



HAL
open science

Etude structurale de B_2O_3 à l'aide de simulations de dynamique moléculaire incluant des potentiels polarisables

Axelle Baroni

► **To cite this version:**

Axelle Baroni. Etude structurale de B_2O_3 à l'aide de simulations de dynamique moléculaire incluant des potentiels polarisables. Matière Condensée [cond-mat]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2015. Français. NNT : 2015PA066265 . tel-01241840

HAL Id: tel-01241840

<https://theses.hal.science/tel-01241840>

Submitted on 11 Dec 2015

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.



UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE (Paris 6)

Ecole Doctorale 564 : Physique en Ile-de-France

THESE DE DOCTORAT

Discipline : Physique

présentée par

Axelle Baroni

Etude structurale de B_2O_3 à l'aide de simulations de dynamique moléculaire incluant des potentiels polarisables

dirigée par Guillaume FERLAT, Mathieu SALANNE et
Matthieu MICOULAUT

Soutenue le 10 septembre 2015 devant le jury composé de :

M. Konstantin SMIRNOV	rapporteur
M ^{me} . Simona ISPAS	rapporteur
M. Matthieu MICOULAUT	directeur
M ^{me} . Virginie MARRY	examinateur
M ^{me} . Emmanuelle GOUILLART	examinateur
M. Mark JOHNSON	examinateur

Remerciements

Je voudrais commencer par les membres du jury d'avoir accepté de juger mon travail en particulier mes rapporteurs ; Konstantin Smirnov et Simona Ispas ; le Labex Matisse pour m'avoir permis de réaliser ma thèse dans un contexte où il était possible de partir en conférence sans trop avoir à compter. En second j'aimerais remercier mes directeurs de thèses Guillaume, Mathieu et Matthieu. Matthieu merci pour ton encadrement harmonieux et fructueux. Guillaume, Mathieu vous avez toujours pardonné mes petites ou grosses bêtises sans jamais m'humilier ou me dénigrer. Ca peut sembler naturel mais je n'ai pas toujours connu des encadrants aussi intègres et compréhensifs. Sans vous ces trois années n'auraient pas pu être les mêmes ni ce manuscrit d'ailleurs. Merci pour tout.

J'espère pouvoir remercier ma famille de la façon dont elle le mérite. Mes parents, Claude et Jean-luc, qui m'ont toujours soutenu, choyé et encouragé. Mon petit frère, Alexandre qui progresse chaque jour avec les moyens qui sont les siens et ma grand-mère Denise qui est l'exemple d'une personne "dure à cuire".

Je voudrais remercier les personnes qui m'ont aidé pendant ces trois ans. Annie tu es la maman du laboratoire mille mercis pour ta gentillesse et ta disponibilité. Je n'oublierai jamais tout ce que tu as fait pour moi. Mes co-bureau Can et Alexandre, merci d'avoir été là et de m'avoir aidé à tenir durant la fin de la thèse. Mes amis thésards, post-docs et permanents au LPTMC : Tom, Riposo, Piera, Carlo, Boris, Ludovic et les merveilleuse secrétaires Sylvie, Liliane et Dianne merci pour votre présence ; Michel l'informaticien pour sa disponibilité et sa patience et Bertran Guillot, Pascal Viot et Hélène Berthomieux pour leur aide. Jean-Louis merci pour ta patience et ton obstination. Sans toi je n'aurai pas pu progresser autant dans mes présentations. Personne ne s'est autant investi depuis longtemps dans un projet pour me permettre de progresser moi en tant qu'individu. Ca m'a beaucoup touché. Un grand merci à Gérald et Laurent de l'équipe PALM à l'IMPMC. Henri merci pour l'aide Latex et le partage d'informations :)

Pour finir, d'un point vu plus personnel je voudrais exprimer une pensée pour mon amie auteur Mélissandre, le gérant de ma résidence, les indiens pour leur cuisine, mon ostéopathe, mon amie Mireille ainsi que les filles d'Annie, Claire et Hélène, pour leur aide et leur encouragement.

Table des matières

1	Résumés	9
1.1	Français	9
1.2	Anglais	9
2	Introduction	11
2.1	Contexte	11
2.2	Les systèmes formateurs de verres	12
2.2.1	La silice	12
2.2.2	La germane	12
2.2.3	Le trioxyde de bore	13
2.3	Problématique	14
	Bibliographie	14
3	Propriétés structurales de B₂O₃	17
3.1	Phases cristallines et polymorphismes	17
3.1.1	Polymorphes connus	17
3.1.2	Anomalie de cristallisation	19
3.2	Phases vitreuse et liquide : techniques expérimentales	21
3.2.1	Le verre sous conditions ambiantes	21
3.2.2	Etudes à haute pression	25
3.2.3	Etudes à haute température	26
3.3	Phases vitreuse et liquide : simulations moléculaires	27
3.3.1	Le verre sous conditions ambiantes	29
3.3.2	Etudes à haute pression	37
	Bibliographie	39
4	Modélisation moléculaire	43
4.1	Simulations <i>ab-initio</i> de référence	43
4.1.1	Théorie de la Fonctionnelle de la Densité	44
4.1.2	Les fonctionnelles d'échange-corrélation	47
4.1.3	Les bases d'ondes planes	48
4.1.4	Les pseudo-potentiels	48
4.2	Simulations de dynamique moléculaire	50

4.2.1	Principe	50
4.2.2	Ensembles	52
4.2.3	Conditions limites périodiques	54
4.3	Processus de formation d'un verre	57
	Bibliographie	59
5	Obtention des potentiels	61
5.1	Principe	61
5.2	Calculs <i>ab-initio</i> de références	63
5.2.1	Calculs <i>ab-initio</i> des forces	63
5.2.2	Calculs <i>ab-initio</i> des dipôles	63
5.3	Description des potentiels classiques obtenus	64
5.3.1	Le Modèle des Ions Polarisables (PIM)	64
5.3.2	Le Modèle des Ions Asphériques (AIM)	68
5.4	Obtention des paramètres	69
5.4.1	Paramètres de polarisation	70
5.4.2	Paramètres de répulsion	70
5.4.3	Interaction de dispersion	70
5.4.4	Paramètres obtenus	71
5.4.5	Validation des paramètres	72
	Bibliographie	73
6	Etude de B₂O₃ sous conditions ambiantes	75
6.1	Formalisme de la diffraction	76
6.1.1	Définition	76
6.1.2	Equations maitresses	77
6.2	Structure	78
6.2.1	Facteurs de Structure	80
6.2.2	Fonctions de distribution radiales partielles	80
6.3	Influence de la polarisation	80
6.3.1	Energie de stabilisation	81
6.3.2	Influence de la polarisation et paramètre de polarisabilité	81
6.4	Conclusion	83
	Bibliographie	83
7	Etude structurale de B₂O₃ sous pression en phase vitreuse	85
7.1	Détails des expériences de diffraction de neutrons et de rayons-X	86
7.1.1	Modèles Numériques	86
7.2	Equation d'état	87
7.3	Structure	88
7.3.1	Facteurs de structure et fonctions de distribution radiale totales	88
7.3.2	Fonctions de distribution radiales partielles	94
7.3.3	Nombre de coordination moyen	97
7.4	Statistiques d'anneaux	97

7.4.1	Disparition des anneaux boroxol	97
7.4.2	Distribution de l'angle B-O-B	99
7.4.3	Apparition de nouvelles espèces structurales	99
7.4.4	Mécanisme de densification	100
7.5	Conclusion Générale	103
	Bibliographie	103
8	Etude structurale de B₂O₃ en fonction de la température	105
8.1	Méthodologie	106
8.1.1	Détails des expériences	106
8.1.2	Détails du modèle numérique	106
8.1.3	Augmentation du paramètre de polarisabilité : obtention du potentiel PIM*	106
8.2	Coefficients de diffusion	107
8.3	Structure	108
8.3.1	Densités et pourcentages d'anneaux boroxol	108
8.3.2	Facteurs de structure	109
8.3.3	Fonctions de distribution radiales partielles	109
8.3.4	Distributions Angulaires	112
8.4	Comparaison des potentiels PIM et PIM*	115
8.5	Anomalie de diffusion en pression et en température	116
8.6	Conclusion	118
	Bibliographie	120
9	Etude structurale de B₂O₃ en phase cristalline	121
9.1	Comparaisons sans forces de dispersion	121
9.2	Comparaisons incluant les forces de dispersion	123
	Bibliographie	124
10	Conclusion	127
10.1	Conclusion	127
10.2	Perspectives	128
	Bibliographie	128

Chapitre 1

Résumés

Sommaire

1.1 Français	9
1.2 Anglais	9

1.1 Français

Le trioxyde de bore, B_2O_3 , est l'archétype du système formateur de verre avec une unité structurale de base trigonale sous conditions ambiantes. Cette propriété confère à ce système un arrangement particulier à moyenne portée : les unités trigonales s'organisent en phase vitreuses en unités superstructurales appelées anneaux de boroxol. A l'aide de simulations de dynamique moléculaire incluant des potentiels polarisables paramétrés sur des simulations *ab-initio*, nous avons étudié les transformations structurales de B_2O_3 dans les phases vitreuse, liquide et cristalline. Nous avons suivi le changement de coordinence des atomes de bore sous une augmentation de pression et la disparition des anneaux, présents sous conditions ambiantes, sous haute pression et haute température. Les résultats obtenus par nos potentiels sont en bon accord avec des mesures expérimentales de diffraction de neutrons et de diffraction des rayons-X. Ils font partie des meilleurs potentiels existant dans la littérature à ce jour pour décrire la structure de B_2O_3 .

1.2 Anglais

Boron trioxyde, B_2O_3 , is the archetype of network-forming system with trigonal basic structural units under ambient conditions. In the glass under ambient conditions, it has been established that these triangles are packed in superstructural units called boroxol rings. Using molecular dynamics simulations including polarisable potentials we studied structural transformations of B_2O_3 in glassy, liquid and cristalline phases. We followed the boron coordination change as a function of pressure and the disappearance of boroxol rings at high pressure and high temperature. Results obtained using our potentials are in good agreement with experimental data : neutron diffraction and X-ray diffraction. They belong to best potentials in literature to describe correctly B_2O_3 structure.

Chapitre 2

Introduction

Sommaire

2.1	Contexte	11
2.2	Les systèmes formateurs de verres	12
2.2.1	La silice	12
2.2.2	La germane	12
2.2.3	Le trioxyde de bore	13
2.3	Problématique	14
	Bibliographie	14

2.1 Contexte

Le bore est un élément présent à la fois dans les roches, les sols et l'eau. En moyenne, les sols terrestres présentent une concentration en bore entre 10 et 20 ppm selon les régions géographiques [1]. Les minerais boratés sont produits et vendus partout de par le monde. On les utilise de nombreuses façons : comme détachants dans les blanchisseries, retardateurs à incendie, micro-substances nutritives dans les fertilisants et en tant que verres. Pour ces derniers, on peut principalement citer les borosilicates d'alcalin. Ce sont des systèmes ternaires de type : $M_2O.SiO_2.B_2O_3$ où M représente l'alcalin. Ces systèmes possèdent de très nombreuses applications industrielles. Par exemple l'invention du verre Pyrex® par Corning , révolutionna l'industrie verrière. Il permit de créer des produits destinés à la cuisine, aux domaines des loisirs et du bricolage grâce à sa grande résistance aux chocs thermiques et mécaniques. Les verres de borosilicates sont également utilisés en tant que stockage des déchets nucléaires [2] et comme biomatériaux [3],[4]. Dans cette thèse nous avons étudié le système parent des borates de formule $(M_2O)_x(B_2O_3)_{(1-x)}$ où M est un alcalin ou cation modificateur et x la concentration en alcalin. Pour comprendre la structure des borates dans les phases vitreuse, liquide, et cristalline il faut étudier de quelle manière l'ajout de cations alcalins dépolymérise le réseau vitreux de B_2O_3 . Sans les alcalins, les atomes de bores sont liés entre eux par le biais d'oxygène pontant. Leur ajout a pour effet d'augmenter la coordinence des atomes de bore et aboutit à la formation d'oxygènes non pontants. Il en résulte un profond changement de structure. On peut citer par exemple l'anomalie des borates. La fraction de

bore en coordinence 4 augmente en fonction du pourcentage d'alcalin jusqu'à une valeur maximale et diminue par la suite et ce, pour différents alcalins [5]. A ce jour ce phénomène n'est pas encore totalement explicité. Une première étape dans la recherche de nouvelles pistes sur la structure des borates est d'étudier les propriétés structurales et dynamiques du système de référence pour les borates : le trioxyde de bore pur B_2O_3 . Cela constitue l'objet de cette thèse.

2.2 Les systèmes formateurs de verres

B_2O_3 est un système formateur de verres. Expliquons cette notion. Zachariasen [6] avait en 1932 proposé une série de règles qu'un oxyde devait remplir pour être défini comme un système formateur de verres ou formateur de réseaux. 5 oxydes courants sont considérés comme des formateurs de réseaux : SiO_2 , GeO_2 , B_2O_3 , As_2O_3 et P_2O_5 . Ces oxydes peuvent également former des verres associés entre eux. On observe les mêmes polyèdres de base dans ces verres et les cristaux qui leur sont associés. La structure du verre est construite sur un réseau aléatoire continu, à base de tétraèdres ou de triangles, avec des variations des angles entre polyèdres ainsi que des angles diédraux (rotations entre polyèdres voisins). Les oxydes formateurs de référence sont les oxydes de silice et de germanium, respectivement SiO_2 et GeO_2 . Nous allons en donner une brève description afin de pouvoir comprendre en quoi la structure de B_2O_3 est différente.

2.2.1 La silice

Le verre de silice peut être décrit comme le verre de référence. Elle est le constituant de base de la majorité des verres utilisés dans le commerce. On la trouve en abondance dans les systèmes géologiques. Ses propriétés, comme par exemple, une grande résistance à la corrosion, une bonne isolation électrique et une bonne transparence aux rayons UV lui valent d'être le point de départ de nombreuses applications industrielles. Elle a été le sujet de nombreuses études autant théoriques [7], [8], qu'expérimentales [9],[10]. Le réseau de la silice est constitué de tétraèdres SiO_4 reliés les uns aux autres par des atomes d'oxygène situés aux sommets. Chaque oxygène reliant deux tétraèdres est un oxygène pontant. La silice présente un riche polymorphisme [11], [12]. Elle existe sous différentes formes cristallines : les formes quartz et cristobalite et tridymite, keatite, coesite, stishovite... La plupart de ces structures sont également composées de tétraèdres SiO_4 reliés par les sommets avec un atome de silicium tétra-coordonné au centre. Les différences de structure résident dans la connexion des unités tétraédriques.

2.2.2 La germane

L'oxyde de germanium est un analogue chimique de SiO_2 . Cependant il présente un nombre beaucoup plus restreint de polymorphes [13]. A des conditions de température et de pression ambiante, on observe deux formes cristallines. La première est du type quartz et la seconde du type rutile tétragonale. L'unité structurale de base est également un tétraèdre GeO_4 .

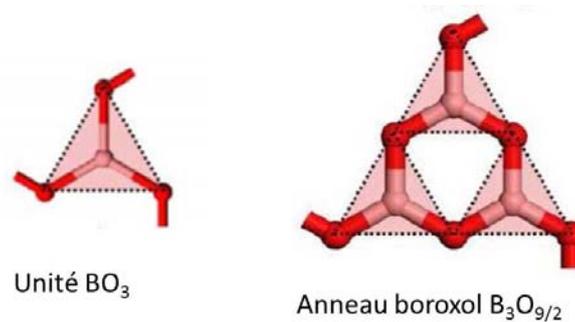


FIGURE 2.1 – Représentation des unités BO_3 et des anneaux boroxol. Les atomes de bore sont représentés par les cercles roses et les atomes d'oxygène par les cercles rouges.

2.2.3 Le trioxyde de bore

La différence essentielle avec les oxydes de silice et de germanium est que les unités structurales de base sont, sous conditions ambiantes des triangles au lieu de tétraèdres. La figure 2.1 montre cette unité BO_3 : un atome de bore est au centre d'un triangle formé par 3 atomes d'oxygène. Ces unités structurales de base forment un réseau tridimensionnel en partageant des atomes d'oxygène. L'arrangement structural de ce réseau diffère dans les phases cristalline, liquide et vitreuse. Cette figure montre aussi une seconde unité structurale : un anneau boroxol.

Nous verrons dans la suite de cette thèse comment il a été déterminé que ces triangles BO_3 s'arrangent en phase vitreuse en anneaux boroxols. Avant de définir cette nouvelle unité structurale définissons le terme d'anneau.

Les verres ont généralement un ordre à courte portée ($\leq 5 \text{ \AA}$) similaire à celui de leur forme cristalline correspondante. La structure spécifique du verre se trouve dans son ordre à moyenne distance (entre 5 et 12 \AA) : cela correspond à l'ordre au-delà de la première sphère de coordination. Décrire l'arrangement topologique des unités structurales de base revient souvent à décrire la distribution d'anneaux.

Dans les oxydes, on définit généralement un anneau d'ordre n par le nombre de cations formateurs (B pour B_2O_3) de réseau inclus dans cet anneau. Un anneau est la boucle fermée la plus courte pour partir d'un atome et y revenir. Il existe différentes manières de calculer des statistiques d'anneaux [14], [15]. En comparaison avec les phases cristallines, la distribution des anneaux en phase amorphe est généralement plus large du fait d'un volume libre disponible plus important et d'une plus grande distribution angulaire. Evaluer la distribution des anneaux d'un verre est un point important pour corrélérer sa structure à ses propriétés comme la densité, la viscosité ou la porosité. Les anneaux de boroxol B_3O_6 sont des unités auto-similaires aux unités BO_3 comme il est représenté sur la figure 2.1. Cette figure présente l'unité triangulaire BO_3 . Chaque atome d'oxygène est lié à deux atomes de bore : ce sont des oxygènes pontants. Il est donc possible d'écrire aussi cette unité structurale sous la forme $\text{BO}_{\frac{3}{2}}$. Une unité boroxol est un anneau d'ordre 3 de formule B_3O_6 représenté par $\text{B}_3\text{O}_{\frac{9}{2}}$ sur la figure 2.1.

2.3 Problématique

La capacité d'un solide à exister sous différentes formes amorphes est nommée polyamorphisme. Pour B_2O_3 , ces différentes formes amorphes sont représentées par le nombre de coordination moyen des atomes de bores. La phase basse pression est caractérisée par des atomes de bore en coordinence 3 tandis que sous une augmentation de pression la coordinence augmente et les bores deviennent majoritairement tétra-coordonnés. Quelles modifications structurales résultent alors sur le réseau à moyenne portée? Comment évolue les anneaux boroxol lors du changement de coordinence des atomes de bore et sous une augmentation de température? Pour répondre à ces questions nous avons suivi l'évolution des unités structurales de B_2O_3 sous haute pression et sous haute température afin de comprendre comment les unités structurales de base sont déformées sous ces paramètres, quelles nouvelles unités structurales sont générées et de quelles manières elles sont responsables des propriétés de transport.

Pour y parvenir nous avons réalisé des simulations de dynamique moléculaire classique incluant des potentiels polarisables paramétrés sur des simulations *ab-initio*. Cette méthode d'ajustement de potentiels a déjà fait ses preuves pour d'autres systèmes : de l'eau [16] aux liquides ioniques [17] en passant par un autre formateur de réseau GeO_2 [18]. Nous avons obtenu plusieurs potentiels d'interaction dans cette thèse et nous avons testé leur capacité dans les phases vitreuse, liquide et cristalline.

Cette thèse se structure en 3 parties. La première est une partie bibliographique présentant l'essentiel des études sur B_2O_3 . La seconde constitue la partie méthodologique. Elle explique les techniques de calculs utilisées et la méthode d'obtention des potentiels d'interaction. Enfin la dernière partie rassemble les résultats obtenus en phases vitreuse, liquide et cristalline.

Bibliographie

- [1] V. Morgan. *Suppl. to Mellor's Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry*. New-York : Longman, 1980.
- [2] W. Lutze and R.C. Ewing. New-York : Elsevier Science Pub. Co. Inc., 1988.
- [3] D.A. Puelo and R. Bizios. *J. Biomed. Mater. Res.*, 6 :291, 1992.
- [4] A.A. Gorustovich, J.M.P. Lopez, M.B. Guglielmotti, and R.L. Cabrini. *Biomed. Mater.*, 1 :100, 2006.
- [5] A.C. Wright. *Phys. Chem. Glasses : Eur. J. Glass. Sci. Technol. B*, 51 :1, 2010.
- [6] W.H. Zachariasen. *J. Am. Chem. Soc.*, 54 :3841, 1932.
- [7] E.G. Ponyatovskii and O.I. Barbalov. *Mater. Sci. Rep.*, 8 :147, 1992.
- [8] M.J. Harris K.O. Trachenko, M.T. Dove and V. Heine. *J. Phys. Condens. Matter*, 12 :8041, 2000.
- [9] R.L. Mozzi and B.E. Warren. *J. Appl. Cryst.*, 2 :164, 1969.
- [10] R.J. Hemley, A.P. Jephcoat, H.K. Mao, L.C. Ming, and M.H. Manghnani. *Nature*, 334 :52, 1988.
- [11] R.W.G. Wyckoff. *Crystal Structure 2nd edition*. New-York : Wiley-Interscience, 1965.

- [12] R.B. Sosman. *The phases of Silica*. New Brunswick, NJ : Rutgers University Press, 1965.
- [13] M. Micoulaut, L. Cormier, and G.S. Hendersen. *J. Phys. Condens. Matter*, 18 :R753, 2006.
- [14] S. Le Roux and P. Jund. *Comput. Matter Sci.*, 49 :70, 2010.
- [15] X. Yuan and A.N. Cormack. *Comput. Matter Sci.*, 24 :343, 2002.
- [16] Sami Tazi. *Description moléculaire des ions aux interfaces argile-eau*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie, 2012.
- [17] Celine Merlet. *Modélisation de l'adsorption des ions dans les carbones nanoporeux*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie, 2013.
- [18] D. Marrocchelli, M. Salanne, P.A. Madden, C. Simon, and P. Turq. *Mol. Phys.*, 107 :443, 2009.

Chapitre 3

Propriétés structurales de B_2O_3

Sommaire

3.1 Phases cristallines et polymorphismes	17
3.1.1 Polymorphes connus	17
3.1.2 Anomalie de cristallisation	19
3.2 Phases vitreuse et liquide : techniques expérimentales	21
3.2.1 Le verre sous conditions ambiantes	21
3.2.2 Etudes à haute pression	25
3.2.3 Etudes à haute température	26
3.3 Phases vitreuse et liquide : simulations moléculaires	27
3.3.1 Le verre sous conditions ambiantes	29
3.3.2 Etudes à haute pression	37
Bibliographie	39

Nous allons débiter cette thèse en rassemblant les principales études qui existent sur B_2O_3 dans les phases cristalline, vitreuse et liquide.

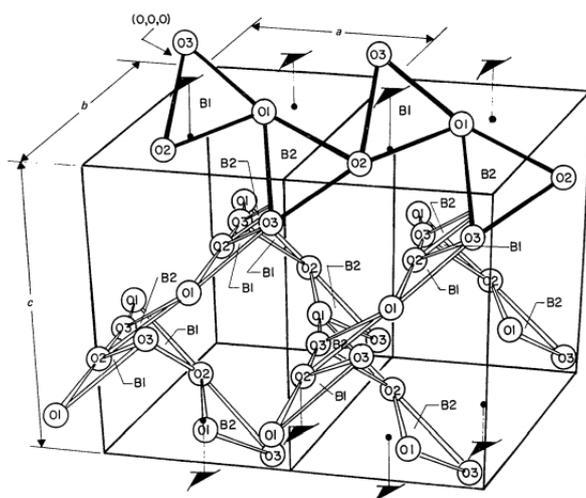
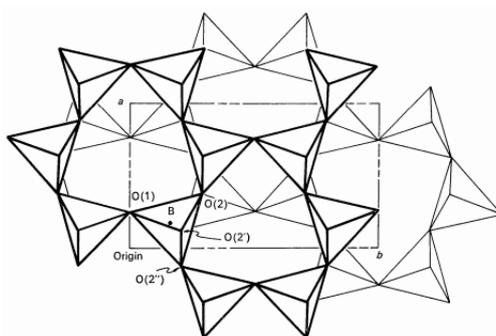
3.1 Phases cristallines et polymorphismes

B_2O_3 possède seulement deux structures cristallines connues B_2O_3 -I et B_2O_3 -II.

3.1.1 Polymorphes connus

B_2O_3 -I Les premiers cristaux de B_2O_3 -I ont été obtenus par déshydratation de l'acide borique H_3BO_3 [2], [3]. Les auteurs de [4] ont suivi une voie de synthèse différente en introduisant un très faible pourcentage (moins de 1% molaire) de phosphate de bore dans de l'acide borique et en portant le système à une haute température avant d'initier un lent refroidissement. Cependant, la cristallisation de B_2O_3 sous température et pression ambiante n'a jamais été observée. Ce phénomène est appelé anomalie de cristallisation de B_2O_3 .

La cristallisation ne se produit qu'avec l'application de modestes pressions : Gurr et coll. [1] obtinrent la première forme cristalline sous pression de B_2O_3 en 1970. A partir d'un échantillon de

FIGURE 3.1 – Représentation de la structure de B_2O_3 -I prise de la référence [1].FIGURE 3.2 – Représentation de la structure de B_2O_3 -II prise de la référence [7]

trioxyde de bore pressurisé à température ambiante puis chauffé à pression constante jusqu'à une température un peu plus élevée que la température de fusion, un lent refroidissement est initié. Les pressions nécessaires pour obtenir la formation d'un cristal sont de l'ordre de 10 kbar. Sa structure consiste en une chaîne infinie de triangles BO_3 . Le cristal B_2O_3 -I est un cristal de maille hexagonale appartenant au groupe d'espace $P3_12_1$ [5], [6], avec une densité proche de $2,52 \text{ g.cm}^{-3}$. La figure 3.1 illustre sa structure.

B_2O_3 -II Un second polymorphe cristallin de B_2O_3 est obtenu à de plus hautes pressions ($P \geq 20$ kbar) et à des températures excédant 400°C [8], [9], [7]. Sa structure consiste en un réseau de tétraèdres BO_4 légèrement distordus et connectés par les atomes d'oxygène. L'irrégularité des tétraèdres consiste en 3 longueurs $B - O$ très proches ($\approx 1.50 \text{ \AA}$) et une dernière longueur plus courte ($\approx 1.30 \text{ \AA}$). Le cristal B_2O_3 -II est un cristal de maille orthorhombique appartenant au groupe d'espace $Cmc2_1$, avec une densité proche $3,11 \text{ g.cm}^{-3}$. La figure 3.2 montre la structure de ce cristal. Aucune des deux formes cristallines de B_2O_3 ne contient des anneaux boroxol.

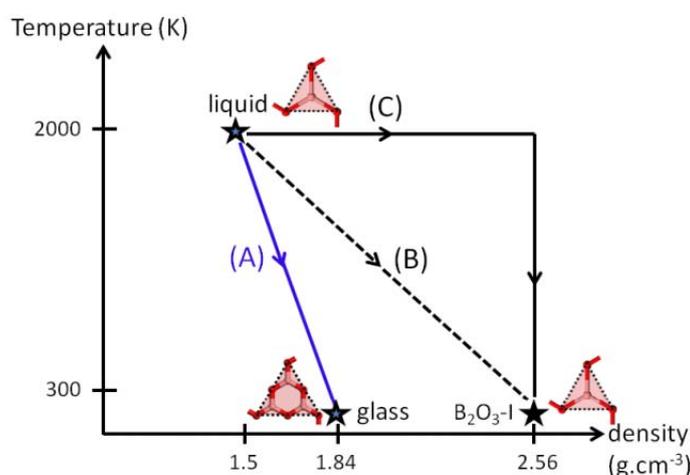


FIGURE 3.3 – Illustration schématique de l’anomalie de cristallisation de B_2O_3 . Le refroidissement du liquide à pression ambiante a toujours résulté en la formation d’une phase vitreuse représenté par le chemin A. La cristallisation à partir du liquide sous pression ambiante n’a jamais été observée (chemin B) : l’obtention du cristal B_2O_3 -I à partir du liquide est possible si le liquide est mis sous pression avant d’initier le refroidissement (chemin C). Image tirée de la référence [12].

3.1.2 Anomalie de cristallisation

Nous avons mentionné dans le paragraphe précédent que B_2O_3 est un système qui présente une certaine "résistance" à la cristallisation. La cristallisation de B_2O_3 sous une atmosphère n’a jamais été observée à partir d’un échantillon en phase liquide. Même lorsque des germes cristallins de B_2O_3 -I sont introduits dans le milieu réactionnel et maintenus pendant plusieurs mois à des températures en dessous du point de fusion, aucune cristallisation n’est observée à pression ambiante. Ce comportement est connu comme l’anomalie de cristallisation de B_2O_3 [10],[11]. La figure 3.3 schématise ce phénomène.

Quelle que soit la vitesse de refroidissement du mélange liquide, aucune cristallisation du mélange n’est observée. Le refroidissement de B_2O_3 à pression ambiante aboutit toujours à une phase vitreuse d’une densité plus faible (1.84 g.cm^{-3}) que la densité de la première phase cristalline B_2O_3 -I (2.52 g.cm^{-3}).

La capacité à vitrifier est habituellement comprise comme la conséquence de la frustration d’un système. Cette frustration est corrélée à la présence de nombreux minima dans le paysage énergétique du cristal. Un système est dit de type polymorphique lorsqu’il présente beaucoup de structures très proches en énergie et ayant un motif structural commun. La silice est l’exemple d’un système ayant une grande capacité à vitrifier et présentant un riche polymorphisme.

La vitesse de refroidissement critique représente la vitesse en dessous de laquelle un système cristallise. Pour la silice cette vitesse est de l’ordre de 10 K.s^{-1} [13]. Cette vitesse n’a jamais été déterminée dans le cas de B_2O_3 et est donc de ce fait inférieure à la plus petite vitesse atteignable expérimentalement : 10^{-5} K.s^{-1} [11]. B_2O_3 est un système formateur de réseaux qui possède une

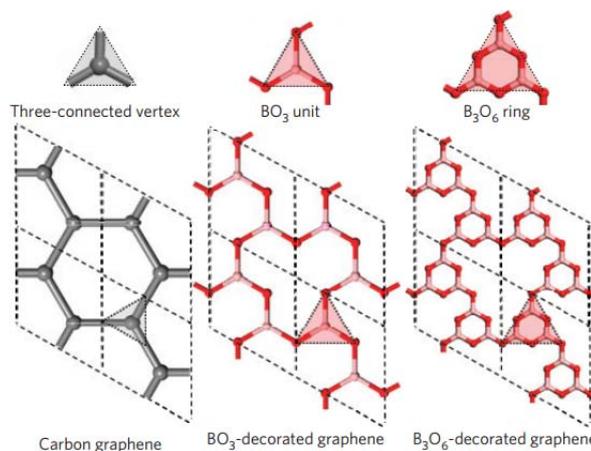


FIGURE 3.4 – Illustration de la construction des polymorphes de B_2O_3 . Les sommets d'un réseau tri-coordonné sont décorés respectivement par l'unité structurale BO_3 , l'anneau boroxol B_3O_6 à partir d'une couche de graphène. Image tirée de la référence[14].

capacité à vitrifier encore plus importante que la silice. Il est surprenant qu'il présente aussi peu de polymorphes cristallins.

