, *J. of non-cryst. Solids* **49**, 29 (1982).
- [139] J.F. Stebbins, J.V. Oglesby et S.K. Lee, *Chem. Geol.* **174**, 63 (2001).
- [140] J.F. Stebbins, P.F. Mcmillan et D.B. Dingwell, *Rev. in Mineralogy* **32**, 616 (1997).
- [141] J.F. Stebbins, *Nature* **330**, 13 (1987).
- [142] J.F. Stebbins, S.K. Lee et J.V. Oglesby, *Am. Min.* **84**, 983 (1999).
- [143] J.F. Stebbins et Z. Xu, *Nature* **390**, 60 (1997).
- [144] F.H. Stillinger et T.A. Weber, *Phys. Rev. B* **31**, 5262 (1985).
- [145] E. Sunyer, P. Jund et R. Jullien, *J. Phys. : Condens. Matter* **15**, L1 (2003).
- [146] W. C. Swope, H. C. Andersen, P. H. Berens et K. R. Wilson, *J. Chem. Phys.* **76**, 637 (1982).
- [147] A. Szabo et N.S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry : Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, Dover Publications, 1996.
- [148] S.N. Taraskin et S.R. Elliott, *Phys. Rev. B* **55** (1), 117 (1997).
- [149] S.N. Taraskin et S.R. Elliott, *Phys. Rev. B* **56** (14), 8605 (1997).
- [150] M. Taylor et G.E.J. Brown, *Geochim. Cosmochim. Acta* **43**, 61 (1979).
- [151] L. Tian, R. Dieckmann, C.Y. Hui et J.G. Couillard, *J. Non-Cryst. Sol.* **296**, 123 (2001).

- [152] M. Tomazawa, D.L. Kim, A. Agarwal et K.M. Davis, *J. Non-Cryst. Solids* **288**, 73 (2001).
- [153] J.A. Tossel et G. Saggi-Szabo, *Geochim. Cosmochim. Acta* **61**, 1171 (1997).
- [154] M.I. Trioni, A. Bongiorno et L. Colombo, *J. Non-Cryst. Solids* **220**, 164 (1997).
- [155] N. Troullier et J.N. Martins, *Phys. Rev. B* **43**, 1993 (1991).
- [156] M.E. Tuckerman, K. Laasonen, M. Sprik et M. Parrinello, *J. Phys. Chem. B* **103**, 150 (1995).
- [157] M.E. Tuckerman, K. Laasonen, M. Sprik et M. Parrinello, *J. Phys. Chem. B* **99**, 5749 (1995).
- [158] G. Urbain, Y. Bottinga et P. Richet, *Geochim. Cosmochim. Acta* **46**, 1061 (1982).
- [159] N. Valle, *étude de la pellicule d'altération du verre R7T7 à l'aide des traceurs isotopiques  $^{18}\text{O}$  et  $^{29}\text{Si}$* , NT/SCD/N99-34 (1999), interne CEA.
- [160] K. Vollmayr, W. Kob, et K. Binder, *Phys. Rev. B* **54**, 15808 (1996).
- [161] T.R. Walsh, M. Wilson et A. P. Sutton, *J. Chem. Phys.* **113**(20), 9191 (2000).
- [162] C. Wang, N. Kuzuu et Y. Tamai, *J. Non-Cryst. Solids* **318**, 131 (2003).
- [163] Q. Williams et R. Jeanloz, *science* **239**, 902 (1988).
- [164] M. Wilson et T.R. Walsh, *J. Chem. Phys.* **113**(20), 9180 (2000).
- [165] A. Winkler, J. Horbach, W. Kob et K. Binder, *J. Chem. Phys.* **120**, 384 (2004).
- [166] A.C. Wright, *J. Non-Cryst. Solids* **159**, 264 (1993).
- [167] Z. Wu, C. Romano, A. Marcelli, A. Mottana, G. Gibin, G. Della Ventura, G. Giuli, P. Courtial et D.B. Dingwell, *Phys. Rev. B* **60**, 9216 (1999).
- [168] [www.ncnr.nist.gov/resources/n-lengths/elements/](http://www.ncnr.nist.gov/resources/n-lengths/elements/)
- [169] Y. Xiao et A.C. Lasaga, *Geochim. Cosmochim. Acta* **60** (13), 2283 (1996).
- [170] Y. Xiao et A.C. Lasaga, *Geochim. Cosmochim. Acta* **58** (24), 5379 (1994).
- [171] N. Yanagisawa, K. Fujimoto, S. Nakashima, Y. Kurata et N. Sanada, *Geochim. Cosmochim. Acta* **61**, 1165 (1997).
- [172] E. Yidirim et R. Dupree, *Bull. Mater Soc.* **27**, 269 (2004).
- [173] W.H. Zachariasen, *J. Am. Chem. Soc.* **54**, 3841 (1932).