Une étude récente [14] propose une explication à cette anomalie. Ferlat et coll. [14] ont mis au point une procédure pour déterminer les polymorphes ambiants de B_2O_3 à l'aide d'arguments topologiques et de calculs DFT (Density Functional Theory). Une rapide introduction aux bases de la DFT sera réalisée dans le prochain chapitre. Cette procédure est centrée uniquement sur la découverte de polymorphes de basse énergie et de basse densité. Ils ont utilisé une méthode de recherche basée sur des graphes topologiques décorés par différentes unités structurales de base. La première est l'unité structurale triangulaire BO_3 , présente dans la structure cristalline B_2O_3 -I. Une autre unité structurale de base possible est la structure anneau boroxol que l'on retrouve dans la phase vitreuse mais qui n'est pas présente dans les deux polymorphes cristallins connus.

Dans les deux unités les atomes de bore sont tri-coordonnés. Une recherche systématique de tous les réseaux possibles a été obtenue par la décoration des réseaux tri-coordonnés connus par les unités structurales choisies comme en donne l'exemple de la figure 3.4. En plaçant les unités BO_3 à chaque noeud du réseau, 13 structures ont été obtenues. Une d'entre elles est la structure du premier polymorphe cristallin connu B_2O_3 -I. Les 12 structures restantes sont labellisées T_0 à T_{11} dans la figure 3.5 où il est présenté l'énergie de ces polymorphes en fonction de leurs densités. Dans les structures T_8 et T_{10} , 50% des unités structurales sont des unités boroxols et l'autre moitié sont les unités triangulaires BO_3 . Afin de comprendre davantage le rôle des unités boroxols, 13 autres structures labellisées par $T_i - b$ (pour $i=1, \dots, 11$) ont été générées en remplaçant les unités BO_3 par des unités boroxols. Toutes les structures obtenues ont été relaxées par calculs DFT.

Comme on peut le voir sur la figure 3.5 les cristaux de plus basses énergies sont ceux contenant des anneaux boroxol. Cet effet est très visible pour les cristaux ayant une densité plus basse que 2.0 g.cm^{-3} . Les unités boroxols favorisent la stabilité des structures de basse densité [16],[17]. Nous reviendrons sur ce point dans le paragraphe consacré à l'énergie des anneaux boroxol en fin de

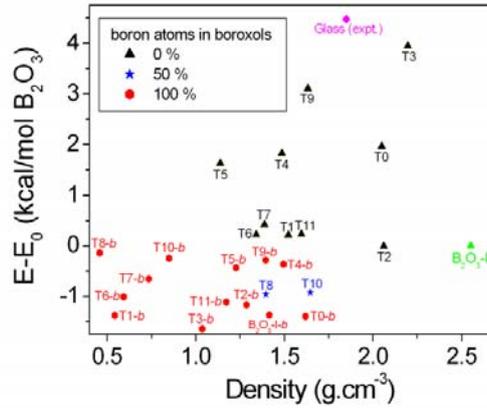


FIGURE 3.5 – Energies des polymorphes obtenus en fonction de leurs densités [12]. L'énergie référence E_0 est celle obtenue pour B_2O_3 -I. La proportion d'atomes de bore impliqués dans des anneaux boroxols est indiqué par différents symboles. L'énergie expérimentale pour la structure vitreuse est tirée de la référence [15]

chapitre.

On observe qu'un grand nombre de cristaux ayant une énergie plus basse que B_2O_3 -I, tendent à se regrouper dans une gamme étroite en densité et en énergie : entre 1.1 et 1.7 $g.cm^{-3}$ et -1.5 et 0.5 $kcal.mol^{-1}$. Cette gamme de densité est très proche de la densité du liquide à l'approche de la température de transition vitreuse ($\rho_{liquide}(2000K) \approx 1.5 g.cm^{-3}$) et de celle du verre ambiant ($\rho_{verre}(300K) \approx 1.84 g.cm^{-3}$). Cela permet de comprendre davantage pourquoi l'on trouve des unités boroxols en grand nombre en phase amorphe : cette unité devient l'unité structurale la plus favorable à l'approche de la transition vitreuse. Ces prédictions topologiques constituent un argument pour dire qu'il existe d'autres polymorphes cristallins de B_2O_3 non observés à ce jour [14]. Le fait que ces polymorphes soient dans une gamme d'énergie très proche pourrait être responsable de la très grande capacité de B_2O_3 à vitrifier. Nous venons de clore la partie sur les études de B_2O_3 en phase cristalline. Nous allons maintenant rassembler de façon non exhaustive celles en phase vitreuse et liquide.

3.2 Phases vitreuse et liquide : techniques expérimentales

3.2.1 Le verre sous conditions ambiantes

Les premiers modèles structuraux de B_2O_3 vitreux n'incluaient pas d'unités boroxols. Par la suite l'estimation quantitative du pourcentage d'anneaux boroxols a été un long débat pendant plusieurs années. Nous allons brièvement retracer ce débat en commençant par les études expérimentales.

Le premier modèle structural pour B_2O_3 vitreux fut proposé par Zachariasen [18] ; il s'agit du modèle aléatoire continu où des unités BO_3 sont reliées aléatoirement les unes aux autres par des atomes d'oxygène. Il en résulte des anneaux de tailles aléatoires reliés entre eux. Ce modèle fut confirmé partiellement par une étude de diffraction des rayons-X réalisée par Warren et coll. [19].

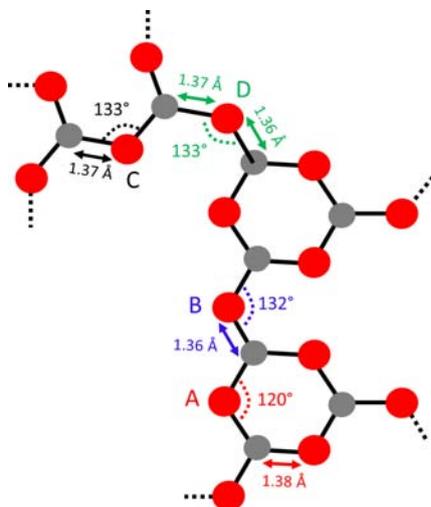


FIGURE 3.6 – Représentation schématique des différentes populations d’atomes d’oxygène dans un réseau constitué d’anneaux boroxol connectés par des unités BO_3 . Image tirée de la référence [12].

Cette étude ainsi qu’une étude par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) du bore ^{11}B [20] et une étude par Résonance Magnétique Quadripolaire (RMQ) [21] indiquent que les atomes de bore sont en coordinence 3.

Ce modèle du réseau aléatoire continu fut contesté à de nombreux niveaux. Fajans et Barber [22] énumérèrent toute une série de propriétés physiques de B_2O_3 (tension de surface, coefficient d’expansion thermique, viscosité) et montrèrent l’inadéquation entre le réseau structural proposé et les propriétés physiques observées. Pour eux le réseau de B_2O_3 devait contenir des unités moléculaires B_4O_6 à cause de la proximité du point de fusion de B_2O_3 avec les cristaux moléculaires P_4O_6 et As_4O_6 . Ce modèle fut appelé modèle moléculaire. Un réseau basé sur des unités B_4O_6 autoriserait les atomes de bore à sortir du plan créé par les 3 atomes d’oxygène, ce qui est incompatible avec l’étude RMQ.

Une structure quasi-cristalline et bidimensionnelle de B_2O_3 a également été proposée [23]. Les auteurs de [23] suggéraient un modèle structural bi-dimensionnel présentant un ordre quasi-cristallin. Les couches de ce modèle quasi-cristallin sont reliées par des liaisons datives [24] et contiennent des anneaux d’ordre 6 constitués d’unités BO_3 . Il en résulte une structure en feuillets. Ce modèle est incompatible avec les données de diffraction par rayons-X [19] : elles ne montrent aucune région cristalline dans l’ensemble des échantillons.

Nous arrivons au modèle du réseau aléatoire incluant des unités boroxols. Une étude Raman réalisée par Goubeau et Keller [25] identifia pour la première fois les unités boroxols B_3O_6 à l’aide d’un pic intense et étroit à 808 cm^{-1} . Ce pic fut attribué au mouvement de respiration symétrique des oxygènes dans ces anneaux. Les travaux de Krogh-Moe, [26],[27] ancrèrent l’idée d’un réseau vitreux constitué d’anneaux boroxol en grande concentration et interconnectés par des unités BO_3 . Selon l’arrangement des unités BO_3 et boroxol, il est possible de distinguer 4 types de sites pour les atomes d’oxygène selon qu’ils soient au sein d’un anneau boroxol (type A,

responsables du pic Raman à 808 cm^{-1} , qu'ils lient deux anneaux boroxol (type B), un anneau boroxol et une unité BO_3 (type D) ou bien deux unités BO_3 (type C). Ces différentes populations sont représentées sur la figure 3.6. Dans une étude par spectroscopie Infra-Rouge, [28] les auteurs observent qu'ils ne retrouvent pas la vibration à 808 cm^{-1} . Cela confirme que cette bande est due à une vibration totalement symétrique. Une structure acceptable pour B_2O_3 doit donc inclure en grande proportion des éléments structuraux autorisant des vibrations totalement symétriques. Krog-Moe et Ihara [29] ont étudié la structure de l'ennaborate de césium : $\text{Cs}_2\text{O} \cdot 0.9\text{B}_2\text{O}_3$ qui est le borate présentant le plus fort taux d'oxyde de bore. De part sa haute proportion de B_2O_3 , ce borate présente des éléments structuraux caractéristiques de B_2O_3 . Sa structure consiste en deux réseaux entremêlés formant des unités boroxol et triborate avec un ratio de 2 pour 1. Cette dernière espèce chimique sera présentée dans le chapitre de résultats en phase vitreuse et est schématisée dans la figure 7.13. La présence d'anneaux boroxol en aussi grande quantité au sein du système $\text{Cs}_2\text{O} \cdot 0.9\text{B}_2\text{O}_3$ fait écho aux données spectroscopiques que Krog-Moe avait obtenu [26] reflétant que le verre de B_2O_3 est largement constitué d'unités boroxol. La densité du $\text{Cs}_2\text{O} \cdot 0.9\text{B}_2\text{O}_3$ ($1.76\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ sans prise en compte des césium) est très proche de celle du verre ($1.84\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$). Cette observation suggère l'idée d'une grande similarité de structure.

Le modèle structural contenant des unités boroxol s'est de plus en plus imposé comme étant le plus réaliste. Cependant le pourcentage exact d'atomes de bore impliqués dans des anneaux d'ordre 3 au sein de la phase amorphe reste un débat ouvert. Différentes techniques expérimentales ont toutefois permis de donner une valeur de ce pourcentage.

Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) De nombreuses études RMN réalisées à l'aide des isotopes ^{11}B et ^{17}O montrent qu'il existe 2 types d'environnement différents pour les atomes d'oxygène selon qu'ils appartiennent à des anneaux boroxol ou des unités BO_3 à l'extérieur d'anneaux boroxols. La valeur de l'angle B-O-B reflète l'environnement des atomes d'oxygène. La valeur moyenne de la distribution angulaire sera proche de 120° si les atomes d'oxygène sont majoritairement inclus dans les anneaux boroxols tandis qu'elle sera autour de 130° si l'atome d'oxygène est à l'extérieur. Il est possible de calculer le ratio d'atomes de bore inclus dans des anneaux boroxol f égal à $f = \frac{3r}{1+3r}$ où r est le ratio entre les unités BO_3 indépendantes et les unités boroxols. Différentes études [30], [31], [32], [33], [34], [35] donnent des valeurs élevées de f comprises entre 0.70 et 0.85.

Spectroscopie Raman Les études par spectroscopies Raman ne donnent pas directement de pourcentage mais participent à une meilleure connaissance des bandes caractéristiques des anneaux boroxol. Les travaux de Bronswijk et Strijks [36] vinrent confirmer ceux de Goubeau et Keller [25]. Ils comparent les spectres de B_2O_3 à ceux de l'ennaborate de césium ($\text{Cs}_2\text{O} \cdot 0.9\text{B}_2\text{O}_3$) et du triborate de césium ($\text{Cs}_2\text{O} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$). La première structure contient des unités boroxol et triborates et son spectre comporte des bandes fortement polarisées à 808 et 815 cm^{-1} . Le seconde comporte seulement des unités triborates et son spectre comporte uniquement une bande polarisée à 815 cm^{-1} . Le spectre de B_2O_3 comporte une bande polarisée à 808 cm^{-1} . Cette bande est bien due à une vibration des anneaux boroxols.

Plusieurs études ont été réalisées à l'aide d'un marquage isotopique de ^{10}B ^{11}B [37], [38], [39]. Cela a pour effet de décaler plusieurs bandes caractéristiques des spectres mais la bande à 808

cm^{-1} reste inchangée. Elle est donc associée à un mode de vibration qui n'implique que peu ou pas de mouvement des atomes de bore. Elle correspond à un mouvement de respiration des oxygènes des anneaux boroxols. Les études [38], [39] incluent différents pourcentages de ^{16}O et ^{18}O dans leurs échantillons. Cette substitution fait éclater la bande hautement polarisée à 808 cm^{-1} en un quadruplet d'intensité $1 : 3 : 3 : 1$. Cela constitue une preuve supplémentaire de l'implication des atomes d'oxygène des boroxols dans cette vibration. Ils peuvent bouger sans être couplés avec des mouvements du réseau extérieur à l'anneau, d'où la finesse de la bande associée à ce mode.

Diffraction de neutrons Johnson et coll. [40] ont réalisé une étude structurale visant à déterminer f en comparant leurs données à différents modèles théoriques. La comparaison des fonctions de distribution radiales avec plusieurs modèles contenant différents pourcentages d'anneaux boroxols donne le meilleur accord pour $f = 0.6 \pm 0.2$. Les notions de fonction de distribution radiale, et son pendant le facteur de structure, seront introduites dans le chapitre 6 (résultats sous conditions ambiantes). L'étude de Hannon et coll. [41] compare leurs données à un modèle géométrique. L'ajustement de leur modèle géométrique à leur données expérimentales donne une valeur de f égale à 0.80 ± 0.05 .

Diffraction des rayons-X Une étude de diffraction des rayons-X [42] compare les fonctions de distribution radiales expérimentales à des fonctions de distribution radiales modèles. Ces modèles incluent toutes les distances caractéristiques que l'on retrouve dans un réseau constitué uniquement d'anneaux boroxols. Expérimentalement les auteurs retrouvent tous les pics du modèle avec une intensité plus faible. Ils en déduisent que le matériau n'est pas formé en totalité d'anneaux boroxols et qu'une faible partie de B_2O_3 vitreux est sous forme de triangles BO_3 . Soppe et al. [43] ont publié une étude sur différents échantillons de B_2O_3 obtenus par trempe du liquide. Les vitesses de refroidissement sont différentes selon les échantillons (de $4 \cdot 10^{-3}$ à 10^3 K.s^{-1}) ce qui leur permet d'étudier des verres de densité et de structure différentes. La structure du verre dépend de l'histoire thermique de l'échantillon. Avec une vitesse de refroidissement rapide, la structure de B_2O_3 comporterait un ordre peu marqué et une densité assez basse (1.79 g.cm^{-3}). Avec une vitesse de refroidissement plus lente, la densité est alors plus proche de la densité expérimentale (1.83 g.cm^{-3}) et la structure résultante plus ordonnée. Cette étude est également comparée à une étude numérique réalisée par simulation de dynamique moléculaire (elle présente une vitesse de refroidissement beaucoup plus grande : 10^{12} K.s^{-1}). Le modèle structural de B_2O_3 que Soppe et coll. proposent est basé sur des unités BO_3 reliées aléatoirement. Cette interprétation s'appuie surtout sur les résultats trouvés grâce aux simulations de dynamique moléculaire. Nous reviendrons sur ce point dans la prochaine section.

Le modèle structural le plus en accord avec les nombreuses données expérimentales sous conditions ambiantes est un réseau composé d'un pourcentage élevé d'anneaux boroxol (environ 70 %). Nous rassemblons par la suite plusieurs études décrivant l'évolution de la structure de B_2O_3 sous pression. Les points les plus récurrents dans ces études sont le devenir des anneaux et la nature des unités structurales pertinentes à haute pression.

3.2.2 Etudes à haute pression

Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) L'étude *ex-situ* de Lee et coll. [44], suit la densification de B_2O_3 jusqu'à 6 GPa. Des échantillons vitreux sont obtenus à partir de trempes de B_2O_3 liquide. Le premier verre a été obtenu après avoir porté B_2O_3 à 1273 K à une pression de 2 GPa. L'échantillon a ensuite subi une trempe à cette pression. La même technique a été utilisée pour le second verre pour une température de 1773 K à 4 GPa. Les auteurs comparent les spectres RMN des échantillons à des spectres "témoins", réalisés à pression ambiante, n'impliquant que des atomes de bore tri-coordonnés. La fraction de bore en coordinence 4 est de l'ordre de 5% à 2 GPa contre 27% à 6 GPa : elle augmente progressivement avec la pression. De plus, les auteurs interprètent leurs résultats comme reflétant une légère augmentation (de ≈ 72 à $\approx 80\%$) de la fraction de bores en boroxols avec la pression jusqu'à 2 GPa et une diminution de 2 à 6 GPa (de ≈ 80 à $\approx 40\%$). Cependant l'augmentation du pourcentage de bores en boroxols dans cette gamme de température reste dans les barres d'erreurs expérimentales.

Spectroscopie Raman Guha et Walrafen [45] ont réalisé des spectres Raman en fonction de la pression (de 0 à 8 kbar) et de la température (de 4 à 700 K). Les vibrations en dessous de 300 cm^{-1} sont dues à des mouvements coopératifs de toute la structure comprenant un mélange d'unités BO_3 et boroxol. Sous la pression et la température les pics caractéristiques des anneaux diminuent ce qui reflète une transformation topologique du réseau. Les unités boroxols sont peu à peu détruites et on obtient alors un réseau continu aléatoire plus ouvert basé principalement sur des unités BO_3 .

Plus récemment Grimsditch et coll. [46] ont étudié la dépendance en pression du pic de respiration des anneaux de 0 à 16 GPa. Ce pic disparaît peu à peu sous augmentation de la pression de 0 à 6 GPa puis plus rapidement à de plus haute pression. Lorsque la pression est abaissée, on assiste à un ré-apparition de ce pic mais son intensité est plus faible que l'intensité initiale. A partir de 5 GPa (apparition des premières unités BO_4 tétraédriques) l'intensité du pic de respiration des anneaux diminue jusqu'à disparaître complètement à 14 GPa. Lorsque la pression diminue il est topologiquement délicat voire défavorable de reformer des unités boroxols à partir des unités tétraédriques, ce qui explique que la reformation des anneaux ne soit pas complète.

Nicholas et coll. [47] ont réalisé une compression de B_2O_3 jusqu'à 57 GPa. Leur protocole comporte une première compression de B_2O_3 de 7 à 53 GPa suivi d'une décompression de 53 à 2 GPa et d'un deuxième cycle de compression - décompression. Le pic de respiration des anneaux disparaît vers 11 GPa (contre 14 GPa pour Grimsditch). Les auteurs attribuent la persistance de ce pic dans les expériences de Grimsditch [46] à des temps d'équilibration trop courts pour chaque pression. Le mode responsable de la respiration des anneaux réapparaît vers 2 GPa lors de la décompression avec une intensité plus faible. Cette réponse structurale à la pression est reproduite lors du deuxième cycle de compression - décompression. Le pic de respiration disparaît totalement avant 17 GPa et réapparaît lors de la décompression vers 3 GPa. Durant la compression on assiste à un changement continue de la structure de B_2O_3 . Les auteurs proposent l'hypothèse d'une transition réversible des unités trigonales BO_3 en faveur d'unités tétraédriques BO_4 .

Carini Jr et coll. [48] étudient l'évolution du réseau sous pression de 0 à 4 GPa. Ils réalisent des trempes de plusieurs échantillon à l'état liquide (autour de 1500 K) à hautes pressions (2 et 4 GPa). Le pic de respiration des anneaux ne subit pas de changement en fréquence mais diminue

en intensité de 0 à 4 GPa. Vers 4 GPa il apparait une bande à 775 cm^{-1} associée à un verre plus dense et présentant les vibrations d'unités structurales contenant des atomes de bore tétra-coordonnés. La densification du verre est reliée à la diminution du nombre d'anneaux boroxols dans l'échantillon et à une augmentation de la connectivité du réseau.

Diffraction des rayons-X Chason et Spaepen [49], analysent à température ambiante la structure de deux verres densifiés, à 1 et 1.5 GPa respectivement. Ils comparent leurs fonctions de distribution de paires expérimentales avec celles issues de différents modèles géométriques. Ces modèles comportent différents assemblages des unités triangulaires BO_3 . Ils diffèrent par les valeurs des angles B-O-B. Le meilleur accord est obtenu avec un modèle construit sur des unités BO_3 formant une structure plane sans anneaux boroxol. La densification et donc l'augmentation de la densité des échantillons sous l'effet de la pression, serait dû à un vrillage des triangles BO_3 : ils deviendraient non planaires.

Brazhkin et Lyapin [50] publient une étude sur les transformations structurales de B_2O_3 amorphe sous haute pression. Leur étude s'étend de 0 à 10 GPa et de 300K à 700K. Sous l'augmentation de la pression les unités BO_3 présentes à pression ambiante sont détruites au profit des unités BO_4 . La proportion de bore tétra-coordonnés commence à apparaitre aux alentours de 4 GPa. Cette étude est couplée à une étude *ab-initio* qui sera détaillée dans la partie des apports de la modélisation moléculaire.

A l'exception de l'étude de Chason et Spaepen, les études citées ici présentent un mécanisme en pression similaire. Les anneaux boroxol disparaissent totalement entre 11 et 14 GPa et les premières unités BO_4 apparaissent vers 4 GPa. Ce sont les unités pertinentes à haute pression. Il est également légitime de se demander comment évolue la structure de B_2O_3 sous une augmentation de température. La section suivante résume les études faites dans ce contexte.

3.2.3 Etudes à haute température

Spectroscopie Raman Walrafen et coll. [51] ont étudié l'évolution de B_2O_3 de 25 à 1600°C . L'intensité du pic de respiration des anneaux diminue avec l'augmentation de température indiquant que les anneaux disparaissent en phase liquide. De leurs données ils déduisent une énergie de formation H^0 représentant la différence de stabilité entre les unités BO_3 et boroxol. La différence énergétique est de 6.4 kcal/mole de boroxol, ce qui indique que la présence de boroxols dans le verre est favorable énergétiquement. Dans une étude plus récente les mêmes auteurs [52], trouvent une valeur différente de H^0 égale à 5.0 kcal/mole de boroxol à cause d'une procédure d'ajustement différente. L'information importante de ces études est un suivi de la disparition progressive des anneaux en température résumé par la courbe en figure 3.7.

Hassan et coll. [53] étudie l'évolution en température de B_2O_3 depuis les conditions ambiantes jusqu'à 1273 K. L'intensité du pic de respiration des anneaux diminue avec la température comme celles de deux autres bandes à 1210 cm^{-1} et 1260 cm^{-1} respectivement. La première bande est attribuée à la vibration d'un atome d'oxygène pontant liant deux anneaux boroxol et la seconde à la vibration d'une ou plusieurs unités BO_3 liant deux anneaux boroxol. Les auteurs suggèrent qu'avec l'augmentation de la température, la concentration en boroxol diminue entraînant des changements dans la connectivité des unités avec l'ouverture des anneaux boroxol créant ainsi de nouvelles unités BO_3 .

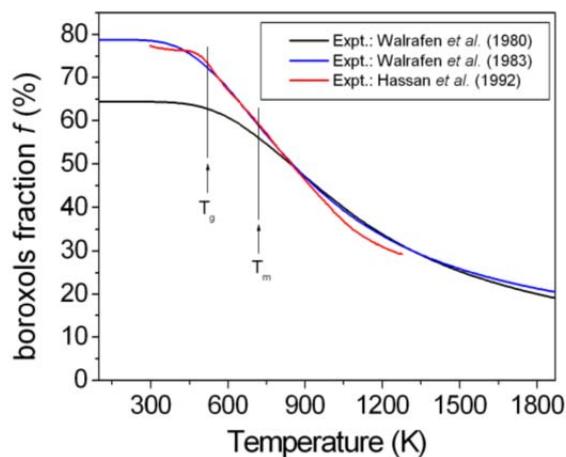


FIGURE 3.7 – Evolution du pourcentage d’anneau boroxol obtenu par spectroscopie Raman en fonction de la température. Image tirée de la référence [12].

Il ressort de ces études que les anneaux boroxol sont détruits à haute température. Nous reviendrons sur cette évolution des anneaux boroxol en température dans le chapitre de résultats en phase liquide. Nous mentionnons maintenant des mesures de densité et de viscosité.

Densité et viscosité Plusieurs auteurs ont publié des mesures de la densité de B_2O_3 à différentes températures [54], [55], [56], [57], [24]. Leurs résultats sont rassemblés en figure 3.8. Il est également représenté sur cette figure la température de fusion T_m (≈ 730 K) et la température de transition vitreuse T_g ($\approx 470 - 540$ K). La notion de transition vitreuse sera introduite à la fin du chapitre suivant. Nous discuterons de l’évolution de la densité de B_2O_3 en fonction de la température dans le chapitre de résultats en phase liquide.

Très récemment une étude réalisée par Brazhkin et coll.[58] a permis de mettre en évidence un comportement anormal de la viscosité de B_2O_3 . Ils ont réalisé des mesures *in situ* de diffraction des rayons X et de la viscosité de B_2O_3 dans le liquide jusqu’à une pression de 8 GPa. Un changement de 4 ordres de grandeur est observé dans les valeurs de la viscosité le long de la courbe de fusion avec l’augmentation de la pression jusqu’à 5.5 GPa : de 3000 à 0.3 Pa.s. A des pressions plus élevées, la viscosité ne change presque plus le long de la courbe de fusion. Le long des isothermes (800 à 1300 K), la viscosité diminue faiblement de 0 à 3 GPa. Ensuite (1300 à 1700 K) on observe une rapide diminution de 3 à 5.5 GPa. La figure 3.9 représente les résultats de cette étude.

3.3 Phases vitreuse et liquide : simulations moléculaires

Les simulations numériques représentent un outil capital pour la compréhension d’un système. Elles permettent d’avoir accès plus facilement aux propriétés structurales et dynamiques. Le modèle de B_2O_3 contenant un pourcentage élevé d’anneaux boroxol sous conditions ambiantes

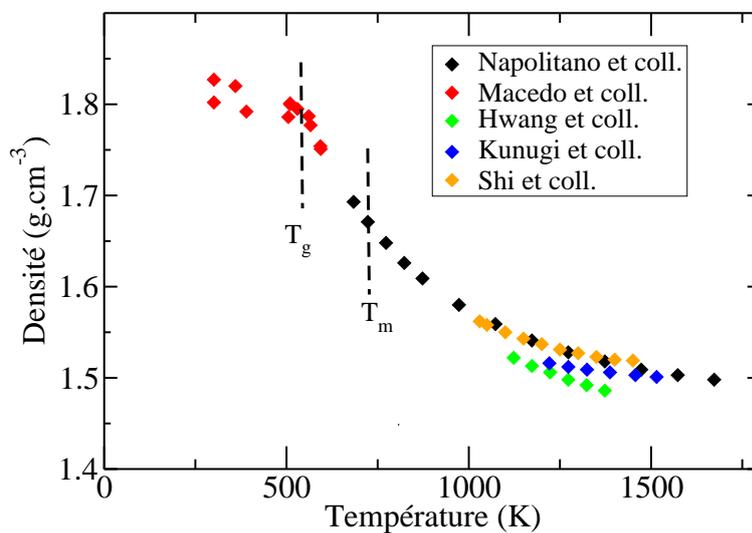


FIGURE 3.8 – Evolution de la densité de B_2O_3 en fonction de la température. T_m et T_g représentent approximativement les températures de fusion et de transition vitreuse.

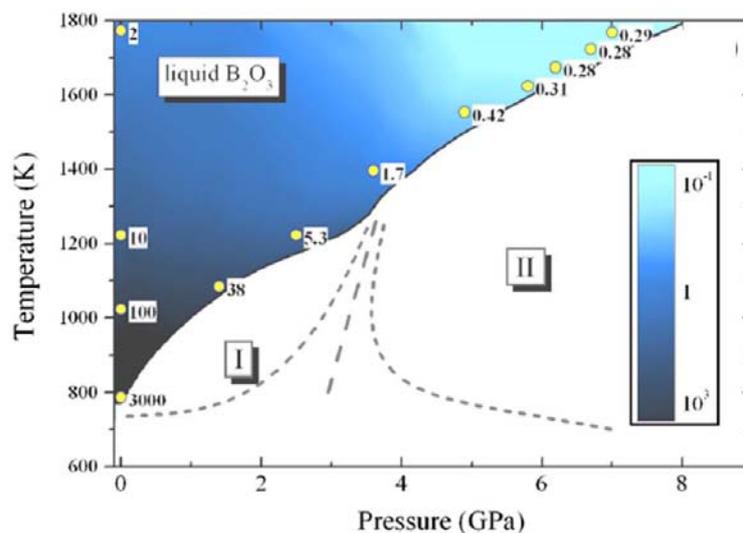


FIGURE 3.9 – Diagramme de phase expérimental de B_2O_3 tiré de la référence [58] : température en fonction de la pression avec une échelle colorée de la viscosité. Les valeurs de la viscosité sont exprimées en Pa.s et il est représenté la dépendance de la viscosité en fonction de la pression le long de la courbe de fusion. Les lignes en pointillés entre les régions I et II représentent les modifications entre les domaines des deux phases cristallines de B_2O_3 .

est le modèle structural le plus validé par les nombreuses données expérimentales. Cependant, les premières simulations de dynamique moléculaire classique ont contribué à relancer le débat sur le pourcentage d'anneaux boroxol en phase vitreuse, remettant parfois en cause leur existence. La vitesse de trempe est un des principaux problèmes des simulations numériques. Expérimentalement, la trempe d'un verre se réalise avec une vitesse entre $2.10^{-2} \text{ K.s}^{-1}$ [42] et 10^3 K.s^{-1} [52] alors que la vitesse de refroidissement numérique usuelle est de l'ordre de 10^{12} K.s^{-1} . C'est une limitation due au temps de calcul. Lorsqu'un échantillon est refroidi depuis l'état liquide il garde une "mémoire" de sa structure en phase liquide. Or, dans cette phase le taux de boroxol est faible [51], [52]. Il est donc difficile avec cette méthode de trempe numérique d'obtenir un verre qui comporte un taux de boroxol élevé. A cela s'ajoute le problème de la qualité du potentiel interatomique utilisé. Nous allons débiter notre résumé des principales études numériques par celles réalisées en phase vitreuse. La majorité des études numériques référencées ici ont été réalisées à volume constant sauf une exception qui sera signalée.

3.3.1 Le verre sous conditions ambiantes

Dans cette partie nous faisons une séparation entre les études en faveur du modèle comportant un fort pourcentage d'anneaux boroxol et celles en faveur du modèle constitué d'unités BO_3 liées aléatoirement.

Etudes en faveur des triangles BO_3

Nous commençons ce paragraphe par le modèle structural de Williams et Elliott [59]. Ils ont étudié les propriétés structurales générées par un modèle comportant uniquement des unités BO_3 liées aléatoirement, il n'y a pas de contraintes sur la tailles des anneaux formés. Il s'agit d'un modèle de type "ball-and-stick" sans potentiel interatomique. Le réseau a été obtenu à partir de la structure vitreuse de l'arsenic. Les atomes d'oxygène sont placés au milieu des liaisons As-As et les atomes de bores aux centres de triangles formés par ces atomes d'oxygène. Ce modèle est construit de manière à ce que les triangles BO_3 soient équilatéraux ($\text{O-B-O} = 120^\circ$) et que les angles reliant ces unités par partage d'un atome d'oxygène soient égaux à 120° ou 140° . Ce modèle donne également un bon accord avec les données expérimentales de diffraction des rayons X de Mozzi et Warren [42]. Cependant ce modèle donne une densité 17% plus élevée que la densité expérimentale du verre.