- [174] J. Zarzycki, *Les verres et l'état vitreux*, Masson, 1982.
- [175] Q. Zeng, H. Nekvasil et C.P. Grey, *Geochim. Cosmochim. Acta* **64**, 883 (2000).
- [176] J. Zhao, P.H. Gaskell, L. Cormier et S.M. Bennington, *Physica B* **241-243**, 906 (1998).
- [177] N. Zotov et H. Keppler, *Am. Mineral.* **83**, 823 (1998).
- [178] N. Zotov, H. Keppler, A.C. Hannon et A.K. Soper, *J. of Non-Cryst. Solids* **202**, 153 (1996).
- [179] N. Zotov, I. Ebbsjö, D. Timpel et H. Keppler, *Phys. Rev. B* **58**, 6383 (1999).



## Modélisation de verres intervenant dans le conditionnement des déchets radioactifs par dynamiques moléculaires classique et *ab initio*

### Résumé :

Un verre de composition 67 %  $\text{SiO}_2$  - 12 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - 21 %  $\text{CaO}$ , choisi comme modèle simplifié des pellicules d'altération, est modélisé par les méthodes de dynamique moléculaire (DM) classique et *ab initio*.

L'étude des effets de taille, en DM classique, montre que les systèmes de 100 atomes présentent un caractère plus ordonné par rapport à des systèmes de plus grande taille. L'effet observé est principalement lié à l'utilisation de termes de potentiels 3-corps. Non observable sur les facteurs de structure neutronique, le facteur calculé à partir d'une structure modélisée est en bonne adéquation avec une mesure expérimentale et valide le modèle classique. Les structures modélisées présentent un excès d'atomes d'oxygènes non pontants qui peuvent être compensés par des atomes d'oxygène tricoordonnés. L'exclusion non totale des atomes aluminium est aussi mise en évidence.

La poursuite de la dynamique en DM *ab initio* de systèmes de 100 et 200 atomes fabriqué en DM classique permet d'affiner localement les structures (distances interatomiques, angles). Une description plus réaliste des vibrations est obtenue.

La modélisation de films minces en DM classique montre une zone enrichie en calcium en sub-surface où l'on observe une dépolymérisation du réseau vitreux. L'aluminium s'étend le plus en surface et s'y trouve tricoordonné. La distribution atomique des films et les entités  $\text{AlO}_3$  sont confirmés par un ajustement en DM *ab initio*. En DM classique, les atomes d'aluminium produisent un fort champ électrique au dessus de la surface et ils constituent, avec les sites NBO-Ca, des zones réactives avec  $\text{H}_2\text{O}$ .

**Mots clefs :** dynamique moléculaire classique et *ab initio*, verres, aluminosilicate de calcium, surface, structure, altération.

## **Modeling of nuclear glasses by classical and *ab initio* molecular dynamics**

### **Abstract :**

A calcium aluminosilicate glass of molar composition 67 % SiO<sub>2</sub> - 12 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 21 % CaO was modelled by classical and *ab initio* molecular dynamics. The size effect study in classical MD shows that the systems of 100 atoms are more ordered than the larger ones. These effects are mainly due to the 3-body terms in the empirical potentials. Nevertheless, these effects are small and the structures generated are in agreement with experimental data. In such kind of glass, we denote an aluminium avoidance and an excess of non bridging oxygens which can be compensated by tricoordinated oxygens.

When the dynamics of systems of 100 and 200 atoms is followed by *ab initio* MD, some local arrangements occur (bond length, angular distributions). Thus, more realistic vibrational properties are obtained in *ab initio* MD.

The modelling of thin films shows that aluminum atoms extend to the most external part of the surface and they are all tri-coordinated. Calcium atoms are set in the sub layer part of the surface and they produce a depolymerization of the network. In classical MD, tri-coordinated aluminium atoms produce an important electric field above the surface. With non bridging oxygens, they constitute attractive sites for single water molecules.

**Key words :** classical and *ab initio* molecular dynamics, leaching processes, calcium aluminosilicate glasses, surface, structure.