Nous continuons avec 4 études par simulation de dynamique moléculaire utilisant un potentiel interatomique composé d'une interaction de Coulomb et d'un terme de répulsion à courte portée.

Soules [60] a publié une étude dans B_2O_3 en phase vitreuse où il fige à 293 K la structure obtenue à partir d'une configuration à 6000 K durant 2.5 ps après avoir subi une série de diminutions de température successives. La structure de cet échantillon ne comporte aucun anneau boroxol, seulement des triangles BO_3 . La valeur maximale de la distribution angulaire de l'angle B-O-B se situe autour de 155° . Le fait que les résultats de cette étude numérique ne montrent aucune tendance à la formation d'anneaux boroxol en phase vitreuse induit l'auteur à proposer une réinterprétation des résultats de diffraction des rayons-X [42] bien qu'il concède que les unités boroxol puissent être les unités valables à basse température et que cela constitue une limite de sa simulation.

Amini et coll. [61] réalisent une diminution en température à partir de l'état liquide à 6000 K jusqu'à 600 K. Ils calculent différentes propriétés à chacun des paliers de température (pression, coefficient de diffusion, énergie totale) et les distributions angulaires des angles B-O-B et O-B-O. Leurs valeurs moyennes respectives sont 154° et 119° , indiquant la présence d'anneaux d'ordre 6 à 8 mais pas d'anneaux d'ordre 3.

Soppe et coll. [43] ont couplé leur étude de diffraction des rayons-X (présentée dans la section expérimentale) à une étude par simulation moléculaire. Ils ont réalisé une trempe d'un liquide à 6000 K jusqu'à température ambiante. La densité du verre résultant est de 1.21 g.cm^{-3} , qui est beaucoup plus basse que celles des verres expérimentaux (proches de 1.80 g.cm^{-3}). L'analyse structurale de cet échantillon numérique ne présente pas d'anneaux boroxol. Xu et coll. [62] étudient les propriétés structurales en phase vitreuse à l'aide d'une trempe réalisée par palier de 4000 K à 300 K. Ils concluent également à la non - observation d'unités boroxol.

Verhoef et den Hartog [63] ont réalisé des simulations en utilisant différents potentiels de type Born-Mayer-Huggins et un potentiel d'interaction à trois corps. Le verre étudié est obtenu par trempes successives du liquide (6000 K) à température ambiante. Les propriétés structurales sont comparées à des données Raman et de diffraction des rayons-X. Les structures des échantillons ne semblent que très peu sensibles aux différents potentiels. Seule l'application d'une interaction angulaire B-O-B influence la fonction de corrélation partielle B-B et par conséquent le réseau structural mais aucune des structures vitreuses obtenues ne contient des anneaux boroxol. Le réseau consiste en un assemblage aléatoire d'unités BO_3 . Cependant les potentiels à deux corps sont suffisants pour être responsables d'un pic autour de 800 cm^{-1} dans les spectres Raman calculés qu'ils attribuent à un mouvement de respiration des oxygènes du triangle BO_3 . Dans une autre publication, les mêmes auteurs [64] réalisent une étude par substitution isotopique. Ils retrouvent les résultats expérimentaux proposés par Windish et coll. [38] à savoir que la bande Raman à 808 cm^{-1} dépend seulement de la masse de l'oxygène alors que celle à 1260 cm^{-1} dépend de la masse des deux atomes. Ils proposent ainsi une réinterprétation des données Raman. La bande qu'ils trouvent à 855 cm^{-1} correspondrait à celle observé expérimentalement à 808 cm^{-1} et serait due à un mouvement de respirations des unités BO_3 tandis que celle à 1260 cm^{-1} serait une vibration impliquant plusieurs unités BO_3 . Leur réinterprétation suggère un modèle structural de B_2O_3 basé uniquement sur des unités BO_3 .

Une étude réalisée par simulation Monte-Carlo inverse par Swenson et Borjessen [65] compare plusieurs modèles avec différents taux de boroxol (de 9 à 50 %) aux données expérimentales de diffraction de neutrons [41] et rayons-X [49]. Les auteurs concluent que tous les modèles comportant un taux important de boroxol reproduisent beaucoup moins bien les données expérimentales (facteurs de structure, distributions angulaires) que les modèles avec un faible pourcentage d'anneaux. Ils arrivent à la conclusion que la structure de B_2O_3 vitreux contient au plus 20 % d'anneaux boroxol. Selon eux il n'est pas possible de construire un modèle qui contienne plus de 20 % d'anneaux et qui soit capable de reproduire à la fois la densité expérimentale et les données de diffraction de neutrons et de rayons-X. Pour terminer cette partie nous citerons l'étude de Soppe [66]. Il compare deux modèles le premier incluant 10 % d'anneaux boroxol et le second 75 % à des données expérimentales de diffraction de neutrons et de rayons-X dans une étude EPSR (Empirical Potential Structure Refinement). Les deux modèles donnent des résultats très proches des données expérimentales. L'auteur suggère ainsi que les données de diffraction sont peu sensibles aux pourcentages d'anneaux boroxol présents dans la structure.

Les études numériques concluant à une structure basée sur des unités BO_3 reliées aléatoirement sont en désaccord avec la majorité des résultats expérimentaux et proposent une ré-interprétation de ces mêmes résultats. D'autres études numériques plus nombreuses défendent un modèle incluant de nombreuses unités boroxol. Ces études sont résumées dans la section suivante.

Etudes en faveur des anneaux boroxols

Modèles simples Nous commençons par faire un résumé de plusieurs études théoriques. Bell et Carnavale [67] comparent les fonctions de distributions radiales de 4 modèles numériques pour la structure de B_2O_3 . Ces modèles "ball-and-stick" sont inspirés des réseaux structuraux de l'arsenic et de la silice dans lesquels ils remplacent les unités originelles par des unités BO_3 ou boroxol. Ils calculent les fonctions de distribution radiales de ces modèles ainsi que leurs spectres Raman et les comparent aux résultats expérimentaux de Mozzi et Warren [42]. Les meilleures comparaisons sont obtenues avec le modèle de l'arsenic comportant des unités boroxol. Cependant ce modèle ne permet pas de retrouver la densité expérimentale du verre. Pour palier à ce défaut ils proposent un modèle en feuillets. Des sections aléatoires du réseau sont attachées entre elles par des liaisons faibles interplanaires pour former partiellement des couches. Ce modèle alternatif de réseau basé sur la présence d'anneaux boroxol, permet d'avoir une densité très proche de la densité expérimentale.

Tanaka et Katayama [68] comparent les facteurs de structure de deux modèles structuraux aux résultats de diffraction de neutron de Johnson [40] et de rayons-X de Mozzi et Warren [42]. Le premier modèle consiste uniquement en un amas d'unités boroxol alors que le second contient des unités BO_3 . Ils excluent le modèle basé sur les unités BO_3 du fait de son désaccord avec les données expérimentales.

Galeener et Thorpe [69] comparent deux modèles de réseau à force-centrale appliqué à un système A_2X_3 . Ils comparent les densités d'états de leurs modèles à des spectres Raman en phase vitreuse. Le meilleur accord est obtenu avec le modèle basé sur les anneaux d'ordre 3 A_3X_6 . Tossel et Lazzeretti [70] publie une étude de chimie quantique sur la boroxine $\text{H}_3\text{B}_3\text{O}_3$ qui est une molécule stable en phase gazeuse et un modèle pour les structures boroxol que l'on retrouve dans B_2O_3 vitreux. Ils optimisent la géométrie de cette molécule et calculent ses énergies vibrationnelles et ses intensités infra-rouge. Les résultats de leur étude sont en accord avec un modèle vitreux de B_2O_3 basé sur les anneaux boroxol.

Dans des études de chimie quantique Tossel [71] et Zwanziger [72] calculent les valeurs des déplacements chimiques et des constantes de couplage quadripolaire afin de comparer leurs résultats aux résultats de RMN de la référence [32]. Ils mettent en évidence deux populations pour les atomes d'oxygène. Ils obtiennent des valeurs différentes pour ces deux constantes en fonction des sites occupés par les atomes d'oxygène (inclus ou non dans des anneaux boroxols). Zhuang et coll. [73] réalisent des calculs de type Hartree-Fock de B_2O_3 vitreux. Ils optimisent la géométrie des modèles de Soppe et coll. [43] et calculent leurs spectres Raman. Seul le modèle constitué d'anneaux boroxol permet de retrouver les pics Raman expérimentaux caractéristiques de ces unités : 808 cm^{-1} et 1260 cm^{-1} . Ils en déduisent que la concentration d'anneaux boroxol dans le verre doit être plus importante que celle d'unités BO_3 et que le modèle ne contenant que des unités BO_3 est le modèle significatif à de plus hautes températures selon les travaux en température de Walrafen [45].

Champs de force classiques Nous voulons rassembler des simulations de dynamique moléculaires qui ont contribuées à une meilleure compréhension de la structure de B_2O_3 vitreux. Ces études ont participé à l'acceptation d'un pourcentage d'anneaux boroxol plus élevé dans les configurations vitreuses bien qu'il soit très difficile de minimiser le problème de la vitesse de trempe numérique. Les potentiels des simulations suivantes incluent tous des termes d'interaction à plusieurs corps.

Inoue et coll. [74] étudient la structure vitreuse de B_2O_3 à 300 K par simulation de dynamique moléculaire. Leur potentiel d'interaction à trois corps est réalisé de manière à créer un terme contraignant les angles B-O-B et O-B-O. Des trempes successives à partir de 4000 K jusqu'à 300 K sont réalisées avec une vitesse de refroidissement d'environ $2,3 \cdot 10^{14} \text{ K.s}^{-1}$. Les valeurs maximales des distributions des angles B-O-B et O-B-O sont autour de 120° . Ce qui est proche des 130° trouvés par diffraction des rayons-X [42] pour B-O-B. La reproduction relativement bonne des fonctions de distribution radiales à celles de Mozzi et Warren, leur permet de mettre en avant leur type de potentiel pour B_2O_3 et un modèle structural incluant des anneaux boroxol.

Bermejo et coll. [75], [76], [77] comparent les données issues de plusieurs potentiels aux données de diffraction de neutrons de Johnson [40]. Ils reprennent un des potentiels de Verhoef et den Hartog [63] auquel ils ajoutent un terme d'interaction à 4 corps au travers d'un terme de torsion angulaire. Même avec cette inclusion, les données obtenues ne sont pas parfaitement en accord avec les données expérimentales : ils n'obtiennent pas un accord convenable du facteur de structure simultanément à bas et haut vecteur d'onde. Cependant ils observent un faible pourcentage d'anneaux boroxol (3.6%) alors qu'ils n'obtenaient pas ce résultat sans le terme de torsion angulaire.

Kashchieva et coll. [78] étudient l'influence de la vitesse de trempe sur la formation des anneaux boroxol. Ils réalisent cette étude avec un potentiel de Buckingham pour les interaction B-O, Morse pour les interactions B-B et des termes d'interaction à 3 (distribution angulaire) et 4 corps (torsion angulaire). Les paramètres de ce potentiel ont été ajustés sur des données obtenues par calculs DFT. Deux séries de trempe sont réalisées. L'une correspond à la trempe rapide ($3.3 \cdot 10^{12} \text{ K.s}^{-1}$) d'un échantillon en phase liquide et la seconde reproduit un lent refroidissement ($3.3 \cdot 10^{10} \text{ K.s}^{-1}$). Les densités des échantillons obtenus selon le deuxième cycle restent assez proches de la densité de départ : celle du verre (1.84 g.cm^{-3}). Le pourcentage d'anneaux boroxol est plus élevé que ceux obtenus par trempe rapide (presque 20% de plus) et atteint 35% pour 400 atomes.

Takada et coll. publient [79] une étude comparant différents potentiels pour B_2O_3 amorphe. Ils sont paramétrés sur des configurations des phases cristallines de B_2O_3 . Ils portent une configuration du cristal B_2O_3 -I à 1500 K et la température est diminuée par paliers jusqu'à température ambiante. Ce potentiel permet d'obtenir pour la première fois une structure contenant un pourcentage élevé d'anneaux boroxol ($f=27\%$). Ces simulations ont été réalisées à pression constante. Les charges partielles combinées à un potentiel de Morse permettent de mieux décrire la covalence partielle de B_2O_3 . Mais cette structure contient également des bores en coordinence 4 ce qui est incompatible avec les données expérimentales. Les auteurs créent alors de nouveaux potentiels dépendant du nombre de coordination de l'atome d'oxygène. Ils partent d'une configuration vitreuse chauffée à haute température et diminuée progressivement jusqu'à 300 K par simulations à volume constant afin de garder la densité expérimentale. Ils obtiennent un pourcentage d'anneaux boroxol égal à 25% pour un des potentiels. Dans une autre étude Takada et coll. [80] réalisent une façon ingénieuse de concevoir une boîte de simulation contenant un fort pourcentage d'anneaux boroxol afin de s'affranchir du problème de la trempe. Ils s'inspirent des cristaux de B_2O_3 -I, de césium-ennaborate et d'acide métaborique (ces cristaux contiennent un fort pourcentage d'anneaux

boroxol). Ils modifient manuellement ces structures afin de générer plusieurs configurations contenant différents taux de boroxol. Une des structures cristallines obtenue à partir du césium-ennaborate est très proche de la structure vitreuse de B_2O_3 : elle contient 75% de boroxol et a une densité de 1.85 g.cm^{-3} sous conditions ambiantes. Pour terminer sur les travaux de cet auteur nous citerons une étude de dynamique moléculaire couplée à une simulation Monte-Carlo [81]. Takada utilise la "partie" Monte-Carlo pour biaiser favorablement l'acceptation des anneaux boroxol dans les configurations. Cette méthode permet de générer des configurations contenant des anneaux de tailles aléatoires. Ensuite les structures obtenues sont optimisées par dynamique moléculaire avec le potentiel décrit dans la référence [79]. La structure convergée contient 1540 atomes et 74% d'anneaux boroxol.

Huang et Kieffer [82] ont mis au point un potentiel "coordination-dependent -charge-transfer" qui permet une redistribution dynamique des charges. Un terme de transfert de charges contrôle l'extension de la polarisation de la charge dans une liaison covalente ainsi que la quantité de charge transférée entre les atomes au cours de la formation ou de la rupture d'une liaison. Le potentiel a été paramétré afin de reproduire les données structurales et vibrationnelles des deux formes cristallines de B_2O_3 . Les auteurs utilisent la méthodologie de Takada [80] afin d'obtenir une structure initiale contenant 75% d'anneaux boroxol à la densité du verre. La structure est équilibrée à 2500 K : les boroxols sont donc graduellement détruits. Puis avec différents traitements thermiques durant des temps assez longs (de l'ordre de la nanoseconde) ils génèrent des liquides contenant différentes fractions d'anneaux boroxol (de 10 à 75%). Ces configurations subissent ensuite une trempe. Aucun anneaux boroxol supplémentaire n'est créé durant la diminution en température. Les densités des verres résultants sont comprises entre 1.75 et 1.81 g.cm^{-3} . Les facteurs de structure donnant les meilleurs accords avec les données expérimentales de Mozzi et Warren [42] sont ceux des échantillons comportant les taux les plus élevés de boroxol. Dans une autre étude les mêmes auteurs ont montré que les anomalies thermodynamiques de la silice sont dues à une transition polymorphique entre différentes phases amorphes. Afin d'étendre cette explication au cas de B_2O_3 , ils appliquent un traitement en pression négative à une configuration de B_2O_3 -I et génèrent une phase cristalline B_2O_3 -0 dont la densité et les facteurs de structure sont très proche de ceux du verre. La découverte de cette nouvelle phase étaye leur idée d'un possible polymorphisme pour B_2O_3 . Cependant le polymorphe B_2O_3 -0 est constitué d'anneaux de plus grande taille que ceux présents dans le verre (boroxol).

Une façon différente d'inclure les interactions à plusieurs corps au sein des potentiels est d'utiliser des potentiels polarisables. L'essentiel de ce travail de thèse est d'ailleurs réalisé avec un potentiel polarisable qui sera décrit dans le prochain chapitre.

Teter [83] réalise une étude par simulation Monte-Carlo. En comparant les données énergétiques des deux phases cristallines de B_2O_3 calculées à l'aide de potentiels ioniques et de calculs de chimie quantique il s'aperçoit que l'interaction répulsive B-B due aux forces ioniques est trop forte et qu'au voisinage d'un atome d'oxygène il se crée une polarisation et un écrantage réciproque des atomes de bore. Les potentiels ioniques ne peuvent pas rendre compte de ce phénomène de polarisation. Il construit donc un modèle où les atomes d'oxygènes sont "polarisables" en plaçant une charge au centre de l'atome et quatre charges auxiliaires en tétraèdre autour de la charge centrale reliées par des "ressorts". Avec cette simple description le pourcentage de bores inclus dans les anneaux boroxol passe de 1 à 12 % et le système est à la bonne densité. Cependant l'échantillon comporte des défauts de coordination du au choix de la fonctionnelle d'échange-corrélation (LDA)

lors du paramétrage du potentiel.

Maranas et coll. [84] ont utilisé des potentiels polarisables basés sur les travaux de Stillinger [85]. Ce modèle incorpore un terme d'interaction non-additive décrivant les moments dipolaires induits par les champs locaux. Le programme numérique autorise la simulation de réactions chimiques. Des forces externes conservatrices agissent comme des membranes semi-perméables qui acceptent ou refusent sélectivement les espèces atomiques. Ce potentiel a été appliqué à B_2O_3 . Les auteurs utilisent un protocole original pour obtenir des échantillons numériques à partir d'acide borique, qui déshydraté aboutit à du trioxyde de bore. L'échantillon est ensuite refroidi. Cette technique est très proche de celle utilisée parfois expérimentalement. La formation d'anneaux boroxol est observée dans ces simulations. La fraction obtenue dépend de la vitesse de refroidissement et des températures auxquelles le réseau se forme. Le pourcentage de bores en anneaux varie entre 8 et 33 % selon la température initiale depuis laquelle le système subit une trempe; 33% est observé dans le cas d'une trempe à partir de 1800 K. Le calcul de l'énergie des atomes de bore inclus ou non-inclus dans des anneaux à deux températures (1830 et 1967 K) montre que l'on obtient une valeur 1.6% plus basse à 1830 K pour les boroxol alors que l'on observe presque pas de différence énergétique à 1967 K. Grâce à ces pourcentages ils concluent que les anneaux boroxol se forment à une température autour de 1800 K. Réaliser une trempe à partir d'une température plus élevée n'aboutit pas à la formation de davantage d'anneaux : une fois le réseau "formé" les anneaux boroxol ne vont pas se créer même si le système est refroidi jusqu'à une température plus favorable à leur présence.

Dans une autre étude [86] Maranas et coll. étudient le comportement collectif de B_2O_3 avec ce même potentiel à différentes températures. Ils réalisent de petites trempes à partir de 1967 K. Le calcul des déplacements carrés moyens donne accès à la diffusivité des atomes. La dynamique de diffusion d'un anneau boroxol n'est pas une dynamique collective où certains atomes bougent plus lentement que d'autres mais d'une dynamique synchrone : tous les atomes impliqués dans un anneau s'échappent de leur cage en même temps pour se retrouver dans une autre cage...

Avant de passer aux simulations de dynamique moléculaire *ab-initio* nous pouvons dire que les potentiels à deux corps sont satisfaisants a priori pour décrire des matériaux à fort caractère ionique. Cependant des systèmes présentant un plus fort degré de covalence comme B_2O_3 ne peuvent pas être reproduits avec justesse sans interactions supplémentaires. Un potentiel décrivant correctement B_2O_3 doit contenir des termes qui favorisent la formation d'anneaux. Les potentiels d'interaction à 3 corps pourraient à priori être suffisants si les vitesses de trempe étaient plus petites.

Simulations *ab-initio* Umari et Pasquarello [87] réalisent une première étude par dynamique moléculaire *ab-initio*. A partir d'une configuration de B_2O_3 -II adapté à une boîte cubique, chauffée à l'état liquide et subissant une trempe le réseau obtenu consiste en un réseau régulier de triangles BO_3 [87]. Bien que ce modèle ne contienne que 9% de bores en boroxols il donne une très bonne comparaison avec les facteurs de structure de Hannon [41]. En faisant une réinterprétation du pourcentage d'anneaux boroxol qui serait nécessaire pour reproduire l'intensité Raman et le déplacement chimique de ^{11}B les auteurs trouvent que la bonne valeur du pourcentage de bores en boroxols serait 75%. Cet article a été vivement critiqué par Swenson et Borjesson [88] sur la base de différents arguments. Selon les auteurs il est difficile d'estimer le réel pourcentage de

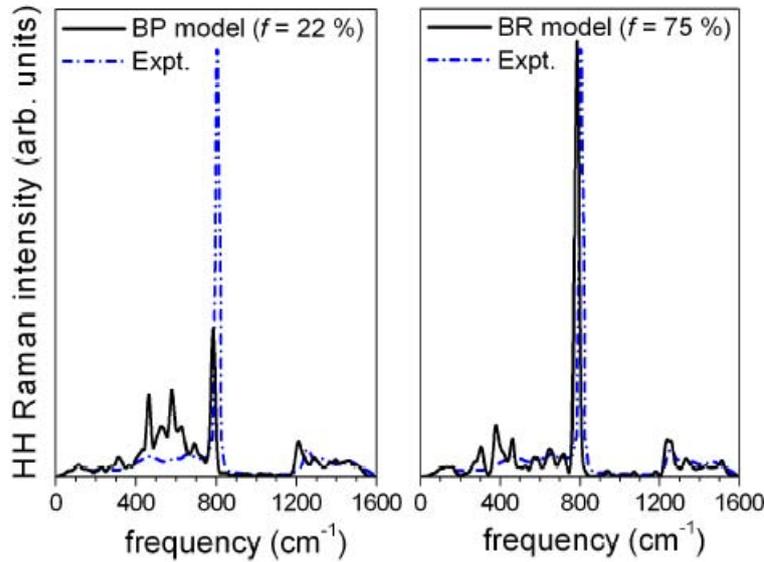


FIGURE 3.10 – Spectres Raman Horizontal-Horizontal (HH) calculés pour les modèles pauvre (22%) et riche (75%) en anneaux boroxol et comparés à un spectre Raman expérimental [89]. Le spectre expérimental est représenté en pointillé bleu tandis que les spectres calculés sont en ligne noire continue. Image tirée de la référence [12].

boroxol à partir de l'intégration du pic Raman à 808 cm^{-1} . Ils citent l'argument de Teter [83] basé sur la comparaison d'un spectre Raman de B_2O_3 vitreux avec celui d'un borate de sodium où le pourcentage de boroxols est connu et où le rapport des intensités du pic à 808 cm^{-1} donne un pourcentage de bores en boroxol dans B_2O_3 vitreux égal à 10.7%. Ce pourcentage selon Swenson et Borjesson est tout à fait en accord avec la valeur non corrigée d'Umari et Pasquarello (9%). Le dernier argument qu'ils mentionnent dans leur étude par Monte-Carlo Inverse [65] est qu'il semble impossible de simuler un échantillon qui reproduise à la fois un taux élevé de boroxol, la densité expérimentale du verre et les facteurs de structure expérimentaux.

En réponse aux arguments de Swenson et Borjesson, Ferlat et coll. [16] comparent les performances de 2 modèles, l'un pauvre et l'autre riche en boroxol. A partir d'une boîte de 100 atomes contenant 30% de bores en boroxol à la densité expérimentale, l'échantillon est portée à 2000K puis subit une trempe à 300K le tout par simulation NVT. Le système ne contient alors plus que 22% de bores en boroxol. Le deuxième modèle est réalisé à partir de la configuration à 75% réalisée par Takada [80]. Le système subit une dynamique moléculaire à température ambiante. Le modèle avec un taux élevé de boroxol est à la bonne densité et reproduit les données expérimentales (facteurs de structure [41], données Raman [89], données RMN [32]) contrairement au modèle à 22%. A titre d'exemple nous montrons en figure 3.10 une comparaison entre un spectre Raman expérimental [89] et les spectres Raman calculés des modèles pauvre et riche en anneaux boroxol. L'intensité Raman Horizontal-Horizontal est représentée en fonction des fréquences de vibration. On remarque bien le pic expérimental à 808 cm^{-1} fin et intense. Il est correctement reproduit par le modèle riche en boroxol mais pas par le modèle pauvre. Il est donc possible de trouver un

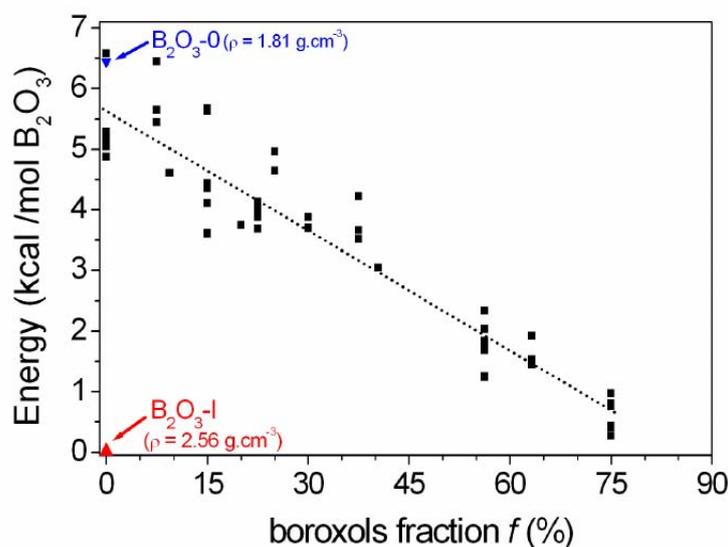


FIGURE 3.11 – Energies des configurations amorphes contenant différents pourcentages d’anneaux boroxol. Image tirée de [16].

modèle structural qui ait la bonne densité, reproduise correctement les résultats expérimentaux de structure et présente un pourcentage élevé d’anneaux boroxol.

Nous souhaitons ici détailler un autre point de l’étude de Ferlat et coll. [16]. Pour avoir une indication sur la stabilité intrinsèque des unités boroxol, plusieurs modèles incluant différents taux de boroxols ont été obtenus à partir de la fonte du modèle riche en boroxols : de 0 à 75%. Des configurations de ces échantillons en phase liquide ont été relaxées à 0K en gardant la même densité et leur énergie totale a été calculé. La figure 3.11 montre le résultat de cette étude. L’énergie de ces configurations est représentée en fonction du pourcentage de boroxol qui les composent. L’origine des énergies est celle du cristal B_2O_3 -I.

Dans la barre d’erreur statistique on observe que l’énergie des configurations diminue linéairement lorsque le pourcentage de boroxol les composant augmente. En utilisant un ajustement linéaire des données, on obtient une pente égale à -6.6 ± 1 kcal/mole B_2O_3 . La valeur de cette pente a été obtenue pour des calculs utilisant une base DZP (Double Zeta Polarisation) et une fonctionnelle PBE (Perdew-Burke-Emzerhof). En changeant la fonctionnelle pour une fonctionnelle PW (Perdew-Wang) cette valeur passe à -5.4 ± 1 kcal/mole B_2O_3 et -4.7 ± 1 kcal/mole B_2O_3 en utilisant une fonctionnelle corrigée de la dispersion. Sur cette figure il est également reporté le polymorphe cristallin de basse densité de Huang [82]. L’énergie de ce polymorphe se compare bien à celle de la configuration vitreuse ne contenant aucun anneau de boroxol. Ainsi à la densité du verre, les structures les plus riches en anneaux boroxol sont plus stables que celles en contenant peu. De part leur large volume, les unités boroxol sont favorables dans les structures à basse densité alors que les unités BO_3 sont favorisées à des densités plus élevées comme c’est le cas pour la forme cristalline B_2O_3 -I. Il est possible de comparer les résultats de cette étude avec ceux de Walrafen et coll. [51] [52]. En effet on assiste ici à une diminution de l’énergie des configuration avec l’augmentation

du taux de boroxol à densité fixée. Cette situation peut constituer une approximation de ce qui se passe quand un échantillon de B_2O_3 liquide subit une trempe depuis l'état liquide : on passe d'une configuration pauvre en boroxol (état liquide) à une configuration plus riche en boroxol (état amorphe). Ainsi la pente de -4.7 ± 1 kcal/mole B_2O_3 peut être convertie en -7 ± 1.5 kcal/mole de boroxol et comparée aux énergies de stabilisation de Walrafen égales à -5.6 ± 1 kcal/mole de boroxol [51] et -6.4 ± 0.4 kcal/mole de boroxol [52] obtenue par spectroscopie Raman. Les valeurs sont proches. L'origine de cette stabilisation énergétique n'est pas pour autant parfaitement comprise. D'après Wright [90], une certaine "aromaticité" des anneaux boroxol pourrait en être la cause. Elle serait due aux délocalisations électroniques des orbitales p des atomes inclus dans un anneau boroxol. Nous reviendrons sur cette stabilisation énergétique dans le chapitre de résultats en phase vitreuse.

Avant de terminer ce chapitre bibliographique, nous voulons rassembler les études à haute pression réalisées numériquement.

3.3.2 Etudes à haute pression

Dynamique moléculaire classique Diefenbacher et McMillan [91] ont étudié la structure et les propriétés de transport en phase liquide en fonction de la pression par simulations de dynamique moléculaire. Les auteurs utilisent un potentiel de type Born-Mayer-Huggins. A partir d'une configuration aléatoire à 8000K ils réalisent une diminution en température jusqu'à 5000K. Le système est ensuite pressurisé de 0 à 14 GPa. Le calcul des déplacements carrés moyens a permis de mettre en évidence une augmentation des coefficients de diffusion des atomes de bore et d'oxygène entre 5 et 7 GPa suivit d'une diminution de 7 à 14 GPa. C'est la première étude numérique mentionnant un comportement anormal de la diffusion de B_2O_3 .

Takada [92] a réalisé une compression de B_2O_3 à température ambiante avec un potentiel dépendant du nombre de coordination des atomes d'oxygène [79]. Il prend une configuration de départ obtenue dans une précédente étude à l'aide de cristaux de césium-ennaborate [80]. Cette configuration contient 80% de bores en boroxol. Il effectue une compression de 0 à 30 GPa, donnant lieu à une augmentation de la densité de 8.8%. A partir de 6 GPa, le pourcentage de bores en coordinence 4 augmente et les anneaux boroxol disparaissent laissant place à des anneaux de plus grande taille (d'ordre 4 à 7). A la fin de la compression le pourcentage de bores en boroxol est d'environ 20%. On assiste à une densification au cours de laquelle des unités bidimensionnelles sont remplacées par des unités tridimensionnelles.

Huang et Kieffer [82], [93] réalisent une compression suivie d'une décompression (de 50 à -20 GPa) de 2 échantillons : ceux comportant 10 et 63% de boroxol obtenus avec leur potentiel "coordination-dépendant-charge-transfert". La densité des échantillons à la suite de la décompression n'est pas identique à la densité initiale indiquant une densification permanente du réseau sous l'effet de la compression. Une analyse structurale montre que les atomes de bore changent progressivement d'une coordinence 3 à 4 générant ainsi des unités BO_4 . Les auteurs corréleront cette augmentation de coordinence des atomes à la destruction en pression des anneaux boroxol. Les anneaux ne se régénèrent pas durant la décompression. Dans une autre étude [94] ils reprennent l'idée d'un polymorphisme pour B_2O_3 et l'étendent en pression. Avec ce même potentiel ils prédisent l'existence d'une autre phase cristalline à haute densité B_2O_3 -III. La structure B_2O_3 -III comporte des anneaux de grande taille que l'on ne retrouve pas dans B_2O_3 -II bien que les liaisons soient similaires dans

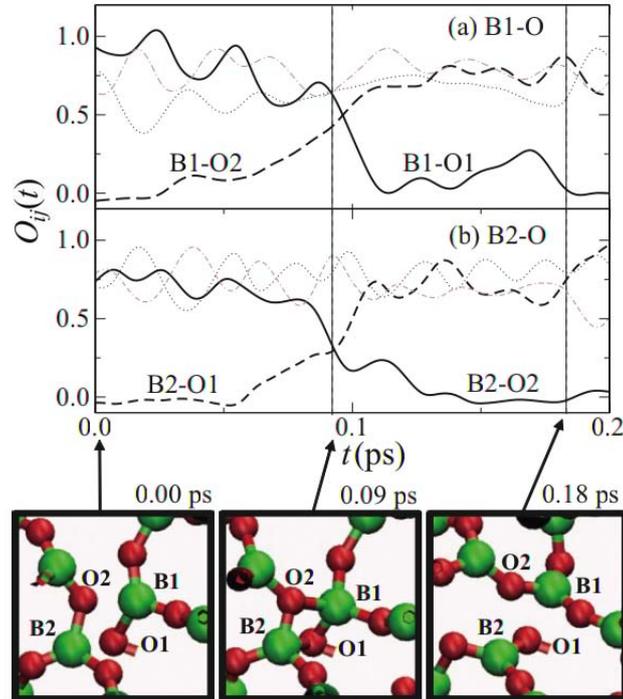


FIGURE 3.12 – La première partie de la figure représente l'évolution temporelle d'un recouvrement de population O_{ij} pour a) $i = B1$ et $j \in O$ et b) $i = B2$ et $j \in O$ dans le processus de rupture et de formation de liaison B-O observé à 9.2 GPa. La partie la plus basse de la figure représente les configurations atomiques aux temps $t = 0.00, 0.09$ et 0.18 ps. Image tirée de la référence [96].

les deux structures.

Simulations *ab-initio* Dans trois publications Ohmura et Shimojo [95], [96], [97] étudient l'évolution des propriétés structurales et dynamiques de B_2O_3 en fonction de la pression en phase liquide à l'aide de simulation de dynamique moléculaire *ab-initio*. A partir d'une boîte contenant 120 atomes, le système est chauffé à 5000 K et subi une diminution de température jusqu'à atteindre 2500 K. Le système est ensuite comprimé jusqu'à 100 GPa. Ils étudient l'évolution du coefficient de diffusion pour les deux types d'atomes et retrouvent les résultats obtenus par McMillan [91] par dynamique moléculaire à savoir que le coefficient de diffusion des deux espèces passe par un maximum. Ils proposent un mécanisme explicatif impliquant une unité structurale temporaire et sur-coordonnée à l'aide d'analyses de population. Lors du maximum de diffusion, des unités transitoires se créent. Elles apparaissent entre la rupture d'une liaison B-O et la formation d'une nouvelle liaison B-O. La figure 3.12 représente ce mécanisme.

Cette figure montre l'évolution des recouvrements de population lors de la formation d'unités intermédiaires. L'image à 0.09 ps montre que deux unités BO_4 sont générées entre la rupture des liaisons $B_2 - O_2$ et $B_1 - O_1$ et la formation de $B_2 - O_1$ et $B_1 - O_2$. On observe une espèce

"tétraédrique" déformée mettant en jeu $B_2 - O_2 - B_1 - O_1$. Nous reviendrons sur cette anomalie de diffusion dans le chapitre de résultats en phase liquide.

Trachenko et coll. étudient dans la référence [98] les changements structuraux de B_2O_3 en fonction de la pression. A partir d'une boîte de 135 atomes portée à 5000 K puis subissant une trempe jusqu'à 300 K le verre résultant (d'une densité de 1.9 g.cm^{-3}) est comprimé jusqu'à 600 GPa. Jusqu'à 10 GPa le système est déformé sans augmentation du nombre de coordination moyen. A une pression un peu plus élevée, les unités BO_3 perdent leur planarité : les atomes de bore sont déportés à l'extérieur du plan des oxygènes et il se crée alors des unités BO_4 . Autour de 150 GPa des polyèdres BO_5 et BO_6 apparaissent et leur proportion ne fait que croître jusqu'à 600 GPa.

Les résultats de ces dernières études numériques sont proches des résultats expérimentaux. Les anneaux boroxol disparaissent à haute pression et les atomes de bore trivalents deviennent tétra-coordonnés. Nous reviendrons sur cette évolution de B_2O_3 en pression dans le chapitre de résultats en phase vitreuse. Nous allons maintenant présenter la partie technique des calculs de cette thèse.

Bibliographie

- [1] G.E. Gurr, P.W. Montgomery, C.D. Knutson, and B.T. Gorres. *Acta Cryst.*, B26 :906, 1970.
- [2] F.C. Kracek, G.W. Morey, and H.E. Merwin. *Am. J. Sci.*, 35A :143, 1938.
- [3] L. McMulloch. *J. Am. Chem. Soc.*, 59 :2650, 1937.
- [4] D. Kline, P.J. Bray, and H.M. Kriz. *J Chem. Phys.*, 48 :5277, 1968.
- [5] H. Effenberger, C.L. Lengauer, and E. Parthe. *Monatsh. Chem.*, 132 :1515, 2001.
- [6] M.M. Islam, T. Bredow, and C. Minot. *Chem. Phys. Lett.*, 418 :565, 2006.
- [7] C.T. Prewitt and R.D. Shannon. *Acta Cryst.*, B24 :869, 1968.
- [8] F. Dachille and R. Roy. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 42 :78, 1959.
- [9] J.D. Mackenzie and W.F. Claussen. *J. Am. Chem. Soc.*, 44 :79, 1961.
- [10] D.R. Uhlmann, J.F. Hays, and D. Turnbull. *Phys. Chem. Glasses*, 8 :1, 1967.
- [11] M.J. Aziz, E. Nygren, J.F. Hays, and D. Turnbull. *J. Appl. Phys.*, 57 :2233, 1985.
- [12] G. Ferlat. *Rings in Network Glasses : The B_2O_3 Case. Chapt. 14 of Molecular Dynamics Simulations of Disordered Materials*. Springer, 2015.
- [13] F.E. Wagstaff. *J. Am. Ceram. Soc.*, 51 :449, 1968.
- [14] G. Ferlat, A.P. Seitsonen, M. Lazzeri, and F. Mauri. *Nature Mat.*, 11 :925, 2012.
- [15] N.E. Shmidt. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 11 :241, 1966.
- [16] G. Ferlat, T. Charpentier, A.P. Seitsonen, A. Takada, M. Lazzeri, L. Cormier, G. Calas, and F. Mauri. *Phys. Rev. Lett.*, 101 :065504, 2008.
- [17] F. Claeyssens, N.L. Allan, N.C. Norman, and C.A. Russell. *Phys. Rev. B*, 82 :094119, 2010.
- [18] W.H. Zachariasen. *J. Am. Chem. Soc.*, 54 :3841, 1932.
- [19] B.E. Warren, H. Krutter, and O. Morningstar. *J. Am. Ceram. Soc.*, 19 :202, 1936.
- [20] A.H. Silver and P.J. Bray. *J. Chem. Phys.*, 29 :984, 1958.

- [21] S.E. Svanson and R. Johansson. *Acta Chem. Scand.*, 23 :365, 1969.
- [22] K. Fajans and S.W. Barber. *J. Am. Chem. Soc.*, 74 :2761, 1952.
- [23] N.F. Borelli and G.-J. Su. *Phys. Chem. Glasses*, 4 :206, 1963.
- [24] P.B. Macedo, W. Capps, and T.A. Litovitz. *J. Chem. Phys.*, 44 :3357, 1966.
- [25] J. Goubeau and H. Keller. *Z. Anorg. chem.*, 272 :303, 1953.
- [26] J. Krogh-Moe. *Phys. Chem. Glasses*, 6 :46, 1965.
- [27] J. Krogh-Moe. *J. Non-Cryst. Solids*, 1 :269, 1969.
- [28] L. A. Krinstiansen and J. Krogh-Moe. *Phys. Chem. Glasses*, 9 :96, 1968.
- [29] J. Krogh-Moe and M. Ihara. *Acta. Cryst.*, 23 :427, 1967.
- [30] G.E. Jellison Jr., L.W. Panek, P.J. Bray, and G.B. Rouse Jr. *J. Chem. Phys.*, 66 :802, 1977.
- [31] S.J. Gravina and P.J. Bray. *J. Magn. Res.*, 89 :515, 1990.
- [32] R.E. Youngman and J.W. Zwanziger. *J. Non-Cryst. Solids*, 168 :293, 1994.
- [33] S.-J. Hwang, C. Fernandez, J.-P. Amoureux, S.W. Martin J. Cho, and M. Pruski. *Solid State Nucl. Magn. Reson.*, 8 :109, 1997.
- [34] C. Joo, U. Werner-Zwanziger, and J. W. Zwanziger. *J. Non-Cryst. Solids*, 261 :282, 2000.
- [35] I. Hung, A.P. Howes, B.G. Parkinson, T. Anupold, A. Samoson, S.P. Brown, P.F. Harrison, D. Holland, and R. Dupree. *J. Solid State Nucl. Chem.*, 182 :2402, 2009.
- [36] J.P. Bronswijk and E. Strijks. *J. Non-Cryst. Solids*, 24 :145, 1977.
- [37] F.L. Galeener and A.E. Geissberger. *J. Phys. Coll.*, C9 :343, 1982.
- [38] C.F. Windisch Jr. and W.M. Risen Jr. *J. Non-Cryst. Solids*, 48 :307, 1982.
- [39] W.M. Risen Jr. *J. Non-Cryst. Solids*, 76 :97, 1985.
- [40] P.A.V. Johnson and A.C. Wright. *J. Non-Cryst. Solids*, 50 :281, 1982.
- [41] A.C. Hannon, D.I. Grimley, R.A. Hulme, A.C. Wright, and R.N. Sinclair. *J. Non-Cryst. Solids*, 177 :299, 1994.
- [42] R.L. Mozzi and B.E. Warren. *J. Appl. Crystallogr.*, 3 :251, 1970.
- [43] W. Soppe, C. van der Marel, W.F. van Gunsteren, and H.W. den Hartog. *J. Non-Cryst. Solids*, 103 :201, 1988.
- [44] S.K. Lee, K. Mibe, Y. Fei, G.D. Cody, and B.O. Mysen. *Phys. Rev. Lett.*, 94 :165507, 20045.
- [45] S. Guha and G.E. Walrafen. *J. Chem. Phys.*, 80 :3807, 1984.
- [46] M. Grimsditch, A. Polian, and A.C. Wright. *Phys. Rev. B*, 54 :152, 1996.
- [47] J. Nicholas, J. Kieffer S. Sinogeikin, and J. Bass. *Phys. Rev. Lett.*, 92 :215701, 2004.
- [48] G. Carini Jr., E. Gilioli, G. Tripodo, and C. Vasi. *Phys. Rev. B*, 84 :024207, 2011.
- [49] E. Chason and F. Spaepen. *J. Appl. Phys.*, 64 :4435, 1988.
- [50] V.V. Brazhkin, Y. Katayama, K. Trachenko, O.B. Tsiok, A.G. Lyapin, E. Artacho, M. Dove, G. Ferlat, Y. Inamura, and H. Saitoh. *Phys. Rev. Lett.*, 101 :035702, 2008.
- [51] G.E. Walrafen, S.R. Samanta, and P.N. Krishnan. *J. Chem. Phys.*, 72 :113, 1980.

- [52] G.E. Walrafen, M.S. Hokmabadi, P.N. Krishnan, S. Guha, and R.G. Muro. *J. Chem. Phys.*, 79 :3609, 1983.
- [53] A.K. Hassan, L.M. Torell, L. Borjesson, and H. Doweidar. *Phys. Rev. B*, 45 :12797, 1992.
- [54] M. Kunugi, A. Konishi, S. Takeushi, and T. Yamate. *J. Soc. Mater. Sci. Japan*, 21 :978, 1972.
- [55] C. Hwang, S. Fujino, and K. Morigana. *J. Am. Ceram. Soc.*, 87 :1677, 2004.
- [56] X.M. Shi, W. Wang, C.X. Li, X.J. Niu, F.P. Wang, and K.Q. Lu. *J. Cryst. Growth*, 290 :637, 2006.
- [57] A. Napolitano, P.B. Macedo, and E.G. Hawkins. *J. Am. Ceram. Soc.*, 48 :613, 1965.
- [58] V.V. Brazhkin, I. Farmam, K.-I. Funkoshi, M. Kanzaki, Y. Katayama, A.G. Lyapun, and H. Saitoh. *Phys. Rev. Lett.*, 105 :115701, 2010.
- [59] S.J. Williams and S.R. Elliott. *Proc. R. Soc. Lond. A*, 380 :427, 1982.
- [60] T.F. Soules. *J. Chem. Phys.*, 73 :4032, 1980.
- [61] M. Amini, S.K. Mitra, and R.W. Hockney. *J. Phys. C*, 14 :3689, 1981.
- [62] Q. Xu, K. Kawamura, and T. Yokokawa. *J. Non-Cryst. Solids*, 104 :261, 1988.
- [63] A.H. Verhoef and H.W. den Hartog. *J. Non-Cryst. Solids*, 146 :267, 1992.
- [64] A.H. Verhoef and H.W. den Hartog. *J. Non-Cryst. Solids*, 180 :102, 1994.
- [65] J. Swenson and L. Borjesson. *Phys. Rev. B*, 55 :11138, 1997.
- [66] A.K. Sopper. *J. Phys. Condens. Matter*, 23 :365402, 2011.
- [67] R.J. Bell and A. Carnavale. *Philos. Mag. B*, 43 :389, 1981.
- [68] Y. Tanaka and M. Katayama. *J. Phys. Soc. Japan*, 57 :543, 1988.
- [69] F.L. Galeener and M.F. Thorpe. *Phys. Rev. B*, 28 :5802, 1983.
- [70] J.A. Tossel and P. Lazzeretti. *J. Phys. Chem.*, 94 :1723, 1990.
- [71] J.A. Tossel. *J. Non-Cryst. Solids*, 183 :307, 1995.
- [72] J.W. Zwanziger. *J. Solid State Magn. Res.*, 27 :5, 2005.
- [73] H.-Z. Zhuang, X.-W. Zou, Z.-Z. Jin, and D.-C. Tiang. *Phys. Rev. B*, 52 :829, 1995.
- [74] H. Inoue, N. Aoki, and I. Yasui. *J. Am. Ceram. Soc.*, 70 :622, 1987.
- [75] R. Fernandez-Perea, F. J. Bermejo, and E. Enciso. *Phys. Rev. B*, 53 :6215, 1995.
- [76] F. J. Bremejo, R. Fernandez-Perea, and J. L. Martinez. *Phys. Rev. B*, 54 :244, 1995.
- [77] R. Fernandez-Perea, F. J. Bermejo, and M. L. Senent. *Phys. Rev. B*, 54 :6039, 1996.
- [78] E. Kaschieva, B. Shivachev, and Y. Dimitriev. *J. Non-Cryst. Solids*, 351 :1158, 2005.
- [79] A. Takada, C.R.A. Catlow, and G.D. Price. *J. Phys. : Condens. Matter*, 7 :8693, 1995.
- [80] A. Takada, C.R.A. Catlow, and G.D. Price. *Phys. Chem. Glasses*, 44 :147, 2003.
- [81] A. Takada. *European Journal of Glass Science and Technology*, 47 :493, 2006.
- [82] L. Huang and J. Kieffer. *Phys. Rev. B*, 74 :224107, 2006.
- [83] M. Teter. *Proceedings of the Second International Conference on Borate Glasses, Crystals and Melts*, page 407, 1996.

- [84] J.K. Maranas, Y. Chen, K. Stillinger, and F.H. Stillinger. *J. Chem. Phys.*, 115 :6578, 2001.
- [85] F.H. Stillinger and C.W. David. *J. Chem. Phys.*, 69 :1473, 1978.
- [86] S.K. Fullerton and J.K. Maranas. *J. Chem. Phys.*, 121 :8562, 2004.
- [87] P. Umari and A. Pasquarello. *Phys. Rev. B*, 95 :137401, 2005.
- [88] J. Swenson and L. Borjessen. *Phys. Rev. Lett.*, 96 :199701, 2006.
- [89] F.L. Galeener, G. Lucovsky, and J.C. Mikkelsen Jr. *Phys. Rev. B*, 22 :3983, 1980.
- [90] A.C. Wright. *Phys. Chem. Glasses :Eur. J. Glass Sci. Technol B*, 51 :1, 2010.
- [91] J. Diefenbacher and P.F. McMillan. *J. Phys. Chem. A*, 105 :7973, 2001.
- [92] A. Takada. *Phys. Chem. Glasses*, 45 :156, 2004.
- [93] L. Huang, J. Nicholas, J. Kieffer, and J. Bass. *J. Phys. Condens. Matter*, 20 :075107, 2008.
- [94] L. Huang, M. Durandurdu, and J. Kieffer. *J. Chem. Phys.*, 111 :13712, 2007.
- [95] S. Ohmura and F. Shimojo. *Phys. Rev. B*, 81 :014208, 2010.
- [96] S. Ohmura and F. Shimojo. *Phys. Rev. B*, 80 :020202, 2009.
- [97] S. Ohmura and F. Shimojo. *Phys. Rev. B*, 78 :224206, 2008.
- [98] K. Trachenko, V.V. Brazhkin, G. Ferlat, M.T. Dove, and E. Artacho. *Phys. Rev. B*, 78 :172102, 2008.

Chapitre 4

Modélisation moléculaire

Sommaire

4.1 Simulations <i>ab-initio</i> de référence	43
4.1.1 Théorie de la Fonctionnelle de la Densité	44
4.1.2 Les fonctionnelles d'échange-corrélation	47
4.1.3 Les bases d'ondes planes	48
4.1.4 Les pseudo-potentiels	48
4.2 Simulations de dynamique moléculaire	50
4.2.1 Principe	50
4.2.2 Ensembles	52
4.2.3 Conditions limites périodiques	54
4.3 Processus de formation d'un verre	57
Bibliographie	59

Lors de cette thèse nous avons réalisé des simulations de dynamique moléculaire incluant des potentiels polarisables afin d'étudier les propriétés structurales et dynamiques de B_2O_3 . Les potentiels interatomiques peuvent être déterminés de façon empirique en étant ajustés par rapport à des valeurs expérimentales ou bien de façon numérique en étant ajustés à des calculs *ab-initio*, comme c'est le cas dans cette thèse. Cependant le degré de réalisme des résultats d'une simulation dépend de la qualité du champ de force utilisé. Une paramétrisation adéquate des champs de force est de la plus haute importance afin de minimiser les différences entre ces deux niveaux de description.

Dans ce chapitre nous allons détailler les techniques de calcul utilisées dans cette thèse. Dans le chapitre suivant nous présenterons la méthode de paramétrisation ainsi que les potentiels qui en résultent.

4.1 Simulations *ab-initio* de référence

La description la plus précise d'un système en phase condensée est obtenue grâce à des simulations *ab-initio*. On utilise le terme *ab-initio* pour parler d'une description du système basée sur les équations de la mécanique quantique et ne faisant pas intervenir de potentiel classique ou de

modèle empirique. Les calculs utilisés ici sont réalisés dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

4.1.1 Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est une méthode de chimie quantique. La description quantique d'un système passe nécessairement par la résolution de l'équation de Schrödinger. Nous allons brièvement présenter cette équation avant de décrire le formalisme de la DFT.

Equation de Schrödinger

En mécanique quantique, le système est entièrement décrit par sa fonction d'onde $\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}, t)$. Le comportement de cette fonction est décrit par l'équation de Schrödinger dépendante du temps :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}, t) = \hat{H} \Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}, t) \quad (4.1)$$

où \mathbf{R} désigne l'ensemble des coordonnées nucléaires et \mathbf{r} l'ensemble des coordonnées électroniques. \hat{H} est l'opérateur Hamiltonien. Dans le système des unités atomiques il s'écrit :

$$\begin{aligned} \hat{H} = & - \sum_{\alpha}^M \frac{1}{2m_{\alpha}} \nabla_{\mathbf{R}_{\alpha}}^2 - \sum_i^N \frac{1}{2} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 + \sum_{\alpha < \beta}^M \sum_{\alpha < \beta}^M \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{|\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{R}_{\beta}|} \\ & - \sum_i^M \sum_j^N \frac{Z_i}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_i^N \sum_{i < j}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \end{aligned} \quad (4.2)$$

où le premier terme désigne l'énergie cinétique des noyaux de masse m_{α} et le second celle des i électrons. Le troisième terme représente l'interaction coulombienne répulsive noyau-noyau, le quatrième l'interaction coulombienne attractive noyau-électron et le dernier l'interaction coulombienne répulsive électron-électron. Z représente la charge des noyaux, M le nombre de noyaux et N le nombre d'électrons. L'équation de Schrödinger peut s'écrire également sous une forme indépendante du temps :

$$\hat{H}\Phi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = E\Phi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \quad (4.3)$$

où $\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}, t) = e^{-iEt}\Phi(\mathbf{R}, \mathbf{r})$.

E est la valeur propre associée à la fonction propre de $\Phi(\mathbf{R}, \mathbf{r})$. Elle représente l'énergie totale du système.

Approximation de Born-Oppenheimer

Pour résoudre cette équation, la première approximation réalisée est l'approximation Born-Oppenheimer [1] basée sur la différence de masse entre les noyaux et les électrons. Le mouvement des noyaux étant beaucoup plus lent que celui des électrons, on considère que les électrons s'adaptent infiniment rapidement aux mouvements des noyaux : leurs mouvements sont découplés. On peut donc décomposer l'équation de Schrödinger indépendante du temps en 2 équations. La

première décrivant les électrons dans le champ dû aux noyaux figés et la seconde les noyaux dans le champ créé par les électrons.

On donne le hamiltonien électronique dépendant paramétriquement des coordonnées des noyaux toujours écrit dans le système d'unités atomiques :

$$\hat{H}_{elec}(\mathbf{R}) = - \sum_i^N \frac{1}{2} \frac{1}{r_i} - \sum_i^M \sum_j^N \frac{Z_i}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_i^N \sum_{i < j}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (4.4)$$

Sous cette approximation, il faut résoudre l'équation de Schrödinger électronique pour un jeu de coordonnées nucléaires fixes. Bien que cette approximation permette de réduire le nombre de degrés de liberté du système, l'équation électronique restante demeure un problème à plusieurs corps. La fonction d'onde totale dépend des coordonnées de tous les électrons et ne peut être découplée en plusieurs contributions à une seule particule à cause de leur interaction mutuelle. Il faut donc avoir recours à des approximations supplémentaires. La DFT est une méthode de chimie quantique alternative aux méthodes Hartree-Fock. L'attrait principal de son formalisme réside dans le fait qu'il permet de modéliser des systèmes relativement étendus (molécules de grande tailles, solides) en intégrant des méthodes de corrélations électroniques.

Le formalisme de la DFT prend ses origines dans le modèle de Thomas-Fermi [2], [3]. La densité de charge électronique est utilisée comme fonction principale pour reformuler le problème de la résolution de l'équation de Schrödinger dans une approche de type champ moyen. Cela conduit à une résolution exacte pour l'état fondamental. Cette approche fournit une simplification conceptuelle de ce problème en réduisant le nombre de degré de liberté du système. On passe d'une fonction d'onde à $3N$ variables à une fonction $\rho(x, y, z)$ à 3 variables (si on ne considère pas le spin de l'électron). Cette formulation de l'équation de Schrödinger est la conséquence de deux théorèmes de Hohenberg et Kohn explicités ci-après [4].

Théorèmes de Hohenberg et Kohn

Le premier théorème de Hohenberg et Kohn stipule que la densité électronique $\rho(x, y, z)$ détermine le potentiel externe d'un système constitué de N électrons, à une constante près. Les propriétés d'un système, dont l'état fondamental n'est pas dégénéré, peuvent être déterminées par la donnée de sa densité électronique totale à l'état fondamental. L'énergie électronique du système à l'état fondamental est donc une fonctionnelle de la densité électronique, soit $E = E[\rho_0]$. On décompose toutes les fonctionnelles en un terme d'énergie cinétique T , un terme d'énergie potentielle noyaux-électrons V_{Ne} et un terme d'énergie potentielle électrons-électrons V_{ee} . Cela donne

$$E[\rho_0] = T[\rho_0] + V_{Ne}[\rho_0] + V_{ee}[\rho_0] \quad (4.5)$$

$V_{Ne}[\rho_0]$ représente la charge d'un volume élémentaire de coordonnées \mathbf{r} dans le potentiel externe créé par les noyaux

$$V_{Ne}[\rho_0] = \int \rho_0 V_{ext}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (4.6)$$

on a alors

$$E[\rho_0] = T[\rho_0] + V_{ee}[\rho_0] + \int \rho_0 V_{ext}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (4.7)$$

ou encore

$$E[\rho_0] = F_{HK}[\rho_0] + \int \rho_0 V_{ext}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (4.8)$$

avec $T[\rho_0] + V_{ee}[\rho_0] = F_{HK}[\rho_0]$. $F_{HK}[\rho_0]$ est une fonctionnelle universelle pour tous les systèmes à N électrons. L'expression analytique de $F_{HK}[\rho_0]$ est inconnue.

Le deuxième théorème de Hohenberg et Kohn est un principe variationnel équivalent au théorème des variations pour la fonction d'onde mais appliqué à la densité de l'état fondamental. Pour un potentiel externe donné l'énergie totale du système atteint sa valeur minimale lorsque la densité ρ correspond à la densité de l'état fondamental ρ_0 . Pour pouvoir exploiter de façon numérique les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn il est nécessaire de recourir à des étapes supplémentaires que sont les équations de Kohn-Sham.

Système réel et système fictif : les équations de Kohn-Sham

Si nous connaissons la densité électronique ρ_0 de l'état fondamental, les théorèmes de Hohenberg et Kohn disent qu'il est possible de calculer toutes les propriétés électroniques de cet état. En 1965, Kohn et Sham [5] ont introduit un développement supplémentaire. On remplace le problème de N électrons interagissant par un système de N électrons indépendants placés dans un potentiel effectif. On va construire le système fictif de telle façon que la densité et l'énergie des pseudo-particules soient identiques à la densité et à l'énergie des électrons dans le système réel. La fonctionnelle de la densité pour le système fictif est :

$$F_{HK}[\rho_0] = T_S[\rho_0] + J[\rho_0] + E_{xc}[\rho_0] \quad (4.9)$$

où T_S est l'énergie cinétique du gaz d'électron sans interaction, J est l'interaction de Coulomb entre les électrons à travers leur densité de charge : il représente la répulsion de deux charges $\rho d\mathbf{r}$ placées en deux points distants de $r_{12} = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$ soit :

$$J[\rho_0] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)d\mathbf{r}_1d\mathbf{r}_2}{r_{12}} \quad (4.10)$$

La fonctionnelle $E_{xc}[\rho_0]$ est la fonctionnelle d'énergie d'échange corrélation. Ce terme contient toutes les différences entre le système réel et le système fictif : $E_{xc}[\rho_0] = (T[\rho_0] - T_S[\rho_0]) + (V_{ee}[\rho_0] - J[\rho_0])$. Sa forme explicite n'est pas connue. Nous donnerons dans les paragraphes suivants différentes approximations possibles pour palier à ce problème. En utilisant une de ces approximations on peut considérer que la fonctionnelle d'échange corrélation est connue. On peut alors calculer l'énergie électronique de cet état fondamental d'un système à N électrons sans interactions. La densité électronique ρ_0 peut être obtenue par minimisation de l'énergie électronique de cet état fondamental avec la seule contrainte de la normalisation de la densité électronique. Cette minimisation est réalisée au travers des équations de Kohn-Sham :

$$F_{KS}(i) \psi_i = \epsilon_i \psi_i \quad (4.11)$$

Les orbitales de Kohn-Sham ψ_i , d'énergies ϵ_i , sont des orbitales monoélectroniques qui combinées en un déterminant de Slater permettent de trouver la densité électronique grâce à une condition de normalisation :

$$\rho_0 = \sum_i \psi_i^2 \quad (4.12)$$

Ce sont les orbitales d'un système fictif : elles ne peuvent pas être considérées comme une approximation de la fonction d'onde réelle. L'opérateur de Kohn-Sham F_{KS} est :

$$F_{KS} = -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{ext}(r) + \frac{J[\rho]}{\rho} + \frac{E_{xc}[\rho]}{\rho} \quad (4.13)$$

Le premier terme représente l'énergie cinétique du système, le second l'énergie d'interaction coulombienne électron-noyau. Le troisième correspond à l'interaction coulombienne électron-électron et le dernier $\frac{E_{xc}[\rho]}{\rho}$ au potentiel d'échange-corrélation.

L'équation 4.11 est une équation de Kohn-Sham pour un électron i . Elle est résolue de façon itérative. Avec une fonctionnelle d'échange-corrélation et à partir d'une densité initiale, un potentiel est obtenu avec lequel on recalcule une valeur de la densité. Ce processus est répété de façon auto-cohérente jusqu'à ce que la nouvelle densité électronique soit très proche de la précédente, suivant un critère de convergence préalablement fixé.

4.1.2 Les fonctionnelles d'échange-corrélation

Les équations de Kohn-Sham permettent de faire en sorte que la fonctionnelle E_{xc} soit la seule inconnue au sein de ce formalisme. Il existe de nombreuses approximations de la fonctionnelle d'échange-corrélation. La recherche de fonctionnelles de plus en plus précises a été l'objet de nombreuses études ces dernières décennies en chimie quantique. Les plus grandes sources d'erreurs en DFT proviennent de la nature de la fonctionnelle choisie pour décrire un système.

La fonctionnelle LDA

Afin de résoudre les équations de Kohn-Sham diverses fonctionnelles ont été envisagées. Historiquement, la première fonctionnelle proposée est celle basée sur l'approximation de la densité locale (LDA : Local Density Approximation) qui considère le système électronique comme un gaz d'électrons localement uniforme. La fonctionnelle d'échange est de la forme [6] :

$$E_{xc}[\rho] = \int \rho(x, y, z) \epsilon_{xc}[\rho] dx dy dz \quad (4.14)$$

où $\epsilon_{xc}[\rho] = \epsilon_x[\rho] + \epsilon_c[\rho]$ est notée comme une somme des contributions d'échange et de corrélation. L'avènement de cette fonctionnelle est à l'origine de l'utilisation massive de la DFT dans la communauté des chimistes dans les années 90. Ces méthodes fournissent d'assez bonnes propriétés moléculaires (géométries, fréquences) mais conduisent souvent à de très mauvaises données énergétiques : elles surestiment les énergies de liaisons, prédisent des longueurs de liaisons à l'équilibre plus courtes que celles déterminées expérimentalement [7]. D'autres fonctionnelles ont par la suite été élaborées dans l'objectif d'améliorer le traitement d'échange et de corrélation proposé au niveau LDA. Ces fonctionnelles constituent des tentatives de prise en compte de la non-homogénéité et du caractère non local de la densité électronique.

Les fonctionnelles GGA

Pour pallier aux défauts de la méthode LDA l'Approximation du Gradient Généralisé (GGA) considère les fonctions d'échanges et de corrélations dépendant non seulement de la densité en

chaque point mais aussi de son gradient. La fonctionnelle est de la forme :

$$E_{xc}[\rho] = \int_{xc}[\rho(\mathbf{r}) \quad \rho(\mathbf{r})] \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (4.15)$$

où $_{xc}[\rho(\mathbf{r}) \quad \rho(\mathbf{r})]$ représente l'énergie d'échange-corrélation par électron en interaction mutuelle de densité non uniforme. La partie d'échange est par exemple la fonctionnelle de Becke(B)[8] et la partie de corrélation celle de Lee, Yang et Parr (LYP) [9] ou celle de Perdew-Wang (PW91) [10]. Les fonctionnelles GGA tendent à améliorer la description des énergies totales [11], les barrières énergétiques et les différences d'énergie entre deux structures distinctes [12]. En revanche à cause de leur caractère local les fonctionnelles GGA ne parviennent pas à traiter correctement les systèmes caractérisés par des interactions de van der Waals, liées à des corrélations de longues portées. Ces interactions sont généralement ajoutés comme des corrections ultérieures. Parmi les méthodes proposées pour calculer cette correction on peut citer celles de Grimme [13] et Silvestrelli [14].

4.1.3 Les bases d'ondes planes

La résolution numérique des équations de Kohn-Sham nécessite de représenter les fonctions d'ondes ψ_i en utilisant un nombre restreint de variables numériques. En milieu condensé, les orbitales de Kohn-Sham sont développées sur une base d'ondes planes :

$$\Phi(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{(\Omega)}} \sum_{\mathbf{G}} c_i(\mathbf{G}) \exp[i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}] \quad (4.16)$$

où les $c_i(\mathbf{G})$ sont des nombres complexes, \mathbf{G} est un vecteur du réseau réciproque. Ω est le volume de la boîte de simulation. Les ondes planes forment une base également répartie dans tout l'espace et présentent une nature périodique. Ceci en fait un outil adapté pour décrire les états électroniques délocalisés et notamment ceux des solides.

La qualité de la base dépend d'un unique facteur : l'énergie de coupure, ou cutoff, qui définit l'énergie maximale des ondes planes considérées $\frac{\mathbf{G}^2}{2} \leq E_{\text{cutoff}}$. Il est alors possible de tronquer la base d'onde plane en ne prenant que les vecteurs d'onde dont l'énergie est inférieure à l'énergie de coupure.

Pour des systèmes de grande taille ou de densité faible, les ondes planes deviennent coûteuses en temps de calcul. En particulier le formalisme des ondes planes nécessite un grand nombre d'éléments pour décrire correctement les fonctions d'onde à l'approche des noyaux. Ce phénomène est accru pour les atomes possédant un nombre important d'électrons de cœur. Pour remédier à ce problème, seuls les électrons de valence, jouant un rôle important dans les liaisons chimiques, verront leur fonction d'onde développée sur la base d'ondes planes. L'effet des électrons de cœur sera pris en compte au travers des pseudo-potentiels. Leur utilisation permet de réduire la valeur de l'énergie de coupure.

4.1.4 Les pseudo-potentiels

L'approximation du cœur gelé

L'utilisation des pseudo-potentiels permet de développer les fonctions d'onde de valence sur un nombre réduit d'ondes planes. En effet la chimie du système n'étant que peu sensible aux

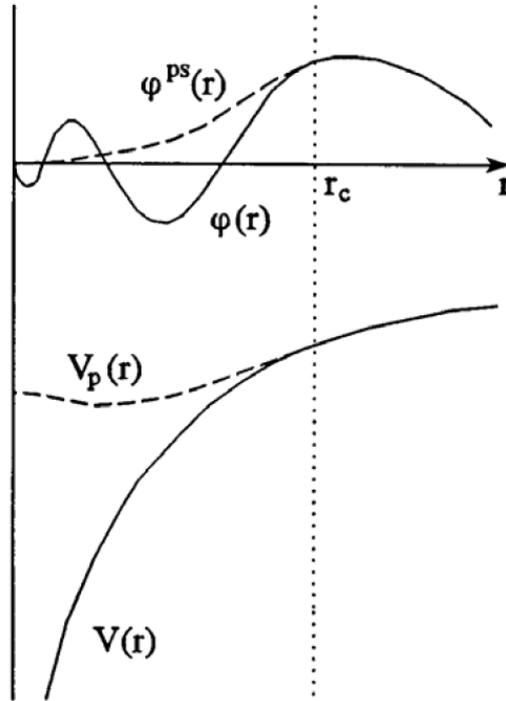


FIGURE 4.1 – Représentation schématique du remplacement d’une fonction d’onde tous-électrons ($\Phi(\mathbf{r})$) et du potentiel de cœur ($V(\mathbf{r})$) par une pseudo-fonction d’onde ($\Phi^{ps}(\mathbf{r})$) et un pseudo-potential ($V_{ps}(\mathbf{r})$). Cette opération conduit à l’élimination des nœuds et des oscillations de la pseudo-fonction d’onde dans la région de cœur. Image tirée de la référence [15].

électrons de cœur, leur remplacement par des pseudo-potentiels effectifs permet de ne plus les décrire explicitement et remplacer les orbitales de valence par des pseudo-orbitales. Ces pseudo-orbitales varient faiblement pour $r < r_c$ et reproduisent les orbitales réelles pour $r > r_c$. On note r_c le rayon de coupure qui définit la région de cœur. On parle d’approximation du cœur gelé. Les électrons de cœur étant peu sensibles à leur environnement, ils sont considérés comme équivalents à ceux d’un atome isolé.

On remplace le potentiel électrons-noyaux V_{Ne} par un pseudo-potential V_{ps} qui agit sur un ensemble de pseudo-fonctions d’ondes Φ^{ps} ayant les mêmes états propres de l’équation de Schrödinger atomique. La pseudo-fonction d’onde est construite de sorte à ce qu’elle n’ait pas de nœud dans la région de cœur. Cette région est définie pour le rayon de coupure r_c qui est optimisé pour chaque orbitale. Une représentation schématique est donnée à la figure 4.1

Au delà de la région de cœur, les pseudo fonctions d’ondes doivent être identiques aux vraies fonctions d’onde de valence, qui sont souvent appelées fonction d’onde tous électrons. Ces pseudo-fonctions d’ondes sont plus lisses ou douces que les vraies fonctions d’onde et peuvent donc être représentées en utilisant un nombre de vecteur \mathbf{G} très inférieur à celui nécessaire dans le traitement des vraies fonctions d’onde. Le potentiel de cœur dur est remplacé par un pseudo-potential plus

doux. Nous pouvons résumer ces phrases par l'équation suivante :

$$V_{ps}(\mathbf{r}) = V_{Ne}(\mathbf{r}) \text{ et } \Phi^{ps}(\mathbf{r}) = \Phi(\mathbf{r}) \text{ pour } |\mathbf{r}| > r_c$$

Pseudo-potentiel à norme conservée

Si le pseudo-potentiel est ajusté de telle manière que la charge intégrée dans la région de cœur correspondant à la pseudo-fonction d'onde soit égale à la charge intégrée associée à la vraie fonction d'onde, le pseudo-potentiel est dit à norme conservée :

$$\int_0^{r_c} r^2 |\Phi_{n,l}(r)|^2 dr = \int_0^{r_c} r^2 |\Phi_{n,l}^{ps}(r)|^2 dr \quad (4.17)$$

De tels pseudo-potentiels sont fortement transférables. Il est possible d'utiliser un même pseudo-potentiel pour un atome donné quelque soit le composé chimique dont il fait partie. Un pseudo-potentiel construit à partir d'états atomiques peut alors être utilisé dans un solide. Il peut ainsi prédire les propriétés chimiques d'un atome dans une large gamme de situation. Afin de minimiser le temps de calcul, on utilise les pseudo-potentiels les moins durs possibles : nécessitant le moins d'ondes planes pour assurer la convergence de la fonction d'onde. On peut citer par exemple les pseudo-potentiels de Troullier-Martins [16].

Nous venons de présenter les principes des simulations *ab-initio* de référence. Nous allons maintenant expliciter les techniques utilisées dans les simulations de dynamiques moléculaires classiques.

4.2 Simulations de dynamique moléculaire

Afin d'énoncer clairement le principe de la dynamique moléculaire nous commençons par de brèves notions de thermodynamique statistique.

4.2.1 Principe

Notion d'espace des phases

Il est possible d'étudier la dynamique d'un ensemble de particules faisant partie d'un système à l'aide de la mécanique classique. Pour construire la trajectoire d'une particule il faut connaître sa position $\mathbf{r}(t)$ et sa vitesse $\mathbf{v}(t)$ à tout instant. A l'instant t , l'état d'un système à une seule particule à 3 dimensions correspond à un point de coordonnées $x(t), y(t), z(t), v_x(t), v_y(t), v_z(t)$ d'un espace abstrait à 6 dimensions appelé espace des phases à une particule.

Il est possible d'associer ces $6N$ coordonnées à un point représentatif de l'état du système dans l'espace des phases à N particules. La dynamique du système est alors décrite par une trajectoire dans cet espace. Tout point de l'espace des phases représente un état microscopique du système. L'état d'équilibre macroscopique résulte d'une moyenne sur les états microscopiques accessibles au système. Cette moyenne est régie par une loi statistique.

Principe d'ergodicité

Pour décrire un système macroscopique nous pouvons adopter une approche temporelle. Cela consiste à effectuer un très grand nombre de mesures sur un même système, à différents instants t de l'expérience.

Soit A une grandeur physique dont les différentes valeurs possibles au cours de l'expérience sont indicées par A_l . La valeur moyenne temporelle de A est

$$\bar{A} = \sum_l A_l P_l \quad (4.18)$$

où

$$P_l = \lim_{N \rightarrow +\infty} \frac{N(l)}{N} \quad (4.19)$$

et N est le nombre de mesures effectuées et $N(l)$ le nombre de fois où A prend la valeur A_l .

Mais au lieu de prendre un unique système sur lequel on effectue un très grand nombre de mesures, il est également possible de prendre un très grand nombre de systèmes (dans les mêmes conditions initiales) sur lesquels on effectue une mesure à un instant donné. On réalise dans ce cas une moyenne d'ensemble. La moyenne d'ensemble de A est

$$A = \frac{1}{N} \sum_l A_l N(l) \quad (4.20)$$

Le symbole $\lim_{N \rightarrow +\infty}$ signifie une moyenne sur les états microscopiques A_l . Quand N devient très grand,

$$\frac{N(l)}{N} = P_l$$

D'où pour un nombre de systèmes N suffisamment grand,

$$A = \bar{A} \quad (4.21)$$

La détermination des observables macroscopiques est donc réalisée en considérant que l'ensemble des N configurations extraites de la trajectoire est équivalent à un grand nombre de configurations indépendantes. C'est le principe d'ergodicité.

Le principe de la dynamique moléculaire est de simuler l'évolution temporelle d'un ensemble de particules de telle sorte que lors de cette dynamique la moyenne temporelle d'une observable statistique, sur des temps suffisamment longs, soit égale à sa moyenne d'ensemble. C'est une dynamique ergodique : la dynamique du système permet l'échantillonnage de l'espace des phases du système. On simule alors le mouvement réel des atomes sous la forme d'une trajectoire dans l'espace des phases.

Nous allons maintenant détailler les aspects numériques pour les ensembles micro-canonique, canonique et à température et pression constantes.

4.2.2 Ensembles

Ensemble micro-canonique

On considère un système isolé de N particules classiques de masse m contenues dans une boîte de dimension L_x, L_y, L_z et de volume V . Cet ensemble est aussi appelé NVE car l'évolution du système se fait à nombre de particules N , volume V et énergie E constants. L'hamiltonien de ce système H_{NVE} est conservé. Il est composé de deux termes.

$$H_{NVE} = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i} + U(\mathbf{r}_i) \quad (4.22)$$

Le premier est le terme d'énergie cinétique et le second l'énergie potentielle. \mathbf{p}_i est la quantité de mouvement de la particule i . La dynamique moléculaire repose sur l'intégration numérique de la 2^{ème} loi de Newton

$$m_i \mathbf{a}_i = \mathbf{F}_i \quad (4.23)$$

\mathbf{F}_i est la force totale agissant sur la particule i , m_i sa masse et \mathbf{a}_i son accélération. La force agissant sur la particule i est la négative du gradient de l'énergie potentielle. Il n'est pas possible de résoudre analytiquement cette équation pour un ensemble de N particules. Il faut donc utiliser une méthode numérique pour intégrer les équations du mouvement.

Les équations différentielles régissant le mouvement des particules sont discrétisées. Cela amène à définir un pas de temps t . t doit être suffisamment petit pour que les forces agissant sur les particules puissent être considérées comme constantes dans cet intervalle de temps.

Ces équations sont résolues numériquement de façon itérative. A chaque itération, on calcule les forces agissant sur les particules et l'on en déduit les nouvelles positions et vitesses, ce qui *in* ne génère la trajectoire.

Algorithme de Verlet L'algorithme le plus communément utilisé pour intégrer les équations du mouvement est l'algorithme de Verlet [17],[18]. Il permet de conserver le volume de l'espace des phases. Cette condition est nécessaire pour que la dynamique initiée par l'algorithme remplisse la condition d'ergodicité. De plus, l'algorithme doit retranscrire certaines propriétés importantes de l'équation de Newton comme la conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement totale et la réversibilité du temps.

Pour intégrer les équations de mouvement, on réalise un développement en série de Taylor de la position de la particule i au temps $t + t$ par rapport à la position au temps t .

$$\mathbf{r}_i(t + t) = \mathbf{r}_i(t) + \frac{d\mathbf{r}_i(t)}{dt} t + \frac{d^2\mathbf{r}_i(t)}{dt^2} \frac{t^2}{2} + \frac{d^3\mathbf{r}_i(t)}{dt^3} \frac{t^3}{6} + o(t^4) \quad (4.24)$$

Une expansion de Taylor peut être aussi réalisée entre t et $t - t$:

$$\mathbf{r}_i(t - t) = \mathbf{r}_i(t) - \frac{d\mathbf{r}_i(t)}{dt} t + \frac{d^2\mathbf{r}_i(t)}{dt^2} \frac{t^2}{2} - \frac{d^3\mathbf{r}_i(t)}{dt^3} \frac{t^3}{6} + o(t^4) \quad (4.25)$$

En sommant ces deux équations, on obtient l'algorithme de Verlet :

$$\mathbf{r}_i(t + t) = 2\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(t - t) + \frac{d^2\mathbf{r}_i(t)}{dt^2} t^2 + o(t^4) \quad (4.26)$$

En soustrayant ces deux équations on obtient la vitesse de chaque particule au temps t :

$$\mathbf{v}_i = \frac{\mathbf{r}_i(t + \Delta t) - \mathbf{r}_i(t - \Delta t)}{2 \Delta t} + o(\Delta t^2) \quad (4.27)$$

Les vitesses obtenues dans cette expression requièrent la connaissance des positions à $t + \Delta t$ et $t - \Delta t$ (pour le calcul des positions il faut avoir des conditions initiales à deux pas de temps successifs). Elles ne sont pas obtenues avec la même précision $o(\Delta t^2)$ que les positions $o(\Delta t^4)$. Cependant cela ne pose pas de problèmes puisqu'elles ne participent pas à l'obtention des trajectoires des particules.

En tenant compte de l'équation 4.23, l'équation 4.26 devient :

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = 2\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(t - \Delta t) + \frac{\mathbf{F}_i}{m_i} \Delta t^2 + o(\Delta t^4) \quad (4.28)$$

La position de la particule i à l'instant $t + \Delta t$ est calculée à partir de sa position aux instants t et $t - \Delta t$ et des forces agissant sur elle à l'instant t .

Ensemble Canonique

Les simulations de dynamique moléculaire ont longtemps été limitées à l'ensemble micro-canonique. Pourtant il est difficile de contrôler précisément la température et la pression d'un système dans cet ensemble. Une comparaison des simulations aux expériences de laboratoire se révèle délicate : elles sont généralement menées à température et/ou à pression constante.

Dans l'ensemble canonique le système est en équilibre avec un thermostat à la température T . La température du système ainsi que le nombre de particules sont préalablement fixées, l'énergie est libre d'évoluer : on parle d'ensemble NVT.

Equation de Nosé-Hoover L'algorithme utilisé pour intégrer ces équations est celui proposé par Nosé [19],[20] et repris par Hoover [21]. Dans cette méthode on ajoute un degré de liberté supplémentaire noté ζ aux $3N$ degrés de liberté du système à N particules. On lui associe une masse fictive Q et une quantité de mouvement p_ζ . La variable ζ joue le rôle d'un thermostat qui maintient la température constante.

Cependant, Martyna et coll. [22] ont montré que la dynamique de Nosé-Hoover n'est pas ergodique pour les systèmes de basse dimensionnalité. La distribution de probabilité obtenue n'est alors pas la distribution canonique. Ces auteurs ont étendu la méthode à une chaîne de thermostats successifs. Ils ont introduit une suite de M degrés de liberté ζ_j , où $j = 1, \dots, M$ avec Q_j (où $j = 1, \dots, M$) masses pour les différents thermostats. Le premier thermostat (ζ_1) est en équilibre avec le système étudié tandis que chaque thermostat ζ_j est thermalisé par le thermostat ζ_{j+1} . Le système dynamique de dimensionnalité supérieure ainsi obtenu est en apparence ergodique. L'hamiltonien total conservé lors de la dynamique avec une chaîne de Nosé-Hoover est finalement :

$$H_{NVT}(\mathbf{p}_i, \mathbf{r}_i, p_\zeta, \zeta) = \sum_{i=1}^{3N} \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i} + U(\mathbf{r}_i) + \sum_{j=1}^M \frac{p_\zeta^2}{2Q_j} \quad (4.29)$$

$$+ 3Nk_B T + \sum_{j=2}^M k_B T \zeta_j$$

C'est cette technique que nous avons utilisé au cour de nos simulations en incluant deux thermostats en chaîne.

Ensemble à température et pression constante

La couplage du système avec un thermostat et un barostat permet de réaliser des simulations dans l'ensemble NPT. Le nombre de particule, la pression et la température sont fixés. Le volume de la boîte est alors autorisé à varier. Dans cette thèse nous avons utilisé un algorithme proposé par Martyna et coll. [23]. Il permet une déformation isostatique de la boîte de simulation (une pression extérieure constante est appliquée identiquement sur tous les cotés de la boîte).

L'hamiltonien conservé lors de cette dynamique est :

$$H_{N P_{ext} T} = \sum_{i=1}^{3N} \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i} + U(\mathbf{r}_i) + \sum_{j=1}^M \frac{p_j^2}{2Q_j} + (3N + 1)k_B T_{-1} + \sum_{j=2}^M k_B T_{-j} + P_{ext} V \quad (4.30)$$

Nous allons maintenant décrire les conditions limites périodiques qui sont utilisées afin de calculer les propriétés du matériaux et de s'affranchir des effets de bords.

4.2.3 Conditions limites périodiques

Dé nition

Les simulations sont réalisées sur des systèmes de taille finie : de quelques centaines à quelques milliers de particules (on parle de boîte de simulation). Pour une boîte cubique de 100 Å de côté , le rapport surface sur volume du système simulé est $\frac{10^{-12}\text{cm}^2}{10^{-18}\text{cm}^3}$ environ 10^6 fois plus élevé que celui du système réel (par exemple $\frac{1\text{cm}^2}{1\text{cm}^3} = 1\text{cm}^{-1}$). Les propriétés calculées seraient surtout dues à des propriétés de surface. Afin d'éviter les effets de bords et d'étudier les propriétés d'une phase condensée (liquide ou solide) il est nécessaire d'introduire des conditions limites périodiques.

La boîte de simulation est alors répliquée dans toutes les directions comme illustré sur la figure 4.2. Pour tout atome quittant la boîte de simulation par l'une des faces, un atome "image" est réintroduit par la face opposée. Un atome situé en $\mathbf{r}(x, y, z)$ possède des homologues dans les boîtes images en $\mathbf{r}(x \pm L_x, y \pm L_y, z \pm L_z)$ pour une boîte cubique de coté L. Les interactions prises en compte ne sont pas limitées aux seules particules de la boîte mais font intervenir des particules images.

Une particule image est prise en compte à la place de la particule située dans la boîte d'origine lorsqu'elle est la plus proche de la particule dont on calcule l'énergie potentielle ou la force. Les interactions entre deux particules sont calculées en prenant la distance la plus proche entre elles : c'est la convention de l'image minimum.

Il est crucial de bien choisir les couples de particules à prendre en compte dans le calcul des forces. On peut différencier deux types d'interactions : celles à courte et longue portées.

Rayon de coupure

Les particules interagissent entre elles via un potentiel d'interaction qui dépend de la position de tous les atomes $U(\mathbf{r}^i)$ et plus précisément des distances entre tous les atomes pris deux à

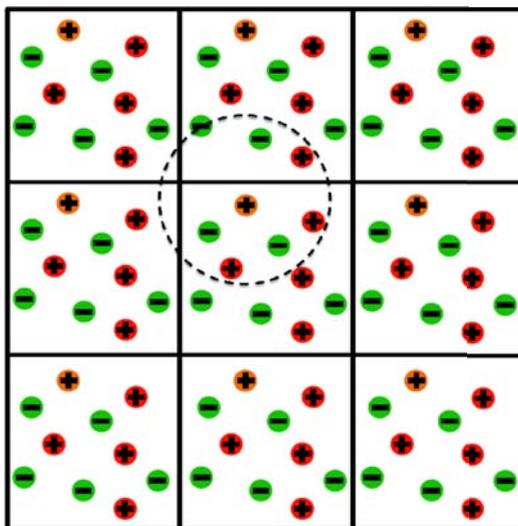


FIGURE 4.2 – Illustration du principe des conditions limites périodiques. La boîte centrale est répliquée dans les directions x , y et z . Image tirée de la référence [24].

deux : $\mathbf{r} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$. En dynamique moléculaire classique, le potentiel d'interaction est ainsi une fonction analytique simple. Les potentiels interatomiques décroissant plus vite que la fonction $f(r) = r^{-3}$ sont dits de courte portée. Pour ce type de potentiels on définit un rayon de coupure. Les interactions ne seront prises en compte que pour des ions séparés d'une distance inférieure à ce rayon.

Par exemple sur l'image 4.2 les ions inclus dans le cercle en pointillés interagissent avec l'ion orange. Ces conditions imposent que le rayon de coupure du potentiel soit inférieur à la moitié de la plus petite dimension de la cellule de simulation (dans le cas où la boîte n'est pas cubique). Il ne faut pas faire interagir une particule avec elle-même ou prendre en compte plusieurs fois les mêmes interactions.

Sommation d'Ewald

Toutes les autres interactions sont dites de longue portée et ne peuvent être tronquées de cette manière. Pour simuler correctement les propriétés de systèmes en phase condensée il est nécessaire de prendre en compte entièrement ce type d'interactions.

La technique la plus couramment utilisée pour traiter les interactions de longue portée est la sommation d'Ewald [26]. Dans ce formalisme le système simulé est infini et chaque particule interagit avec toutes les images périodiques des autres particules. Les potentiels d'interaction $\propto \frac{1}{r}$ présentent des convergences lentes dans l'espace réel. La technique de la sommation d'Ewald permet de réécrire le potentiel d'interaction en deux sommes. La première a lieu dans l'espace réel, elle inclut des interactions écrantées à courte distance. La seconde se déroule dans l'espace réciproque (espace des vecteurs d'onde) et contient les interactions à longue portée.

Ainsi pour un ensemble de charges z_i , le terme du potentiel dans l'espace réel est donnée par l'équation [27] :

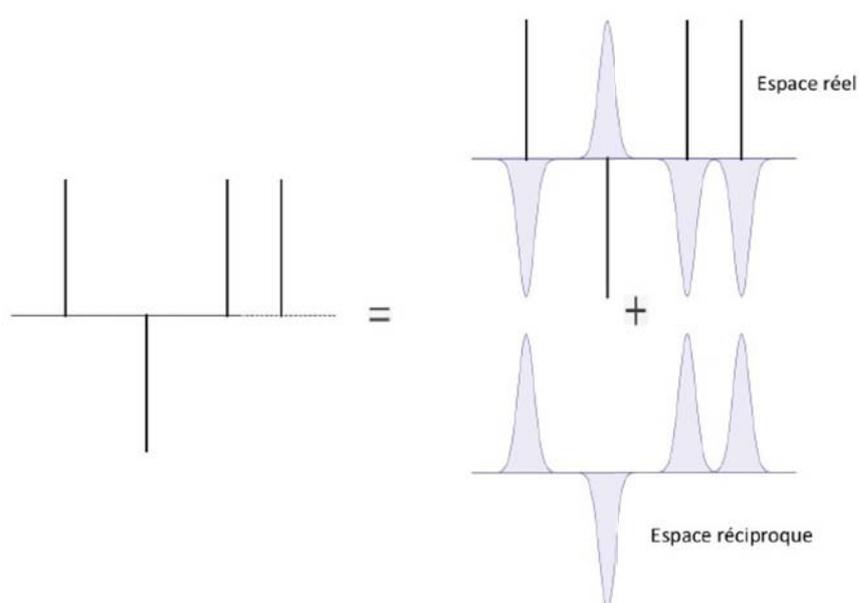


FIGURE 4.3 – Représentation schématique de la séparation des interactions de charge dans l'espace réel et l'espace réciproque. Image tirée de la référence [25].

$$U_{réel}^{chg-chg} = \sum_{i>j} z_i T_{ij}^{chg-chg} z_j \quad (4.31)$$

où $T_{ij}^{chg-chg} = \frac{\hat{1}}{r_{ij}}$ est le tenseur d'interaction charge-charge représenté dans sa version écrantée [27], [28] :

$$\frac{\hat{1}}{r_{ij}} = \frac{\text{erfc}(r_{ij})}{r_{ij}} \quad (4.32)$$

où $\text{erfc}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^+ \exp(-t^2) dt$ est la fonction d'erreur complémentaire, $\hat{1}$ est le paramètre d'écrantage qui détermine l'étendue de la charge écrantée.

Dans l'espace réel, l'écrantage est effectué en ajoutant une distribution gaussienne à la charge ponctuelle z_i de chacune des particules qui soit de charge opposée $-z_i$. Le potentiel électrostatique de cette nouvelle distribution de charge (charge ponctuelle + charge écran) décroît rapidement vers 0. Il est donc de courte portée et peut être calculé simplement dans l'espace réel. Mais nous devons calculer le potentiel dû aux charges ponctuelles uniquement. Il faut donc ajouter des charges diffuses de signes opposés à celles introduites au préalable afin d'obtenir un système électriquement équivalent au système de charges ponctuelles. L'interaction de ces nouvelles distributions sera traité dans l'espace réciproque. La figure 4.3 donne une représentation schématique de cette séparation.

Dans la deuxième somme, l'interaction de chaque particule avec elle même est aussi incluse. Il faut corriger ce défaut par un terme d'auto-énergie.

Les contributions à l'énergie dans l'espace réciproque sont calculées de la manière suivante :

$$U_{recip}^{chg-chg} = \frac{4}{V} \sum_{k>0} \frac{e^{-\frac{k^2}{4\alpha^2}}}{k^2} \left(\left[\sum_i z_i \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i) \right]^2 + \left[\sum_i z_i \sin(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i) \right]^2 \right) \quad (4.33)$$

$U_{recip}^{chg-chg}$ est la contribution à l'énergie due aux interactions de charges dans l'espace réciproque.

V est le volume de la boîte de simulation et les vecteurs \mathbf{k} sont définis comme : $\mathbf{k} = 2\pi \left(\frac{n_x}{L_x}, \frac{n_y}{L_y}, \frac{n_z}{L_z} \right)$ avec L_x, L_y, L_z les longueurs de la boîte de simulation.

$$U_{self}^{chg-chg} = - \sum_i z_i^2 \quad (4.34)$$

$U_{self}^{chg-chg}$ est le terme d'auto-énergie.

Pour simplifier le raisonnement nous n'avons parlé que de charges ponctuelles mais ce raisonnement peut être appliqué à des multipôles d'ordre supérieur [27]. Avant de clore ce chapitre sur les techniques de calcul nous allons présenter le processus d'obtention numérique d'un verre.

4.3 Processus de formation d'un verre

Traditionnellement un verre se prépare en portant à la fusion les produits de départ. Si le liquide ainsi obtenu est refroidit à une vitesse suffisamment grande pour éviter la cristallisation il passe alors dans un état métastable appelé liquide surfondu. La figure 4.4 représente l'évolution du volume spécifique du système en fonction de la température lors de la formation d'un verre.

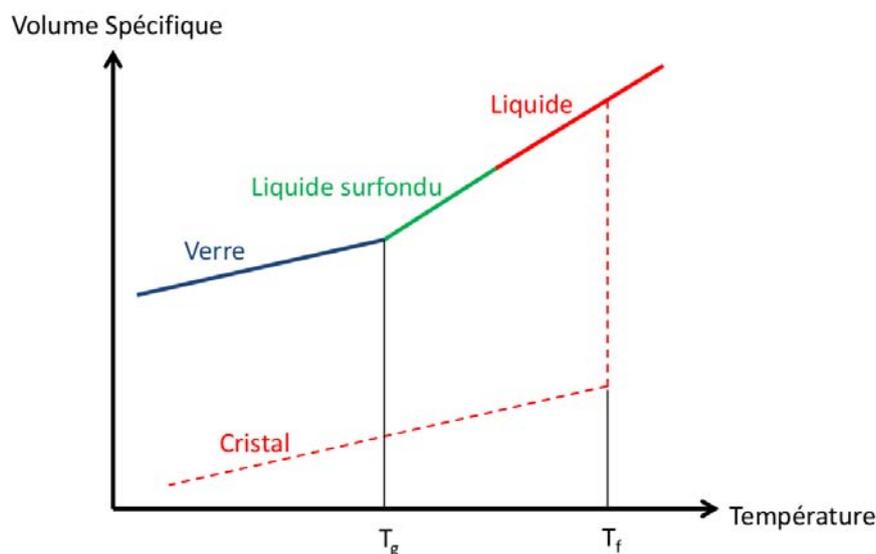


FIGURE 4.4 – Représentation du processus de formation d'un verre

Le liquide obtenu est représenté par le segment rouge. Au fur et à mesure que la température diminue le volume du système décroît graduellement jusqu'à ce que la température de fusion T_f soit atteinte. A cette température, deux phénomènes peuvent se produire. Le liquide peut cristalliser spontanément et on assiste alors à une diminution abrupte du volume spécifique, représenté par les pointillés rouges. C'est le phénomène thermodynamiquement favorable : l'état d'énergie minimale étant l'état cristallisé. La cristallisation, comme la fusion, correspondent à des discontinuités dans la structure et les propriétés des matériaux, se produisant à une température bien déterminée. La cristallisation a un coût énergétique. Dus aux fluctuations thermiques, différents germes de cristal, ou nucléants, apparaissent et se développent. En se développant ils provoquent des tensions de surface. Il faut que tous ces nucléants se rassemblent pour former la phase cristalline. Le coût énergétique est le coût nécessaire pour surpasser le coût de germination. Cependant si le refroidissement est assez rapide pour que le processus de cristallisation n'ait pas lieu avant T_f , le liquide présente alors un figeage progressif : il entre dans un état métastable appelé liquide surfondu et est représenté par le segment vert. La courbe de variation du volume se trouve dans la prolongation de celle du liquide. En diminuant encore la température on arrive à la température de transition vitreuse T_g . Le verre est représenté par le segment bleu sur la figure 4.4. Un verre est un solide non cristallin présentant le phénomène de transition vitreuse. On peut définir le phénomène de transition vitreuse comme une augmentation importante de la viscosité du liquide surfondu. La viscosité usuelle d'un système est alors proche de 10^{13} Poise. Le système quitte l'état métastable et devient hors d'équilibre. Au cours du refroidissement, les atomes deviennent de moins en moins mobiles jusqu'à une certaine température (T_g) où ils ne peuvent plus s'ordonner suffisamment rapidement pour s'adapter aux changements extérieurs. En dessous de T_g ces mouvements sont devenus si longs à accomplir du fait de l'augmentation de la viscosité que le temps d'équilibration du liquide devient supérieur au temps de l'expérience. Le liquide figé porte le nom de verre :

c'est un solide présentant un désordre structural proche de celui d'un liquide. La structure et les propriétés du solide final peuvent être modifiées de façon continue en jouant sur la vitesse de refroidissement. La transition vitreuse est ainsi définie pour une gamme de température.

Numériquement, le protocole visant à créer un verre tend à se rapprocher des protocoles expérimentaux. Mais comme il l'a déjà été mentionné dans le chapitre bibliographique les vitesses de trempe numériques sont beaucoup plus grandes que les vitesses de trempe expérimentales. Cela pose un réel problème dans le cas de B_2O_3 . Ces vitesses de trempe trop élevées rendent difficiles l'observation de transitions structurales liquide-verre du fait de l'apparition ou réorganisation des anneaux. Il est très délicat d'obtenir des échantillons vitreux contenant un fort pourcentage de bores en boroxols à partir de l'état liquide. Dans cette thèse les échantillons vitreux seront réalisés soit à partir d'une méthode de trempe classique soit à partir de configurations vitreuses riches en boroxols générées initialement dans la référence [29].

Nous venons de présenter les techniques de calculs utilisées dans cette thèse. Nous allons clore ce chapitre et ouvrir celui sur la méthode d'obtention des potentiels. L'inclusion des effets de polarisabilité en font des potentiels originaux et adaptés à l'étude des matériaux de cette thèse.

Bibliographie

- [1] M. Born and K. Huang. *Dynamical Theory of crystal lattices*. Oxford Press, London, 1954.
- [2] L.H Thomas. *Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc.*, 23 :542, 1927.
- [3] E. Fermi. *Rend. Accad. Naz. Lincei*, 6 :602, 1927.
- [4] P. Hohenberg and W. Kohn. *Phys. Rev.*, 136 :864, 1964.
- [5] W. Kohn and L.K. Sham. *Phys. Rev.*, 140 :1133, 1965.
- [6] D. Ceperley and M.H. Kalos. *Quantum Many-body problems*. Springer-Verlag, 1979.
- [7] C. Lee, D. Vanderbilt, K. Laasonen, R. Car, and M. Parinello. *Phys. Rev. B*, 47 :4863, 1993.
- [8] A.D. Becke. *Phys. Rev. A*, 38 :3068, 1988.
- [9] C. Lee, W. Yang, and R.G. Parr. *Phys. Rev. B*, 37 :785, 1988.
- [10] J.P. Perdew and Y. Wang. *Phys. Rev. B*, 34 :7406, 1986.
- [11] J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Singh, and C. Fiolhais. *Phys. Rev. B*, 46 :6671, 1992.
- [12] B. Hammer and M. Scheer. *Phys. Rev. Lett*, 74 :3971, 1995.
- [13] S. Grimme. *J. Comput. Chem.*, 25 :1463, 2004.
- [14] P.L Silvestrelli. *Phys. Rev. Lett.*, 100 :053002, 2008.
- [15] Christine Frayet. *Application de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité à la modélisation de la diffusion de l'ion oxygène dans des électrolytes solides modèles et des conducteurs mixtes*. PhD thesis, Université de Bordeaux 1, 2004.
- [16] N. Troullier and J.L. Martins. *Phys. Rev. B*, 43 :001993, 1991.
- [17] L. Verlet. *Phys. Rev.*, 159 :98, 1967.

- [18] M.P. Allen et D.J. Tildeslay. *Computer simulation of liquids*. Oxford Science Publications, 1989.
- [19] S. Nosé. *Mol. Phys.*, 52 :255, 1984.
- [20] S. Nosé. *J. Chem. Phys.*, 81 :511, 1984.
- [21] W. G. Hoover. *Phys. Rev. A*, 31 :1695, 1985.
- [22] G.J. Martyna, M.L. Klein, and M. Tuckerman. *J. Chem. Phys.*, 97 :2635, 1992.
- [23] G.J. Martyna, D.Tobias, and M.L. Klein. *J. Chem. Phys.*, 101 :4177, 1994.
- [24] Celine Merlet. *Modélisation de l'adsorption des ions dans les carbones nanoporeux*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie, 2013.
- [25] Sami Tazi. *Description moléculaire des ions aux interfaces argile-eau*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie, 2012.
- [26] P. Ewald. *Ann. Phys.*, 64 :253, 1921.
- [27] A. Aguado and P.A. Madden. *J. Chem. Phys.*, 119 :7471, 2003.
- [28] J. Stenhammar, M. Trulsson, and P. Linse. *J. Chem. Phys.*, 134 :224104, 2011.
- [29] A. Takada, C.R.A. Catlow, and G.D. Price. *Phys. Chem. Glasses*, 44 :147, 2003.

Chapitre 5

Obtention des potentiels

Sommaire

5.1 Principe	61
5.2 Calculs <i>ab-initio</i> de références	63
5.2.1 Calculs <i>ab-initio</i> des forces	63
5.2.2 Calculs <i>ab-initio</i> des dipôles	63
5.3 Description des potentiels classiques obtenus	64
5.3.1 Le Modèle des Ions Polarisables (PIM)	64
5.3.2 Le Modèle des Ions Asphériques (AIM)	68
5.4 Obtention des paramètres	69
5.4.1 Paramètres de polarisation	70
5.4.2 Paramètres de répulsion	70
5.4.3 Interaction de dispersion	70
5.4.4 Paramètres obtenus	71
5.4.5 Validation des paramètres	72
Bibliographie	73

5.1 Principe

Il existe de nombreuses méthodes d'obtention de potentiels et il serait difficile de toutes les référencer ici. Dans cette thèse nous avons utilisé la méthode développée par Madden et coll [1]. Elle a été testé avec succès sur les oxydes, en particulier à l'état solide [2]. Elle est basée sur l'utilisation de calculs *ab-initio* comme seule référence. Aucune information expérimentale n'est utilisée dans la paramétrisation, sinon dans la validation. Nos potentiels sont paramétrés de manière à ce qu'ils reproduisent au mieux les valeurs des forces et des dipôles obtenus par calculs *ab-initio*.

Parmi les autres méthodes nous pouvons citer en exemple 2 approches d'ajustement de potentiels à partir de données *ab-initio* [3] et [4]. Les auteurs de [3] génèrent des potentiels polarisables en ajustant les valeurs des forces, des composantes du tenseur de contraintes et des énergies potentielles classiques sur les valeurs *ab-initio* correspondantes. Cette méthode d'ajustement donne de très bons résultats [5]. Cependant il a été montré que les potentiels issus de cette méthode sont

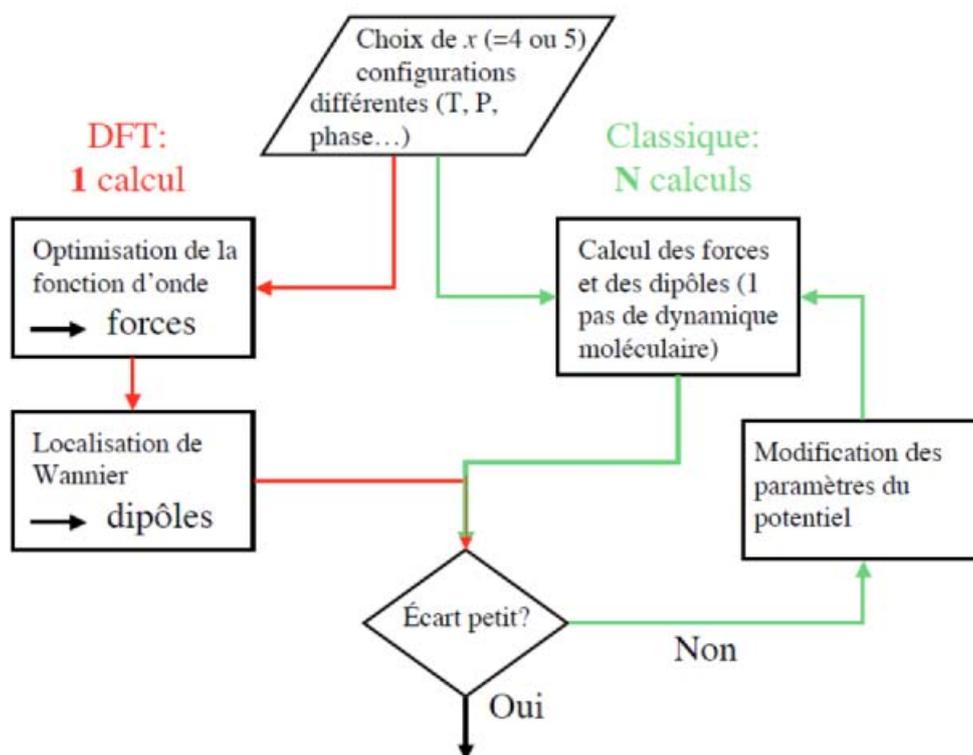


FIGURE 5.1 – Schéma général de la méthode d'obtention des potentiels tiré de la référence [7].

assez peu transférables à d'autres compositions que celles choisies lors de la paramétrisation [5]. La deuxième méthode évoquée [4] ne fait pas intervenir d'ajustement de forces ("force-matching") mais a la particularité d'avoir un critère de minimisation d'erreur entre les fonctions de corrélation de paires classique et *ab-initio*. Il résulte de cette procédure des potentiels donnant des résultats dans la silice proches du potentiel BKS [6]. Les potentiels obtenus par cette méthode parviennent à reproduire les données expérimentales sans interactions de polarisation.

Nous allons maintenant présenter la méthode que nous avons utilisé dans cette thèse. La procédure générale est représentée sur le schéma 5.1. La partie représentée par les flèches rouges constitue la première étape. Tout d'abord on commence par effectuer des calculs *ab-initio* sur le système étudié. Chacun de ces calculs met en jeu des conditions thermodynamiques différentes : température, pression, composition, état physique du système. Cela permet de récolter des informations propres au système en général et non dans un état physique donné et donc d'obtenir des potentiels transférables. Les données recherchées sont les forces s'appliquant sur chaque ion et leur dipôles induits (voire parfois leurs quadrupoles).

Après avoir récupéré toutes ces informations, il faut ajuster le potentiel aux données *ab-initio*. Il faut faire varier les paramètres de ce potentiel de manière à ce que les valeurs des forces et

des dipôles sur chaque ion soient les plus proches de celles obtenues par calcul *ab-initio*. Cette étape nécessite de nombreuses itérations car des potentiels plus ou moins complexes (présentant une partie dipolaire voire déformable) peuvent être générés. Cette partie est représentée sur le schéma 5.1 par les flèches vertes. Il faut trouver les bons paramètres qui minimisent l'erreur commise par les calculs classiques par rapport aux calculs *ab-initio*. Si cette erreur est minimale, alors le potentiel d'interaction est considéré comme suffisamment précis sous réserve d'une comparaison avec des données expérimentales. Cette comparaison est nécessaire pour valider la qualité du potentiel.

5.2 Calculs *ab-initio* de références

Le potentiel classique doit reproduire au mieux les forces et les dipôles calculées *ab-initio*. Nous allons maintenant expliquer comment les forces et les dipôles sont calculés dans les simulations *ab-initio*.

5.2.1 Calculs *ab-initio* des forces

Nous savons qu'il faut résoudre l'équation de Schrödinger électronique pour un jeu de coordonnées nucléaires fixes. La fonction d'onde électronique est optimisée à l'aide des équations de Kohn-Sham. La densité électronique ainsi que l'énergie associée sont obtenues en calculant $\min_{\mathbf{R}^N} [E^{KS}(\mathbf{R}^N)]$. Après avoir résolu l'équation de Schrödinger électronique, il est possible de calculer les forces \mathbf{F} s'appliquant sur les noyaux grâce au théorème d'Hellmann-Feynman[8] :

$$\mathbf{F}_I = -\frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_I} [E^{KS}(\mathbf{R}^N)] \quad (5.1)$$

5.2.2 Calculs *ab-initio* des dipôles

Nos calculs ont été réalisés à l'aide du code Car-Parinello Molecular Dynamics (CPMD). La densité électronique est obtenue en résolvant les équations de Kohn-Sham. Cependant la nature délocalisée des orbitales de Kohn-Sham rend l'extraction des propriétés électroniques atomiques difficiles. L'utilisation du concept MLWF des Fonctions de Wannier Localisées au Maximum [9] fournit un cadre plus commode pour analyser les propriétés électroniques et moléculaires en phase condensée. Elles fournissent une image de la distribution électronique autour des atomes impliqués dans des liaisons chimiques ou des ions polarisés par le champ électrique dû à leur environnement, plus facilement interprétable pour un chimiste. Notre but est d'avoir des orbitales localisées autour de chaque ion afin de calculer les moments multipolaires associés. Ces fonctions Φ_i sont définies comme des transformations unitaires des vecteurs propres de Kohn-Sham :

$$\Phi_i = \sum_{j=1}^N U_{ij} \psi_j \quad (5.2)$$

où la somme parcourt l'ensemble des états de Kohn-Sham ψ_j occupés. La matrice unitaire U est déterminée par minimisation itérative de la somme des étalements des fonctions de Wannier Ω :

$$\Omega = - \sum_i \frac{1}{(2 \)^2} \log s_i \quad (5.3)$$

$$s_i = \Phi_i e^{-i(2 \ L)r_{i,\alpha}} \Phi_i \quad (5.4)$$

où α désigne les coordonnées d'espace : x, y, z . Les orbitales de Wannier sont aussi définies par la position de leur centre $r_{i \ \alpha}$:

$$r_{i \ \alpha} = - \frac{L}{2} (\ln s_i \) \quad (5.5)$$

Le calcul des moments dipolaires d'un ion peut être obtenu à partir des centres et des orbitales de Wannier situés à proximité de ces ions [10],[11], [12], [13]. Le moment dipolaire est obtenu par l'expression

$$\mu^I = -2 \sum_{n \ I} \mathbf{r}_n \quad (5.6)$$

La somme s'effectue sur les orbitales de Wannier à proximité du noyau I . r_n est la position du n -ième centre de Wannier. Chaque orbitale MLWF est occupée par deux électrons et porte donc une charge formelle égale à -2 .

Nous venons de présenter le calcul *ab-initio* des forces et des dipôles, nous allons maintenant détailler les composantes des potentiels avant de décrire comment les paramètres d'ajustement ont été obtenus.

5.3 Description des potentiels classiques obtenus

5.3.1 Le Modèle des Ions Polarisables (PIM)

Forme du potentiel

Dans nos travaux, le potentiel d'interaction V_{tot} peut être décomposé en 4 termes :

$$V_{tot} = V_{charge} + V_{disp} + V_{rep} + V_{pol} \quad (5.7)$$

Le premier terme décrit les interactions de charge, les suivants les interaction de dispersion, de répulsion et de polarisation. Les 3 premiers termes du potentiel peuvent être définis comme des potentiels de paires. Leur forme analytique ne dépend que des distances entre les atomes pris 2 par 2. Nous les décrirons plus précisément dans la suite du chapitre. Les termes de répulsion et de polarisation sont décrits à l'aide des propriétés ioniques comme le rayon ionique pour l'interaction de répulsion et les multipôles pour la polarisation. De la même manière que la densité électronique des ions s'adapte à leur environnement qui agit comme un champ extérieur, les quantités ioniques (rayons ioniques et multipôles) peuvent évoluer de manière à minimiser l'énergie totale du système. L'environnement répondant à son tour à ces degrés de liberté supplémentaires (rayons ioniques et multipôles), cela donne naissance aux effets à plusieurs corps dans l'énergie potentielle du système. Parmi ces interactions à plusieurs corps on différencie les effets de polarisation, rassemblés dans le terme V_{pol} , et les effets dû aux déformations asphériques. Nous parlerons de ces derniers effets dans le paragraphe suivant. Ici nous mentionnons les effets de polarisation.

Traitement de la polarisation

Un ensemble de potentiels polarisables pour les matériaux ioniques basé sur le Shell-model[14] a été proposé par Sangster et Dixon [15]. Mais ces potentiels souffraient d'un problème d'instabilité numérique appelé catastrophe de polarisation. Cette erreur provient de la difficulté à reproduire les interactions de polarisation à courte portée. Sous l'action d'un champ électrique homogène et à des distances interatomiques raisonnables, les réponses atomiques et *in fine* les dipôles induits sont bien reproduits. Cependant lorsque cette distance diminue les valeurs des dipôles induits sont surestimés et même, tendent à diverger à cause de la polarisation mutuelle des sites atomiques. Ce problème est d'autant plus récurrent dès lors qu'on travaille dans des conditions de hautes températures et de hautes pressions. Il n'est d'ailleurs pas toujours possible de l'éviter. L'implémentation de la polarisation dans les simulations de dynamique moléculaire est le plus souvent réalisée avec le modèle du dipôle ponctuel [16] [17]. Ce modèle permet d'obtenir des polarisabilités atomiques réalistes en évitant le problème de la catastrophe de polarisation. Nous allons détailler l'inclusion et l'atténuation des interactions électrostatiques dans ce modèle. Elle repose sur les tenseurs d'interaction multipolaires.

Le modèle du dipôle ponctuel Dans cette famille de modèles on attribue à chacune des molécules un (ou plusieurs) dipôle induit $\boldsymbol{\mu}_i$ ainsi qu'une charge partielle. Les charges partielles des atomes restent fixes durant toute la simulation, les dipôles sont induits à partir des sites polarisables et leurs valeurs fluctuent en fonction du temps en accord avec les variations du champ électrique. On considère ici l'énergie de polarisation d'une particule polarisable i : u_i^{pol} . Elle peut être décomposée en deux contributions : l'interaction avec le champ électrique extérieur et un terme de polarisation (énergie nécessaire pour déformer un nuage électronique et créer un dipôle).

$$u_i^{pol} = \underbrace{-\boldsymbol{\mu}_i \cdot \mathbf{E}_i^q - \boldsymbol{\mu}_i \cdot \mathbf{E}_i}_{\text{champ électrique extérieur}} + \underbrace{\frac{1}{2} \boldsymbol{\mu}_i \cdot \boldsymbol{\alpha}_i^{-1} \cdot \boldsymbol{\mu}_i}_{\text{terme de polarisation}} \quad (5.8)$$

où \mathbf{E}_i^q est la contribution du champ local provenant des charges permanentes et \mathbf{E}_i celle due au champ électrique créé par les dipôles induits.

$$\mathbf{E}_i^q \propto \sum_i \frac{q_i}{\mathbf{r}_i^2} \quad (5.9)$$

où q_i est la charge locale d'une particule i et \mathbf{r}_i désigne la position de cette particule.

$$\mathbf{E}_i = \sum_{j=i} (T_{ij}^{dip-dip}) \cdot \boldsymbol{\mu}_j \quad (5.10)$$

où $T_{ij}^{dip-dip}$ est le tenseur d'interaction dipole-dipole. Il fait partie des tenseurs d'interaction multipolaire définis selon les équations suivantes[18] :

$$T_{ij}^{chg-chg} = \frac{1}{r_{ij}} \quad (5.11)$$

$$(T_{ij}^{chg-dip}) = T_{ij}^{dip-chg} = -\frac{\mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{e}}{r_{ij}^3} \quad (5.12)$$

$$(T_{ij}^{dip-dip}) = T_{ij}^{chg-chg} = \frac{1}{r_{ij}^5} [3(\mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{e})(\mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{e}) - r_{ij}^2] \quad (5.13)$$

où \mathbf{e} sont les vecteurs unitaires dans le repère.

$\boldsymbol{\mu}_i$ et α_i sont respectivement le moment dipolaire induit et la polarisabilité du site i . On peut alors écrire l'énergie de polarisation totale du système en sommant les différentes énergies de polarisation de chaque particule i sur les N sites polarisables.

$$U_{pol} = \sum_i^N u_i^{pol} = - \sum_i^N \boldsymbol{\mu}_i \cdot \mathbf{E}_i^q - \sum_i^N \boldsymbol{\mu}_i \cdot \mathbf{E}_i + \frac{1}{2} \sum_i^N \alpha_i \mathbf{E}_i^2 \quad (5.14)$$

$$U_{pol} = - \sum_{i=1}^N \boldsymbol{\mu}_i \cdot \mathbf{E}_i^q - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1, j \neq i}^N \boldsymbol{\mu}_i \cdot (T_{ij}^{dip-dip}) \boldsymbol{\mu}_j + \sum_{i=j}^N \frac{\alpha_i}{2} \mathbf{E}_i^2 \quad (5.15)$$

Le premier terme représente l'interaction charge-dipôle et le second l'interaction dipôle-dipôle. Le dernier terme correspond à l'énergie associée à la création du moment dipolaire. Pour obtenir les valeurs des moments dipolaires, il faut résoudre de manière auto-cohérente l'équation :

$$\boldsymbol{\mu}_i = \alpha_i \left[\mathbf{E}_i^q + \sum_{j \neq i} (T_{ij}^{dip-dip}) \boldsymbol{\mu}_j \right] \quad (5.16)$$

Cela est réalisé numériquement en minimisant l'énergie de polarisation : $\boldsymbol{\mu}_i U_{pol}$.

Amortissement de la polarisation L'amortissement des interactions électrostatiques fut introduit pour la première fois par Thole en 1981 [19]. Il proposa une résolution du problème de la catastrophe de polarisation en considérant que l'approximation des charges ponctuelles n'était plus valable à courte distance.

Dans la décennie suivante des méthodes plus sophistiquées dans le traitement des interactions à courtes portées furent utilisées dans le cas des matériaux ioniques [20] et la silice [3]. La correction à courte portée est effectuée à l'aide des fonctions de Tang-Toennies [21] :

$$g_D^{ij}(r^{ij}) = 1 - c_D^{ij} e^{-b_D^{ij} r^{ij}} \sum_{k=0}^4 \frac{(b_D^{ij} r^{ij})^k}{k!} \quad (5.17)$$

$$g_Q^{ij}(r^{ij}) = 1 - c_Q^{ij} e^{-b_Q^{ij} r^{ij}} \sum_{k=0}^6 \frac{(b_Q^{ij} r^{ij})^k}{k!} \quad (5.18)$$

Les paramètres b_D et b_Q correspondent aux distances à partir desquelles le recouvrement des densités électroniques des cations et des anions commencent à affecter les multipôles induits. Ils sont pris égaux pour les cations et les anions. Les paramètres c_D et c_Q mesurent la force de la réponse d'un ion à ces effets et diffère donc d'un ion à l'autre. Par exemple c_D reflète l'amplitude de l'amortissement d'un ion j dû à la présence d'un ion i . La correction de courte portée due aux interactions anion-anion ou cation-cation est négligée. Nous allons maintenant donner l'expression du terme potentiel de polarisation V_{pol} utilisé dans nos simulations.

Terme de polarisation

Le modèle des ions polarisables (PIM de l'anglais Polarizable Ion Model) a déjà fait ses preuves pour la description des oxydes [2][22]. Ce modèle considère chacun des atomes du système comme une charge ponctuelle polarisable dont les interactions électroniques à plusieurs corps sont prises en compte via le potentiel d'interaction. Le potentiel de polarisation prend la forme du dipôle ponctuel :

$$V_{pol} = \sum_{i,j} \left[(q^i \mu_j g_D^{ij}(r^{ij}) - q^j \mu_i g_D^{ij}(r^{ij})) (T_{ij}^{chg-dip}) - \mu_i \mu_j (T_{ij}^{dip-dip}) \right] + \sum_i \frac{1}{2} \alpha_i^2 \quad (5.19)$$

où α_i est la polarisabilité de l'ion i et μ_i son dipôle induit. Le premier terme désigne l'interaction charge-dipôle et le second l'interaction dipôle-dipôle définis précédemment dans les équations 5.12 et 5.13. Le dernier terme représente le coût énergétique nécessaire au déplacement du nuage électronique. On néglige la polarisabilité du cation (dans ce travail l'atome de bore), la variable désigne donc la polarisabilité de l'anion oxyde.

Les effets de courte portée des dipôles induits sont pris en compte au travers la fonction g_D^{ij} , fonction de Tang-Toennies définie à l'équation 5.17. Ils sont dus à la compression des ions en phase condensée.

Les dipôles induits sont calculés par minimisation du potentiel de polarisation par rapport aux dipôles induits :

$$\left(\frac{V_{pol}}{\mu_i} \right) = 0 \quad (5.20)$$

La procédure de minimisation est possible à l'aide de la méthode des gradients conjugués. Elle permet de déterminer l'ensemble des multipôles μ_i pour $i \in [1, N]$ minimisant l'énergie de polarisation à chaque pas de temps. Les multipôles sont ainsi traités comme des degrés de liberté supplémentaires associés à chaque ion. Ici le potentiel contient 3 degrés de liberté par ion, associés aux dipôles induits μ_x, μ_y, μ_z .

Nous allons maintenant décrire les autres termes présents dans notre potentiel.

Interaction de charge

Le potentiel de charge correspond à l'énergie électrostatique entre deux charges formelles (potentiel de Coulomb) :

$$V_{charge} = \sum_{i < j} \frac{q^i q^j}{r^{ij}} \quad (5.21)$$

Dans notre modèle, les seuls paramètres entrant en jeu dans cette expression sont les charges. Elles sont choisies égales à l'état d'oxydation de l'ion considéré et considérées comme fixes durant toute la simulation.

Interaction de dispersion

L'interaction de dispersion est due aux fluctuations des nuages électroniques qui créent des multipôles instantanés au sein de chaque système. Chaque multipôle instantané induit un multipôle instantané dans les autres molécules et il en résulte un effet attractif. La composante de dispersion inclut des termes dipole-dipôle et dipôle-quadrupôle :

$$V_{disp} = - \sum_{i > j} [f_6^{ij}(r^{ij})C_6^{ij} (r^{ij})^6 + f_8^{ij}(r^{ij})C_8^{ij} (r^{ij})^8] \quad (5.22)$$

où C_6^{ij} est le coefficient de dispersion dipôle-dipôle et C_8^{ij} le coefficient dipôle-quadrupôle. Les fonctions f_n^{ij} sont des fonctions de Tang-Toennies[21] :

$$f_n^{ij}(r^{ij}) = 1 - e^{-b_n^{ij} r^{ij}} \sum_{k=0}^n \frac{(b_n^{ij} r^{ij})^k}{k!} \quad (5.23)$$

où b_n^{ij} est l'inverse de la longueur à partir de laquelle la correction est prise en compte. Les valeurs limites sont : $f_n^{ij}(0) = 0$ et $f_n^{ij}(\infty) = 1$. Elles permettent une correction de courte portée aux interaction de dispersion. En effet, l'interaction de dispersion est une interaction de longue portée, elle nécessite une fonction d'amortissement pour corriger son expression analytique à courte portée.

Interaction de répulsion

L'interaction de répulsion est une interaction de courte portée, souvent donnée par l'expression :

$$V_{rep} = \sum_{i > j} A^{ij} e^{-B^{ij} r_{ij}} \quad (5.24)$$

Elle comporte deux paramètres, A^{ij} pour son intensité et B^{ij} proportionnel à l'inverse de sa portée.

5.3.2 Le Modèle des Ions Asphériques (AIM)

La forme de ce potentiel est la même que celle du modèle des ions polarisables. Elle contient les 4 mêmes termes. Cependant l'expression de la composante de répulsion est différente. Les 3 autres termes du potentiel (charge, dispersion et polarisation) ne changent pas.

Dans ce modèle asphérique, [23] la forme de l'anion est autorisée à évoluer en réponse à son environnement. C'est une façon de prendre en compte les interactions à plusieurs corps. La prise en compte des effets à plusieurs corps est assurée par des paramètres traités comme des degrés de liberté supplémentaires. La réponse de l'anion à son environnement est réalisée en modifiant la distance r^{ij} entre 2 ions i et j en une distance prenant en compte la déformation des nuages électroniques respectifs des deux ions :

$$\rho^{ij} = r^{ij} - (i - j) - S^{(1)}(i - j) - S^{(2)}(i + j) \quad (5.25)$$

Les variables caractérisant les changements dans la forme de l'anion sont :

r^i c'est un scalaire représentant la déviation de rayon de l'anion i par rapport à sa valeur par défaut

ρ^i représente un ensemble de 3 variables, pour chaque anion, décrivant les composantes cartésiennes de la distorsion dipolaire de la forme de l'anion

S^i représente un ensemble de 5 variables indépendantes décrivant les distorsions quadrupolaires
 $S^{(1)}$ et $S^{(2)}$ sont les tenseur d'interactions :

$$S^{(1)} = \frac{r^{ij}}{r^{ij}} \quad (5.26)$$

$$S^{(2)} = \frac{3r^{ij}r^{ij}}{r^{ij2}} - \quad (5.27)$$

et δ_{ij} est le symbole de Kronecker. Le terme de répulsion prend alors la forme de :

$$\begin{aligned} V_{rep} = & \sum_{i \in B, j \in O} [A^{+-} \exp(-a^{+-} \rho^{ij}) + B^{+-} \exp(-b^{+-} \rho^{ij})] \\ & + \sum_{i \in O, j \in O, i < j} A^{--} \exp(-a^{--} \rho^{ij}) + \sum_{i \in B, j \in B, i < j} A^{++} \exp(-a^{++} r^{ij}) \\ & + \sum_i D [\exp(-\frac{r^i}{\rho^i}) + \exp(-\frac{r^i}{\rho^i})] + [\exp(-\frac{r^i}{\rho^i}) - 1] + [\exp(-\frac{r^i}{\rho^i}) - 1] \end{aligned} \quad (5.28)$$

les termes anion-cation sont sommés sur B(bore) et O(oxygène) ; les termes cation-cation sur B-B et les termes anion-anion sur O-O. On a :

$$r^i = \frac{r^i}{xx} + \frac{r^i}{yy} + \frac{r^i}{zz} + 2(\frac{r^i}{xy} + \frac{r^i}{xz} + \frac{r^i}{yz}) \quad (5.29)$$

On notera que dans l'expression de V_{rep} , le terme cation-cation (B-B) utilise une distance r^{ij} parce que ce modèle n'autorise pas la déformation des cations. La dernière somme inclut les termes de "self-energie", ils représentent l'énergie nécessaire pour déformer la densité de charge de l'anion. A^{+-} , B^{+-} , A^{--} , A^{++} et D sont des constantes de force, représentant combien il est difficile de déformer un anion d'une façon sphérique, dipolaire ou quadrupolaire respectivement.

L'amplitude et l'orientation de la déformation sphérique, dipolaire et quadrupolaire sont déterminées par la minimisation de l'énergie de répulsion par rapport à ces variables. Elles dépendent de la position "instantanée" des ions environnant un anion i et par conséquent changent à chaque pas de la simulation.

Dans ce modèle $N_x, N_y, N_z, N_{xx}, N_{yy}, N_{zz}, N_{xy}, N_{xz}, N_{yz}$ sont traités comme des degrés de liberté additionnels. Les forces sont calculées à chaque pas de temps, grâce à une minimisation de l'énergie potentielle réalisée par la méthode du gradient conjugué. Nous pouvons maintenant donner les paramètres des potentiels.

5.4 Obtention des paramètres

La détermination des paramètres de ce potentiel s'effectue en deux étapes.

5.4.1 Paramètres de polarisation

Les paramètres correspondant à la partie polarisable (polarisabilité de l'anion et fonctions de Tang-Toennies correspondantes) du potentiel sont calculés en premier. Ceci est réalisé numériquement en ajustant trois paramètres α , b_D^{ij} et c_D^{ij} de manière à minimiser l'erreur réalisée par le champ de force classique sur les dipôles de chacun des atomes calculés par DFT, pour un certain nombre de configurations :

$$\chi^2(\alpha, b_D^{ij}, c_D^{ij}) = \frac{1}{N_{config}} \frac{1}{N_{atom}} \sum_{config} \sum_{atom} \frac{(F^{classique} - F^{DFT})^2}{F^{DFT}{}^2} \quad (5.30)$$

Ces paramètres donnent la description complète du potentiel de polarisation V_{pol} . Le calcul DFT des moments dipolaires se fait à partir des centres de Wannier comme expliqué précédemment.

Par la suite, les termes de répulsion sont ajustés à leur tour grâce à la comparaison des forces.

5.4.2 Paramètres de répulsion

Cette étape consiste à ajuster les paramètres du potentiel de répulsion V_{rep} . On va le faire en minimisant la fonction d'erreur des forces. Pour plus de clarté, la fonction d'erreur exemple est réalisée avec le potentiel de répulsion V_{rep} de PIM. La procédure de minimisation pour le V_{rep} d'AIM est similaire sauf que les paramètres sont plus nombreux.

$$\chi_F^2(A^{ij}, B^{ij}, \alpha, b_D^{ij}, c_D^{ij}) = \frac{1}{N_{config}} \frac{1}{N_{atom}} \sum_{config} \sum_{atom} \frac{(F^{classique} - F^{DFT})^2}{F^{DFT}{}^2} \quad (5.31)$$

L'ajustement des paramètres de répulsion se fait à dispersion nulle. En effet les paramètres de dispersion sont calculés indépendamment de la procédure de minimisation puisqu'il est délicat de traiter des phénomènes de dispersion par DFT. Il faut recourir à des corrections. Ainsi, on commence par minimiser χ_F^2 en maintenant α , b_D^{ij} , c_D^{ij} constants aux valeurs déterminées lors de la minimisation de χ^2 . Ensuite les paramètres du potentiel de répulsion sont réajustés dans le but d'affiner la correspondance entre les forces calculées par le potentiel classique et celles calculées par DFT. Cependant afin de garder une bonne description des dipôles, les deux fonctions d'erreur seront minimisées simultanément. Cela permet de minimiser les compensations d'erreur entre les paramètres de répulsion et de polarisation.

Si on réalise cette procédure pour une série de configurations données à partir de deux jeux de paramètres différents on obtiendra les mêmes paramètres finaux (et donc la même valeur de la fonction d'erreur). En revanche si les configurations sont différentes (si elles correspondent à des conditions physiques différentes) les paramètres finaux seront alors différents et la valeur de la fonction d'erreur aussi.

5.4.3 Interaction de dispersion

Dans nos simulation *ab-initio* nous n'avons pas utilisé de fonctionnelles corrigées de la dispersion. Cette contribution au potentiel a été ajoutée *a-posteriori* après la paramétrisation du potentiel classique sur les valeurs *ab-initio* des forces et des dipôles. Nous avons pris de la référence [22] les valeurs des coefficients de dispersion.

TABLE 5.1 – Paramètres du potentiel PIM.

A^{++}	6.47	a^{++}	1.015	A^{--}	2.66	a^{--}	4.64
A^{+-}	1.72	a^{+-}	2.40	b_D^{+-}	2.95	$b_D^{--} = b_D^{++}$	0.000
c_D^{+-}	2.89	$c_D^{--} = c_D^{++}$	0.000	C_6^{--}	25.4	$C_6^{+-} = C_8^{+-}$	0.0001
C_8^{--}	491.6	$C_6^{++} = C_8^{++}$	0.0001	$b_6^{--} = b_8^{--}$	1.000	$b_6^{+-} = b_8^{+-}$	1.5
$b_6^{++} = b_8^{++}$	2.1		6.34				

Toutes les valeurs sont en unités atomiques.

TABLE 5.2 – Paramètres du potentiel AIM.

A^{++}	62.630	a^{++}	3.9719	A^{--}	2.227	a^{--}	2.6105
A^{+-}	15,798	a^{+-}	1.5465	B^{+-}	34.636	b^{+-}	4.8366
b_D^{+-}	2.1152	$b_D^{--} = b_D^{++}$	2.6858	c_D^{+-}	1.2479	$c_D^{--} = c_D^{++}$	2.5455
C_6^{--}	25.4	$C_6^{+-} = C_8^{+-}$	0.001	C_8^{--}	491.6	$C_6^{++} = C_8^{++}$	0.000
$b_6^{--} = b_8^{--}$	2.000	$b_6^{+-} = b_8^{+-}$	2.000	$b_6^{++} = b_8^{++}$	2.000	D	0.6981
	1.6229		8.7393		1.8973		7.4572

Toutes les valeurs sont en unités atomiques.

Avant de passer à la partie de validation du potentiel nous pouvons résumer les différentes parties de la procédure d'obtention du potentiel :

1. Générer des configurations en phase condensée de départ
2. Réaliser des calculs DFT à partir de ces configurations initiales
 - (a) Déterminer les fonctions d'onde à l'état fondamental, ce qui donne accès aux forces *ab-initio*
 - (b) Déterminer les dipôles induits *ab-initio* à l'aide des fonctions de Wannier.
3. Minimisation de ϵ par rapport aux paramètres de la partie polarisable du potentiel
4. Minimisation de F par rapport aux paramètres de la partie de répulsion du potentiel
5. Déterminer les coefficients de dispersion.

5.4.4 Paramètres obtenus

Modèle des Ions Polarisables

L'ensemble des paramètres utilisés pour décrire V_{pol} et V_{rep} est répertorié dans le tableau 5.1

Modèle des Ions Asphériques

De la même manière l'ensemble des paramètres utilisés pour décrire V_{pol} et V_{rep} est répertorié dans le tableau 5.2.

5.4.5 Validation des paramètres

Une fois le potentiel d'interaction obtenu, il faut le tester en effectuant des simulations et en comparant les résultats de ces simulations à des données expérimentales quand cela est possible.

Les calculs *ab-initio* des configurations ayant servies à paramétrer PIM et AIM, ont été réalisés avec la fonctionnelle PBE, un pseudo-potential de Troullier-Martins avec un cutoff de 80 Rydberg. Le potentiel PIM a été le premier potentiel à être ajusté sur les données *ab-initio*. 3 configurations ont été utilisées pour le paramétrer. La première est celle du premier polymorphe connu de B_2O_3 : B_2O_3 -I de 60 atomes (36 O et 24 B). Les deux dernières sont des configurations vitreuses de 100 atomes (60 O et 40 B).

Le potentiel AIM a été ajusté en vue de corriger certains défauts de PIM sous haute pression comme il sera expliqué dans le chapitre 7. Il a été ajusté sur 4 configurations. On retrouve la configuration du cristal B_2O_3 -I (60 atomes), une des configuration vitreuse (100 atomes) et une configuration du deuxième polymorphe de B_2O_3 : B_2O_3 -II de 80 atomes (48 O et 32 B). La dernière est un borate alcalin contenant 10% de lithium de 146 atomes (84 O, 56 B et 6 Li). Ces deux dernières configurations contiennent des bores en coordinence 4. Nous pouvons quantifier l'accord entre les données *ab-initio* et classiques par les valeurs des erreurs relatives obtenues (entre les forces et les dipôles classiques et *ab-initio*) :

1. pour PIM

(a) $\sigma^2 = 0.031$

(b) $\frac{\sigma}{F} = 0.499$

2. pour AIM

(a) $\sigma^2 = 0.027$

(b) $\frac{\sigma}{F} = 0.263$

En pratique, un très bon ajustement est obtenu lorsque σ^2 et $\frac{\sigma}{F}$ atteignent des valeurs inférieures à 0.5. La comparaison avec les données *ab-initio* est meilleure avec le potentiel AIM.

Nous présentons ici un autre test simple de validité du potentiel : la transition entre les deux formes cristallines de B_2O_3 . La première forme cristalline, B_2O_3 -I, est constituée de bores en coordinence 3 tandis que la seconde, B_2O_3 -II, stable à plus haute pression, contient des unités BO_4 tétraédriques. L'évolution de l'énergie de ces cristaux en fonction de leur volume à 0 K est représentée figure 5.2 pour PIM et AIM. On peut extraire de ces courbes le volume à l'équilibre des cristaux. Il est donné par leur minima. Il est aussi possible d'extraire la pression de transition à l'équilibre entre les deux configurations. Elle est donnée par la pente de la tangente aux deux paraboles $E = f(V)$. On observe dans la partie a) de la figure 5.2 que le potentiel PIM ne permet pas d'accéder à une transition structurale stable entre les deux polymorphes cristallins. La parabole de B_2O_3 -II complète ne peut pas être reproduite. Cela représente le défaut principal du potentiel PIM : il ne reproduit pas le changement de coordinence des atomes de bore de 3 à 4. C'est pour cette raison que le potentiel AIM a été ajusté à l'aide d'une autre procédure. AIM retranscrit bien ce changement de coordinence. Il est possible de tracer une tangente entre les paraboles (courbe bleue) et d'extraire de sa pente la valeur de la pression à l'équilibre 1.7 GPa. Cette valeur est en meilleur accord avec la valeur de la pression déterminée expérimentalement (2 GPa [24]) que celle issue des résultats de calculs DFT (4.1 GPa [25]). Nous discuterons de la capacité d'AIM

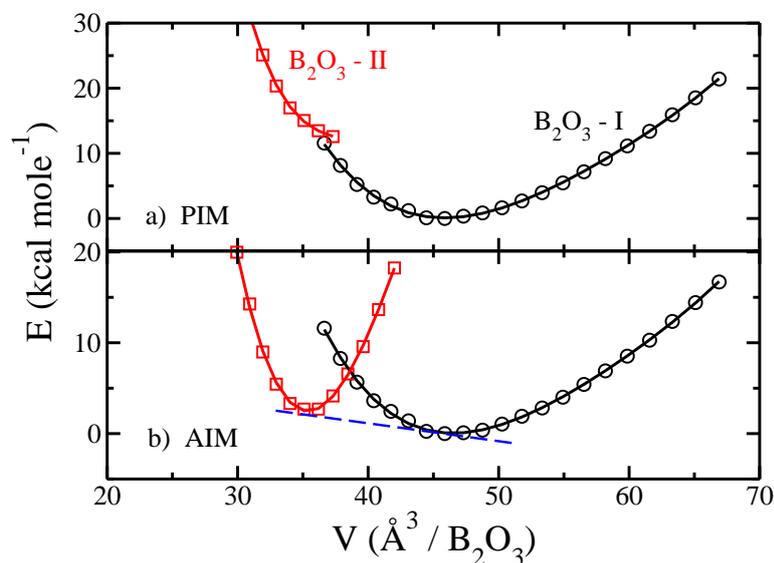


FIGURE 5.2 – Variation de l'énergie en fonction du volume des deux polymorphes cristallins connus de B₂O₃ : B₂O₃-I et B₂O₃-II à 0 K pour les potentiels PIM et AIM.

à reproduire le changement de coordinence sous l'effet de la pression dans le chapitre de résultats en phase vitreuse sous pression.

Dans les prochains chapitres nous allons présenter les résultats que nos potentiels ont permis d'obtenir et nous comparerons ces résultats à des données expérimentales et numériques.

Bibliographie

- [1] P.A Madden, R. Heaton, J. Aguado, and S. Jahn. *J. Mol. Struct. : THEOCHEM*, 771 :9, 2006.
- [2] D. Marrocchelli, M. Salanne, P.A Madden, C. Simon, and P. Turq. *Mol. Phys.*, 107 :443, 2009.
- [3] P. Tangney and S. Scandolo. *J. Chem. Phys.*, 117 :8898, 2002.
- [4] A. Carré, J. Horbach, S. Ispas, and W. Kob. *Europhys. Lett.*, 82 :17001, 2008.
- [5] D. Herzbach, K. Binder, and M.H. Muser. *J. Chem. Phys.*, 123 :124711, 2005.
- [6] B.W.H. Van Beest, G.J. Kramer, and R.A. Santen. *Phys. Rev. Lett.*, 64 :1955, 1990.
- [7] Mathieu Salanne. *Modélisation atomique de sels fondus uorés à haute température*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie, 2006.
- [8] J.I. Muster. *Am. J. Phys.*, 34 :267, 1966.
- [9] M. Marzari and D. Vanderbilt. *Phys. Rev. B*, 56 :12847, 1997.

- [10] R.D. King-Smith and D. Vanderbilt. *Phys. Rev. B*, 47 :1651, 1993.
- [11] D. Vanderbilt and R.D. King-Smith. *Phys. Rev. B*, 48 :4442, 1993.
- [12] L. Bernasconi, M. Wilson, and P.A. Madden. *Comp. Mater. Sci.*, 22 :94, 2001.
- [13] L. Bernasconi, P.A. Madden, and M. Wilson. *Phys. Chem. Comm.*, 5 :1, 2002.
- [14] J.B.G. Dick and A.W. Overhauser. *Phys. Rev.*, 112 :90, 1958.
- [15] M.J.L. Sangster and M. Dixon. *Adv. Phys.*, 25 :247, 1976.
- [16] L. Perera and M.L. Berkowitz. *J. Chem. Phys.*, 95 :1954, 1991.
- [17] L.X. Dang, J.E. Rice, J. Caldwell, and P.A. Kollman. *J. Am. Chem. Soc.*, 113 :2481, 1991.
- [18] A.J. Stone. *The theory in Intermolecular Forces*. Clarenton Press, Oxford, 1996.
- [19] B.T. Thole. *Chem. Phys.*, 59 :34, 1981.
- [20] A.J. Rowley, P. Hemmer, M. Wilson, and P.A. Madden. *J. Phys. Chem.*, 108 :10209, 1998.
- [21] K.T. Tang and J.P. Toennies. *J. Chem. Phys*, 80 :3726, 1984.
- [22] S. Jahn and P.A. Madden. *Phys. Eart. Planet. Inter.*, 162 :129, 2007.
- [23] M. Salanne, B. Rotenberg, S. Jahn, R.Vuilleumier, C. Simon, and P.A Madden. *Theor. Chem. Acc.*, 131 :1143, 2012.
- [24] F. Dachille and R. Roy. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 42 :78, 1959.
- [25] G. Ferlat, L. Cormier, F. Mauri, E. Balan, T. Charpentier, E. Anglada, and G. Calas. *Eur. J. Glass Sci. Technol. B*, 47 :441, 2006.

Chapitre 6

Etude de B_2O_3 sous conditions ambiantes

Sommaire

6.1 Formalisme de la diffraction	76
6.1.1 Définition	76
6.1.2 Equations maitresses	77
6.2 Structure	78
6.2.1 Facteurs de Structure	80
6.2.2 Fonctions de distribution radiales partielles	80
6.3 Influence de la polarisation	80
6.3.1 Energie de stabilisation	81
6.3.2 Influence de la polarisation et paramètre de polarisabilité	81
6.4 Conclusion	83
Bibliographie	83

Le but de cette thèse est d'obtenir un potentiel qui puisse reproduire les données expérimentales ou *ab-initio* connues dans les phases liquide, cristalline et vitreuse avec la même qualité. Ce potentiel doit donc être capable de retranscrire de nombreuses propriétés de B_2O_3 dans des gammes de pression et de températures différentes comme nous le verrons au cours des différents chapitres de résultats. Nous allons commencer cette partie de résultats par l'étude en phase vitreuse sous conditions ambiantes de température et de pression. Dans ce chapitre nous comparons deux modèles *ab-initio* contenant respectivement 22 et 75% d'anneaux boroxol à des données de diffraction de neutrons obtenus par Hannon et coll. [1]. Nous comparons également ces données aux simulations obtenues à l'aide de nos potentiels PIM et AIM. Avant de présenter nos résultats nous allons détailler les techniques expérimentales auxquelles nous nous comparons et les modèles numériques que nous utilisons.

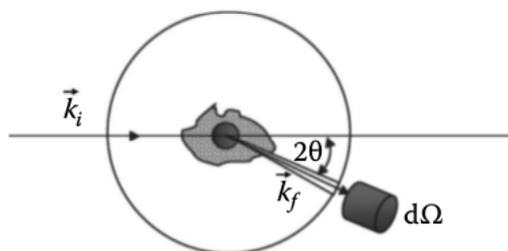


FIGURE 6.1 – Schéma de principe d'une expérience de diffraction tiré de la référence [2].

6.1 Formalisme de la diffraction

La diffraction de neutrons et de rayons-X sont des méthodes largement utilisées et complémentaires pour déterminer la structure des matériaux amorphes et en particulier des verres. Les rayons-X interagissent avec les cortèges électroniques tandis que les neutrons interagissent avec les noyaux. Elles permettent d'accéder à l'organisation de la matière, d'étudier la structure dans des conditions données de pression et/ou de température. Pour étudier les mécanismes d'une transformation structurale, il est nécessaire d'acquérir des données indiquant l'évolution de la structure d'un échantillon au cours de la transformation (mesures en temps réel) et au mieux de réaliser des mesures *in situ* en conditions réelles (au travers de la cellule de préparation).

6.1.1 Définition

L'objectif de cette section est de donner une rapide idée des grandeurs impliquées dans une expérience de diffraction. On appelle diffraction le phénomène d'interférence des ondes issues du rayonnement incident à la suite de leurs passages au travers de l'échantillon lors d'une expérience de diffusion. Dans une expérience de diffusion simple comme on le représente dans le schéma 6.1 on considère un rayonnement incident (neutrons, rayons-X) caractérisé par un vecteur d'onde \mathbf{k}_i qui arrive sur un échantillon. \mathbf{k}_f est le vecteur d'onde diffusée et l'angle entre les vecteurs \mathbf{k}_i et \mathbf{k}_f est égal à 2θ . Une certaine fraction de particules est diffusée et comptée grâce à un détecteur placé dans la direction de l'onde diffusée \mathbf{k}_f et d'angle solide $d\Omega$ comme on peut le voir sur le schéma 6.1.

On accède alors à la section efficace différentielle $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ définie comme étant égale au

$$\frac{\text{nombre de particules diffusées à travers } d\Omega}{\Phi d\Omega} \quad (6.1)$$

où Φ est le flux de particules incidentes par seconde et par unité de surface. L'information structurale issue d'une telle expérience est contenue dans la variation de l'intensité de diffusion. Elle est représentée par le vecteur de diffusion \mathbf{Q}

$$\mathbf{Q} = \mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i \quad (6.2)$$

Dans le cas d'expériences réalisées sur des échantillons globalement isotropes (solides polycristallins, liquides, verres) la diffusion dépend seulement de l'amplitude du vecteur de diffusion soit de la

quantité scalaire Q où $Q = \mathbf{Q}$. On s'intéresse ici à la diffusion élastique, ce qui signifie que les valeurs absolues des vecteurs d'onde incidente et diffusée sont identiques $\mathbf{k}_i = \mathbf{k}_f$. Pour une diffusion élastique Q dépend seulement de $k_i = \frac{2\pi}{\lambda}$ et de 2θ selon la relation de Bragg : $Q = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda}$, où λ est la longueur d'onde du rayonnement neutronique incident. On peut décomposer la section efficace différentielle $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ en deux contributions, une partie cohérente et une partie incohérente. Nous nous intéressons à la partie cohérente. Pour les neutrons, cette partie cohérente est proportionnelle à la longueur de diffusion moyenne d'un élément b calculée par une somme sur les isotopes (espèces chimiques) des abondances isotopiques c multipliée par les longueurs de diffusion neutroniques b .

$$b = \sum c b \quad (6.3)$$

Les longueurs de diffusion neutroniques ne dépendent pas de Q et ne sont pas des fonctions monotones du numéro atomique des atomes et changent en fonction des isotopes. Elles ne sont accessibles qu'expérimentalement.

Dans le cas des rayons-X, les photons interagissent avec les électrons excités de l'atome et les électrons sont alors redistribués dans tout l'espace. La section efficace différentielle est alors proportionnelle à un facteur de diffusion ou facteur de forme dépendant du vecteur d'onde : f_Q . Ce facteur de forme est indépendant des isotopes et augmente de façon monotone avec le numéro atomique.

$$f_Q = \sum c f(Q) \quad (6.4)$$

On extrait de cette partie cohérente, pour les neutrons et les rayons-X, une information sur la structure statique du verre qui est contenue dans le facteur de structure $S(Q)$ (quantité sans dimension).

6.1.2 Equations maitresses

Dans le cas de la diffraction de neutrons, le facteur de structure total mesuré s'écrit :

$$S_N(Q) = 1 + \frac{1}{b^2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n c_i c_j b_i b_j [S_{ij}(Q) - 1] \quad (6.5)$$

où c_i et b_i représentent les espèces chimiques, n le nombre d'espèces chimiques différentes ; c et b la fraction atomique et la longueur de diffusion de l'espèce chimique. b est la longueur de diffusion moyenne, $S_{ij}(Q)$ est un facteur de structure partiel écrit dans le formalisme de Faber-Ziman [3].

L'information correspondante dans l'espace réel est donnée par la fonction de distribution radiale totale $G_N(r)$ qui est obtenue en faisant une transformée de Fourier de $S_N(Q)$:

$$G_N(r) = 1 + \frac{1}{2^2 \rho r} \int_0^\infty [S_N(Q) - 1] M(Q) \sin(Qr) Q dQ \quad (6.6)$$

où r est la distance interatomique, ρ est la densité atomique moyenne (en \AA^{-3}) $M(Q)$ est une fonction modificatrice définie par $M(Q) = 1$ pour $Q \leq Q_{\max}$ et $M(Q) = 0$ pour $Q > Q_{\max}$.

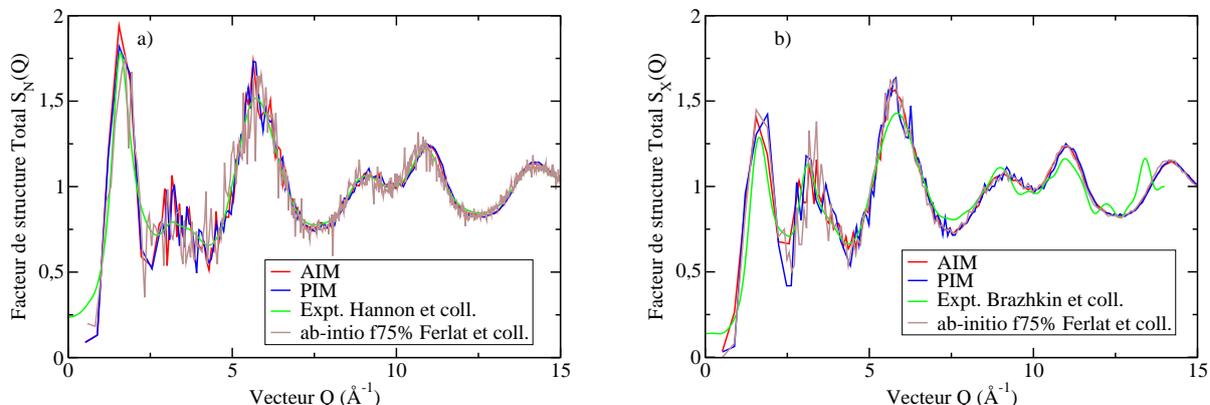


FIGURE 6.2 – Comparaison des facteurs de structure totaux entre les simulations obtenues avec nos potentiels, PIM et AIM, le modèle *ab-initio* [4] contenant 75% de boroxol et des données expérimentales de a) diffraction de neutrons [1] et b) diffraction des rayons-X [5].

Cette dernière est introduite car un diffractomètre ne peut mesurer que sur une gamme finie en Q jusqu'à une valeur maximale Q_{\max} . Les équations déterminant les facteurs de structure $S_X(Q)$ et les fonctions de distribution radiales totales $G_X(r)$ pour les rayons-X sont données par les équations (6.5) et (6.6) respectivement en remplaçant les longueurs de diffusion neutroniques b par des facteurs de forme $f(Q)$.

6.2 Structure

Nous avons réalisé des simulations de dynamique moléculaire avec nos deux potentiels PIM et AIM. Nous sommes parti d'une configuration vitreuse contenant 75% d'anneaux boroxol à la densité expérimentale 1.84 g.cm^{-3} pour les deux potentiels. Ce modèle avait déjà été utilisé dans la référence [4] et présenté dans la partie bibliographique il contient 320 atomes dont 192 O et 128 B. Nous avons réalisé une simulation NVT d'équilibration (1 ns pour AIM et 5 ns pour PIM) suivie d'une simulation NVT de production du même temps. Les données structurales sont issues de ces simulations de production. Les pressions de ces simulations de production sont égales à 0.2 GPa pour PIM et AIM. Pour les deux potentiels on obtient bien un pourcentage d'anneaux boroxol égal à 75% à température ambiante. Nous comparons nos données à un modèle *ab-initio* issu de la référence [4] contenant 75% de bores en anneaux boroxol et à des données expérimentales de diffraction de neutrons et de rayons-X. Les mesures de diffraction de neutrons ont été réalisées à température ambiante (300K) avec un diffractomètre D4. Les détails techniques de l'obtention des échantillons sont explicités dans [1]. Les expériences de diffraction des rayons-X ont été réalisées par Brazhkin et coll. [5].

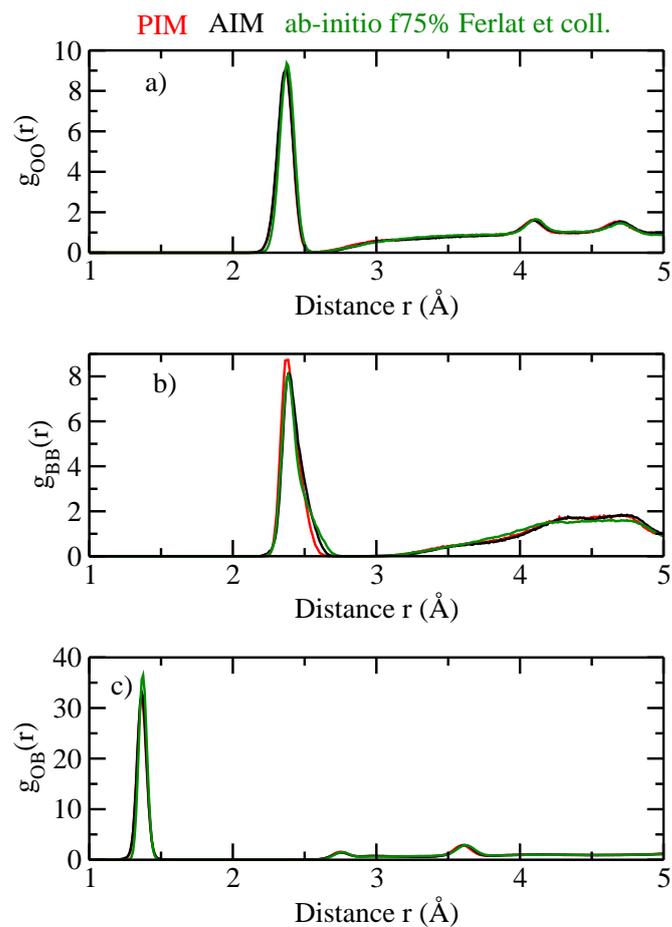


FIGURE 6.3 – Comparaison des fonctions de distribution radiales partielles entre les simulations obtenues avec nos potentiels, PIM et AIM, et le modèle *ab-initio* [4] contenant 75% de bores en boroxol pour a) $g_{OO}(r)$, b) $g_{BB}(r)$ et c) $g_{OB}(r)$.

6.2.1 Facteurs de Structure

Nous observons sur la partie a) de la figure 6.2 que les deux potentiels PIM et AIM reproduisent les données expérimentales de diffraction de neutrons [1] aussi bien que les données *ab-initio*.

6.2.2 Fonctions de distribution radiales partielles

Nous comparons ensuite dans la figure 6.3 les fonctions de distribution radiales partielles obtenues à l'aide de nos potentiels PIM et AIM et celles obtenues par calculs *ab-initio* [4]. Nos potentiels PIM et AIM reproduisent très bien les données *ab-initio* à pression et température ambiante. Pour pouvoir discriminer la qualité de nos potentiels à cette pression, nous avons effectué toute une série de tests dans le verre sous conditions ambiantes de température (300 K) et de pression (0 GPa) afin d'étudier l'influence de la polarisation sur nos potentiels.

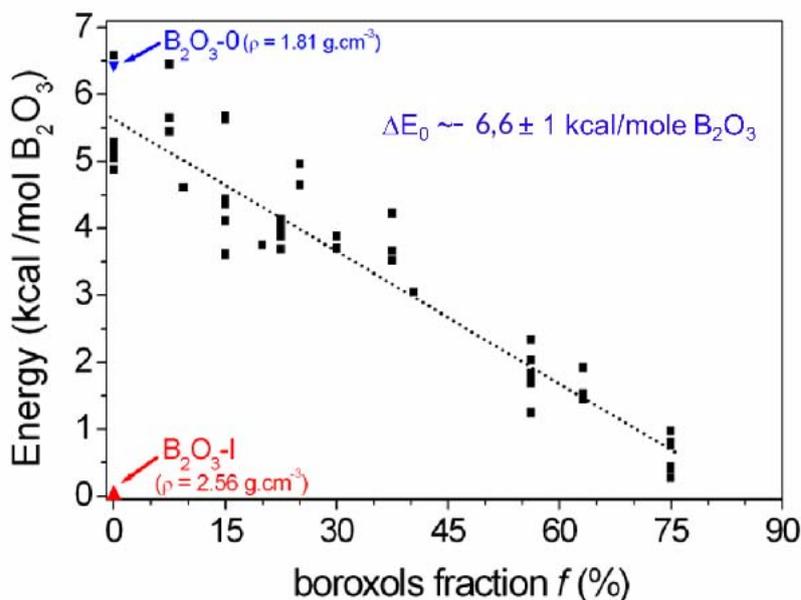


FIGURE 6.4 – Représentation de l'énergie des configurations amorphes contenant différents pourcentages d'anneaux boroxol obtenus par calculs *ab-initio* [4].

6.3 Influence de la polarisation

Nous avons étudié en premier la variation d'énergie du système en fonction des différents pourcentages de bores en boroxol inclus dans les configurations. Puis, nous avons fait varier le paramètre de polarisabilité de nos potentiels et observé les conséquences de cette modification sur l'énergie et la structure de B_2O_3 .

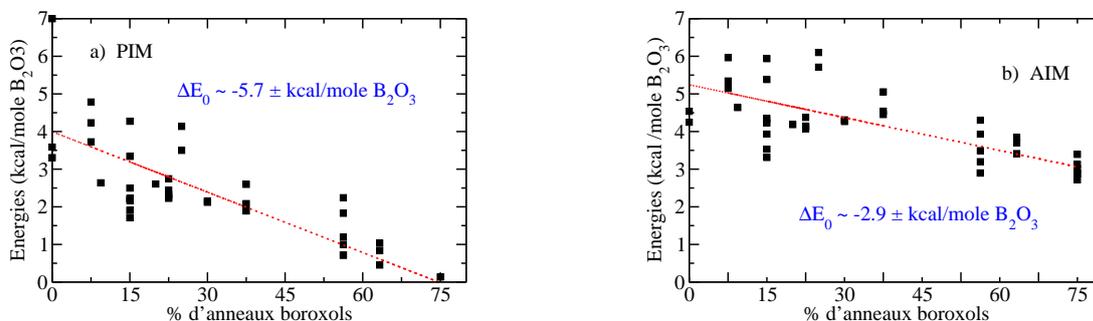


FIGURE 6.5 – Représentation de l'énergie des configurations amorphes contenant différents pourcentages d'anneaux boroxols obtenus a) PIM et b) AIM.

6.3.1 Energie de stabilisation

Dans cette sous-partie nous reprenons une approche proposée par Ferlat et coll.[4], que nous avons déjà présenté dans la partie bibliographique dans la figure 6.4. Elle montre l'évolution des énergies de configurations vitreuses contenant différents pourcentages d'anneaux boroxol. On observe que cette évolution est globalement linéaire et que l'énergie des configurations diminue avec l'augmentation du pourcentage de boroxol au sein des structures. Les anneaux boroxol permettent donc une certaine stabilisation au système. L'énergie de stabilisation due à ces anneaux peut être estimée par la pente de la droite. Nous avons repris les configurations vitreuses obtenues par calculs *ab-initio* et nous avons calculé leurs énergies à l'aide des potentiels PIM et AIM sans faire de relaxation de géométrie. La figure 6.5 montre les résultats obtenus avec ces potentiels. Nous observons que la valeur de la pente déterminée à l'aide de PIM ($-5.7 \text{ kcal/mole B}_2\text{O}_3$) est proche de celle obtenue par calculs *ab-initio* ($-6.6 \text{ kcal/mole B}_2\text{O}_3$). La pente obtenue à l'aide d'AIM ($-2.9 \text{ kcal/mole B}_2\text{O}_3$) est plus élevée que la pente *ab-initio*. Ce potentiel reproduit la tendance qu'ont les anneaux boroxol à stabiliser le système mais dans une moindre mesure. AIM a tendance à favoriser davantage énergétiquement les structures contenant des unités BO₃ que celles contenant des unités boroxol. Nous en reparlerons dans le chapitre de résultats en phase cristalline. Nous pouvons dire que le potentiel reproduisant le mieux les données *ab-initio* à basse densité est le potentiel PIM.

6.3.2 Influence de la polarisation et paramètre de polarisabilité

L'inclusion des variables de polarisation est essentielle pour arriver à reproduire la bonne tendance énergétique. La partie a) de la figure 6.6 représente les mêmes données que la partie a) de la figure 6.5. La partie b) de cette même figure montre les calculs des énergies de ces mêmes configurations sans l'inclusion des composantes de polarisation. On constate que l'on obtient alors

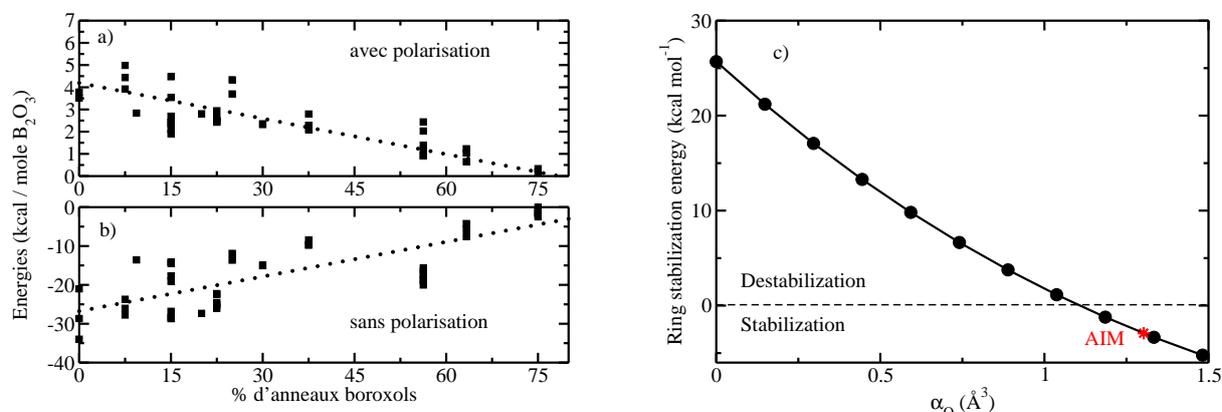


FIGURE 6.6 – Représentation de l'énergie des configurations amorphes contenant différentes fractions d'anneaux boroxol obtenus à l'aide de PIM avec et sans composantes de polarisation en partie a) et b). Représentation de l'énergie d'une configuration amorphe en fonction de différentes valeurs de la polarisabilité du potentiel en partie c).

une mauvaise tendance énergétique : l'énergie du système augmente avec le pourcentage de bore en boroxol présents dans ces échantillons. Cela revient à dire que le potentiel utilisé pour réaliser la partie b) de la figure 6.5 est un potentiel de type Rigid Ion Model (RIM) composé uniquement des interactions de Coulomb, de dispersion et de répulsion à courte portée. On peut décomposer le potentiel PIM comme : $V^{PIM} = V^{RIM} + V^{pol}$ selon [6]. Ceci montre la nécessité d'utiliser un modèle polarisable pour pouvoir reproduire la stabilisation énergétique que les anneaux apportent au système. Le même phénomène se produit avec le potentiel AIM. La partie c) de la figure 6.6 représente la variation de la pente donnant l'énergie de stabilisation des anneaux boroxol en fonction de différentes valeurs de la polarisabilité du potentiel. Dans ces simulations nous avons modifié la valeur de la polarisabilité de l'ion oxyde o , définie dans le chapitre d'obtention des potentiels, et laissé tous les autres paramètres constants. Lorsque la polarisabilité est nulle nous obtenons une valeur de l'énergie de stabilisation égale à 25.7 kcal mol⁻¹. Une valeur positive correspond à une pénalité énergétique, une valeur négative correspond à une stabilisation par la présence d'anneaux. Lorsque la polarisabilité augmente davantage on commence à observer une stabilisation énergétique. L'énergie de stabilisation reste positive pour des valeurs de $\alpha_o \leq 1.1 \text{ \AA}^3$; au delà le signe des énergies de stabilisation devient négatif et l'énergie correspondant à la valeur de polarisabilité d'AIM est -2.9 kcal mol⁻¹. Cette valeur est représentée par une étoile rouge sur la figure 6.6 (et correspond à 8.74 u.a.). Les simulations en phase vitreuse avec un potentiel ayant une valeur de polarisabilité $\alpha_o \leq 1.1 \text{ \AA}^3$ aboutissent ainsi à une destruction plus rapide des anneaux initiaux et n'en laisse qu'un faible pourcentage. Modifier le paramètre de polarisabilité entraîne une variation de la stabilité des anneaux boroxols. Faire varier ce paramètre permet d'obtenir un plus fort pourcentage d'anneaux sous certaines conditions de température (ou de pression). Nous expliquerons cette procédure dans le chapitre de résultats en phase liquide.

L'inclusion des termes de polarisation au sein des potentiels est essentielle pour obtenir une

description correcte de B_2O_3 . A basse densité et à pression nulle, les potentiels PIM et AIM décrivent de façon très similaire la structure de B_2O_3 . Nous pouvons voir cette similarité sur les courbes ambiantes des figures 6.2, 6.3. Cependant PIM reproduit légèrement mieux que AIM l'énergie de stabilisation des anneaux boroxol. Il est le potentiel décrivant le mieux la structure de B_2O_3 à basse pression et à basse température.

6.4 Conclusion

Nous avons comparé les simulations issues de nos potentiels PIM et AIM à température ambiante avec des données *ab-initio*[4] et des mesures de diffraction de neutrons [1]. Nous observons que nos deux potentiels reproduisent bien les données expérimentales à température ambiante. Nous avons montré l'influence des termes de polarisation sur l'énergie de stabilisation des anneaux. Le potentiel ayant l'énergie de stabilisation la plus proche de la valeur *ab-initio* est le potentiel PIM. Il est le potentiel qui décrit le mieux la structure de B_2O_3 à basse pression et à basse température. Dans le chapitre suivant nous allons voir comment nos potentiels PIM et AIM reproduisent la structure de B_2O_3 sous une augmentation de pression puis de température.

Bibliographie

- [1] A.C. Hannon, D.I. Grimley, R.A. Hulme, A.C. Wright, and R.N. Sinclair. *J. Non-Cryst. Solids*, 177 :299, 1994.
- [2] G. Lelong, D.L. Price, and M.-L. Saboungi. *Nanoporous Materials : Advanced Techniques for Characterization, Modeling, and Processing. Chapt. 1 : Scattering Techniques*. Taylor and Francis, 2011.
- [3] H.E. Fischer, A.C. Barnes, and P.S. Salmon. *Rep. Prog. Phys.*, 69 :233, 2006.
- [4] G. Ferlat, T. Charpentier, A.P. Seitsonen, A. Takada, M. Lazzeri, L. Cormier, G. Calas, and F. Mauri. *Phys. Rev. Lett.*, 101 :065504, 2008.
- [5] V.V. Brazhkin, Y. Katayama, K. Trachenko, O.B. Tsiok, A.G. Lyapin, E. Artacho, M. Dove, G. Ferlat, Y. Inamura, and H. Saitoh. *Phys. Rev. Lett.*, 101 :035702, 2008.
- [6] M. Salanne and P.A. Madden. *Mol. Phys.*, 109 :2299, 2011.

Chapitre 7

Etude structurale de B_2O_3 sous pression en phase vitreuse

Sommaire

7.1	Détails des expériences de diffraction de neutrons et de rayons-X . . .	86
7.1.1	Modèles Numériques	86
7.2	Equation d'état	87
7.3	Structure	88
7.3.1	Facteurs de structure et fonctions de distribution radiale totales	88
7.3.2	Fonctions de distribution radiales partielles	94
7.3.3	Nombre de coordination moyen	97
7.4	Statistiques d'anneaux	97
7.4.1	Disparition des anneaux boroxol	97
7.4.2	Distribution de l'angle B-O-B	99
7.4.3	Apparition de nouvelles espèces structurales	99
7.4.4	Mécanisme de densification	100
7.5	Conclusion Générale	103
	Bibliographie	103

L'étude de l'évolution de la structure de B_2O_3 en phase vitreuse sous pression a été réalisée en collaboration avec Philip Salmon et Anita Zeidler de l'université de Bath. Ils ont effectué des mesures *in-situ* de diffraction de neutron à haute pression. Les données expérimentales permettent de tester et valider nos potentiels dans une large gamme de conditions. En retour, nos simulations complètent les données expérimentales et permettent de tester les hypothèses structurales proposées dans la littérature. Cette étude a fait l'objet d'une publication : Phys.Rev.B **90** 024206 (2014). Lors de cette étude, une comparaison des résultats de nos simulations a également été réalisée avec les résultats de mesures de diffraction de rayons-X réalisées par Brazhkin et coll.[1].

7.1 Détails des expériences de diffraction de neutrons et de rayons-X

Nous avons détaillé dans le chapitre précédent, le formalisme de la diffraction de neutrons et de rayons-X. Nous donnons ici quelques détails sur l'acquisition des données. Les détails techniques de l'obtention des échantillons sont explicités dans la référence [2]. Les mesures de diffraction de neutrons à hautes pression ont été réalisées à température ambiante (300K) avec deux diffractomètres. Le premier est le diffractomètre D4c. Une compression des échantillons est réalisée avec cet appareil jusqu'à une pression ≈ 8 GPa. Arrivé à cette pression l'échantillon subit une décompression jusqu'à revenir à une pression nulle. Le second diffractomètre est le diffractomètre PEARL qui permet une compression de l'échantillon au delà de 8 GPa jusqu'à 17.5 GPa. Nos simulations vont donc être comparées à deux jeux de données qui s'étendent jusqu'à 22 \AA^{-1} pour les facteurs de structure de D4c et 20 \AA^{-1} pour ceux de PEARL.

Les expériences de diffraction des rayons-X de Brazhkin et coll. [1] ont réalisées en mode dispersif. Les échantillons ont été pressurisés *in-situ* jusqu'à 9 GPa au sein d'une cellule torique haute-pression.

7.1.1 Modèles Numériques

Nous avons réalisés des simulations de dynamique moléculaire à l'aide des deux potentiels présentés dans la partie technique PIM et AIM. Ici nous donnons seulement les détails de la procédure de compression. La boîte de simulation initiale contient 75% de bores en boroxol sous conditions ambiantes ($T=300\text{K}$ et $P=0$ GPa). Elle est issue du modèle riche en boroxol de la référence [3]. Cette boîte contient 320 atomes dont 128 atomes de bore et 192 atomes d'oxygène et sa densité initiale correspond à la densité expérimentale du verre 1.84 g.cm^{-3} . Un pas de temps de 1 fs a été utilisé dans toutes les simulations.

La compression a été réalisée en faisant subir à cette boîte toute une série de courtes simulations dans l'ensemble NPT (où la taille de la boîte peut varier) afin d'obtenir des configurations à des densités plus élevées. La dernière configuration de ces courtes simulations NPT sert de configuration de départ à une simulation NVT (où la taille de la boîte est fixée). Les trajectoires NVT des simulations réalisées avec PIM sont de 5 ns, celles d'AIM sont d'une ns. Nous extrayons la valeur moyenne de la pression de ces trajectoires pour chaque densité obtenue. Les fonctions de distribution radiales partielles et les facteurs de structure partiels sont également calculés à partir de ces trajectoires.

Les facteurs de structure partiels sont donnés par :

$$S = \rho(\mathbf{Q})\rho(\mathbf{Q}) . \quad (7.1)$$

où la variable dynamique $\rho(\mathbf{Q})$ représente la composante de Fourier de la densité atomique des atomes de type α au vecteur d'onde \mathbf{Q}

$$\rho(\mathbf{Q}) = N^{-1} \sum_{i=1}^{N_\alpha} \exp(i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}_i), \quad (7.2)$$

où \mathbf{r}_i est la position d'un atome i et N est le nombre d' atomes de type α dans le système. L'utilisation des crochets dénote une moyenne d'ensemble qui est en pratique évalué comme une

moyenne temporelle sur toute la durée de la simulation. Afin de pouvoir comparer nos simulations aux expériences les facteurs de structure totaux et les fonctions de distribution radiales totales ont été déduits des facteurs de structure partiels en utilisant les équations 6.5 et 6.6. Le traitement et la mise en forme de ces données ont été réalisés par A. Zeidler et P. Salmon. Dans les paragraphes suivants nous présentons les résultats de ces compressions numériques.

7.2 Equation d'état

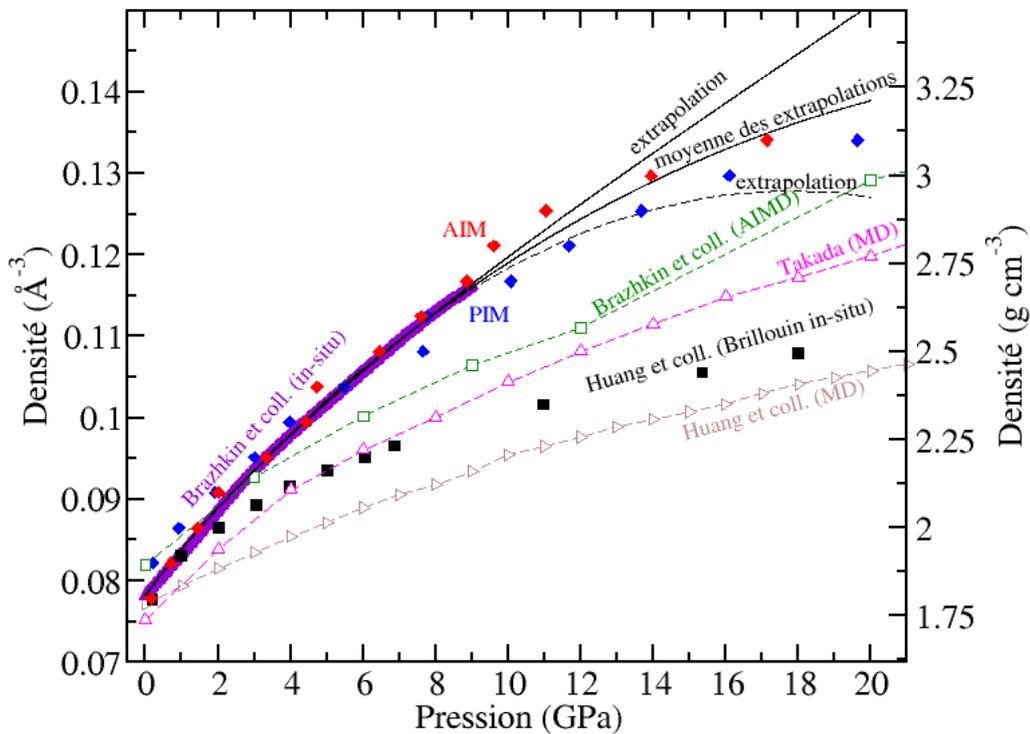


FIGURE 7.1 – La densité du verre a été mesurée (1) lors d’une compression *in situ* par Brazhkin et coll. [1]; (2) pour une compression *in situ* par diffusion Brillouin [4]. Les données expérimentales de Brazhkin et coll.[1] ont été extrapolées à de plus hautes pressions par une équation de Birch-Munaghan au troisième ordre (courbe noire en pointillés et tirets) et par un polynôme du second ordre (courbe noire en pointillé). La moyenne de ces deux courbes est donnée par la courbe noire continue. Les données expérimentales sont comparées à des données issues de simulations moléculaires : DM *ab-initio* de Brazhkin et coll[1] ; DM classique de Takada [5] et DM classique de Huang et coll.[4] pour un modèle initial de 63% d’anneaux boroxol. Les résultats de nos potentiels sont représentés par des losanges rouges pour AIM et bleus pour PIM

Le premier résultat représenté dans la figure 7.1 est une comparaison de l’équation d’état

(densité en fonction de la pression) entre plusieurs données expérimentales, nos potentiels polarisables et d'autres potentiels existants dans la littérature sur B_2O_3 [1] [4] [5] [6] [7]. On observe une disparité dans les différents ensembles de données expérimentales, en partie liée à la technique utilisée et aux conditions des expériences. Les données les plus fiables sont vraisemblablement celles de Brazhkin et coll.[1]. Nous observons que nos potentiels reproduisent mieux ces données expérimentales, que les autres potentiels : ils sous-estiment la dépendance en pression de la densité du verre. A haute pression on observe que les données de AIM se situent bien entre les deux extrapolations des résultats de Brazhkin [1] et que PIM est plus proche de l'extrapolation basse. Nous remarquons que nos données reproduisent mieux l'équation d'état que les données *ab-initio* de Brazhkin [1]. Cette différence est certainement due à leurs temps de simulations (3-4 ps) : ils sont plus courts que les nôtres (1 ns). Nous avons calculé le module de compressibilité B_0 en ajustant une courbe de Birch-Murnaghan à nos courbes volume-pression. Nous donnons l'équation que nous avons utilisé :

$$P = \frac{3}{2}B_0 \left\{ \left[\left(\frac{V}{V_0} \right)^{-\frac{7}{3}} - \left(\frac{V}{V_0} \right)^{-\frac{5}{3}} \right] \left[1 + \frac{3}{4}(b_1 - 4) \left(\left(\frac{V}{V_0} \right)^{-\frac{2}{3}} - 1 \right) \right] \right\} \quad (7.3)$$

où V_0 est un volume de référence. Nous obtenons pour PIM, une valeur de B_0 égale à 14.80 GPa avec une dérivée première par rapport à la pression b_1 de 3.88. Le même calcul par AIM donne une valeur de B_0 égale à 13.55 GPa et une valeur de b_1 égale à 3.65. Expérimentalement, les valeurs de B_0 obtenues par différentes méthodes varient entre 11.67 et 13.8 GPa [1], [2], [8], [9],[10]. Les résultats obtenus à l'aide de nos potentiels sont dans les barres d'erreurs expérimentales bien que la valeur de PIM soit légèrement trop élevée.

7.3 Structure

7.3.1 Facteurs de structure et fonctions de distribution radiale totales

Diffraction de neutrons

Une comparaison de nos facteurs de structure avec les résultats en pression issus des expériences de diffraction de neutrons jusqu'à 17.5 GPa est représentée dans la figure 7.2. On observe que les données de nos potentiels reproduisent bien les données expérimentales jusqu'à 8.2 GPa (soit avec les expériences réalisées sur D4c). A de plus hautes pressions on commence à observer une moins bonne reproduction des données expérimentales par nos potentiels bien que l'accord global soit tout de même bon. Les facteurs de structure calculés par AIM sont en meilleur accord que ceux calculés par PIM à haute pression. Le premier pic de diffraction subit une importante modification au fur et à mesure que la pression augmente. Cela suggère une réorganisation de l'ordre à moyenne portée. La hauteur de ce pic diminue et on observe le début d'un épaulement vers 4.7 GPa. La position de ce pic se décale à de plus grandes valeurs de Q . Aux hautes pressions il devient plus difficile de discerner la position du premier pic de diffraction du pic principal.

La dépendance en pression du premier pic de diffraction (First Sharp Diffraction Pic FSDP en anglais) est donné dans la figure 7.3. Cette figure retrace la dépendance en pression du premier pic de diffraction obtenue à la fois pour les expériences de diffraction de neutron et de rayons-X et nos simulations réalisées avec les potentiels PIM et AIM. L'évolution de la position de ce pic

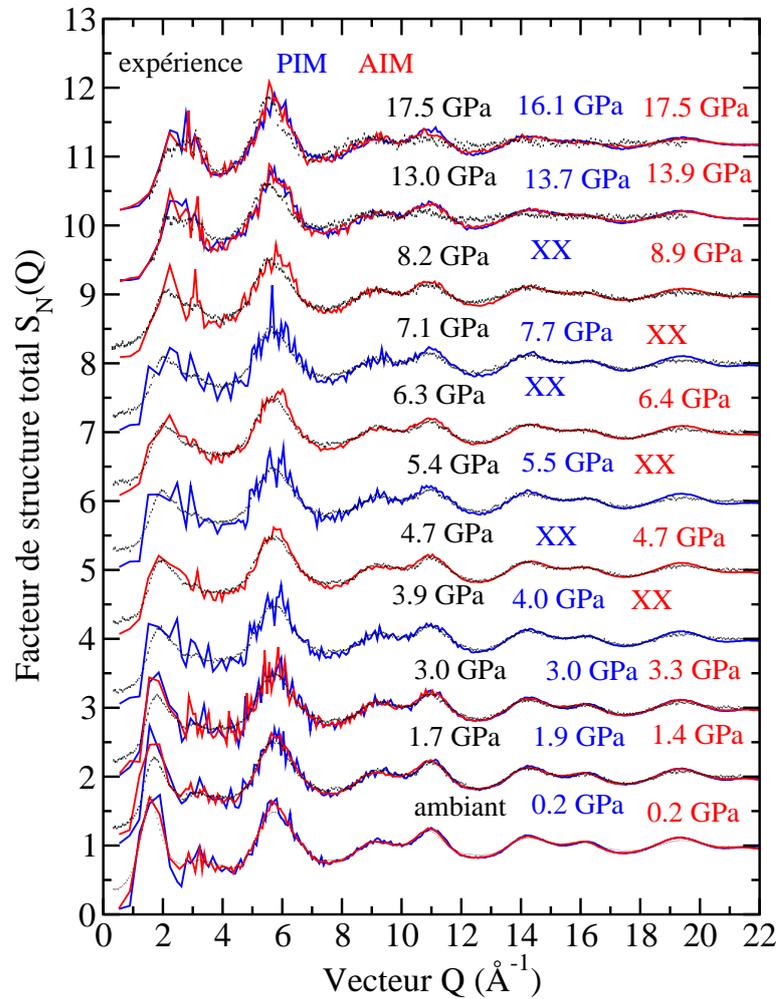


FIGURE 7.2 – Dépendance en pression des facteurs de structure totaux $S_N(Q)$ mesurés par D4c jusqu'à 8.2 GPa et PEARL de 13.0 à 17.5 GPa. Les diffractogrammes expérimentaux sont représentés par des tirets noirs. Ils symbolisent les barres d'erreurs donnant les erreurs statistiques sur chaque point de mesure. Ces courbes sont comparées aux résultats de nos simulations de dynamique moléculaire : celles provenant de AIM sont en rouge et celles de PIM sont en bleu. Les pressions indiquées en noir, bleu et rouge correspondent respectivement aux valeurs obtenues expérimentalement, avec PIM et AIM. Les croix bleues ou rouges symbolisent que les pressions de nos simulations n'étaient comparables aux pressions expérimentales c'est pour cela qu'à certaines il n'y a parfois qu'une seule courbe numérique.

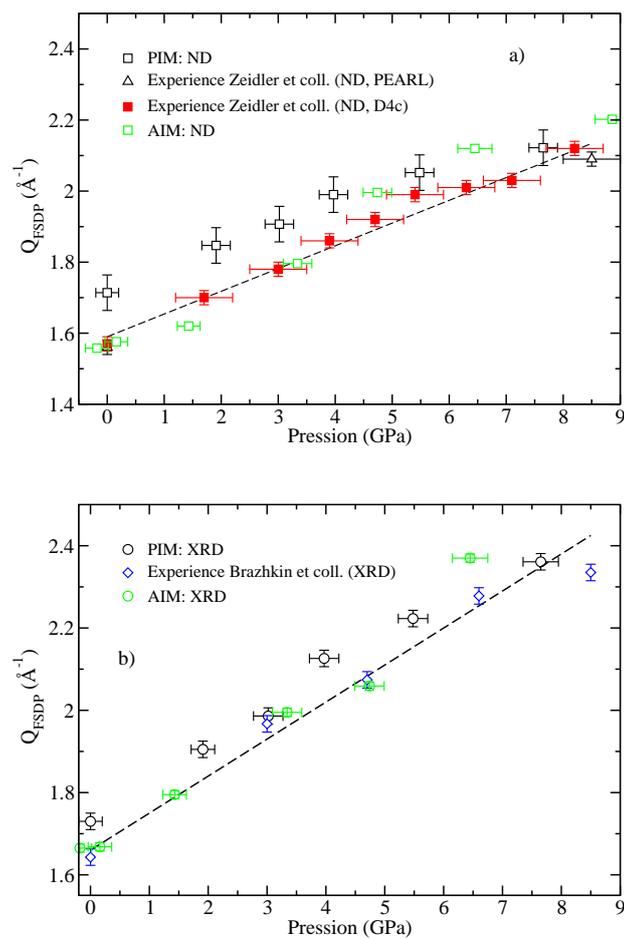


FIGURE 7.3 – Dépendance en pression de la position du premier pic de diffraction (FSDP). Les mesures de diffraction de neutrons [2] sont représentés en partie a) et les mesures de diffraction de rayons-X [1] en partie b). Les courbes en tirets correspondent à des ajustements linéaires des données expérimentales.

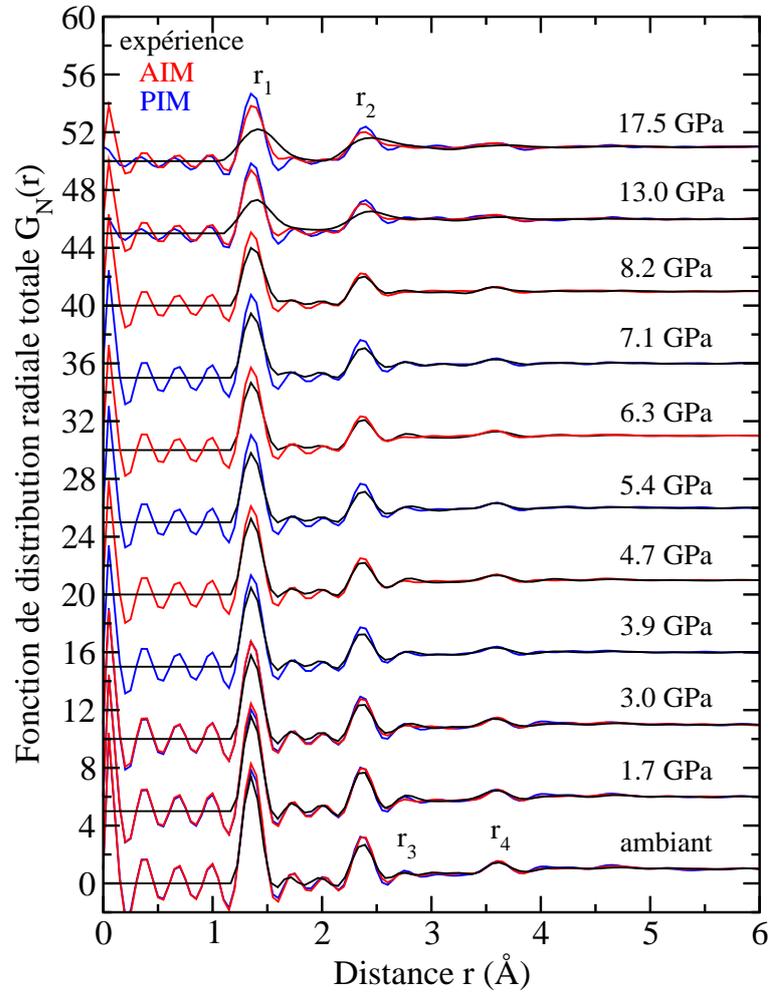


FIGURE 7.4 – Dépendance en pression des fonctions de distribution radiales totales $G_N(r)$ obtenues par transformée de Fourier des $S_N(Q)$. Les pressions des simulations sont identiques à celles de la figure 7.2. Pour des raisons de clarté nous ne représentons cette fois que les pressions expérimentales. Les courbes expérimentales sont représentées par des courbes noires continues. Nos simulations de dynamique moléculaire sont représentées par des courbes continues rouges pour PIM et bleues pour AIM. Les oscillations non physiques avant le premier pic de la fonction de distribution radiale totale sont issues du traitement de données.

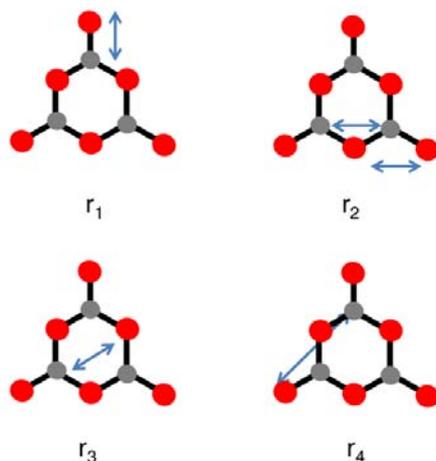


FIGURE 7.5 – Représentation schématique des distance r_1 , r_2 , r_3 et r_4 dans un anneau boroxol. Les atomes de bores sont représentés en gris tandis que les atomes d’oxygènes sont représentés en rouge.

est globalement linéaire avec l’augmentation de pression pour les deux techniques expérimentale. Ces tendances sont bien reproduites par nos simulations (PIM et AIM). On note cependant dans le cas de PIM un accord moins bon avec les expériences pour le facteur de structure $S_N(Q)$.

La transformée de Fourier des facteurs de structure neutronique, $G_N(r)$ est donnée dans la figure 7.4. On observe un bon accord entre les données expérimentales et numériques. Les différences à hautes pressions entre nos courbes et les courbes expérimentales sont plus marquées que dans le cas des facteurs de structure. Cependant, il convient de noter que l’extraction des données expérimentales (diffractomètre PEARL) s’est avéré problématique. Ces données sont donc vraisemblablement moins robustes que celles acquises à plus basse pression (diffractomètre D4c). Le premier pic de la fonction $G_N(r)$, r_1 , est associé au premier pic de la fonction de distribution partielle $g_{OB}(r)$. Sous conditions ambiantes la position du deuxième pic $G_N(r)$ est égal à une distance $r_2 \approx 2.37 \text{ \AA}$. Les troisième (r_3) et quatrième pics (r_4) de $G_N(r)$ proviennent essentiellement des deuxième et troisième pics de la fonction de distribution radiale partielle $g_{OB}(r)$. Le pic r_3 disparaît à des pressions supérieures à 13 GPa. Le quatrième pic persiste jusqu’à la pression la plus élevée de l’expérience. Les distances correspondants aux différents pics r_1 , r_2 , r_3 et r_4 sont schématisées en figure 7.5. Nous allons revenir sur ces différentes distances dans la prochaine section.

Diffraction de rayons-X

Nous comparons également les facteurs de structure expérimentaux $S_X(Q)$ de Brazhkin et coll. [1], représenté en en partie a) de la figure 7.6, obtenus par diffraction des rayons-X aux calculs des facteurs de structure de nos potentiels PIM et AIM. Nous obtenons un bon accord global avec les données expérimentales pour les deux potentiels bien que les résultats d’AIM semblent sensiblement en meilleur accord. Les transformées de Fourier de ces facteurs de structure,

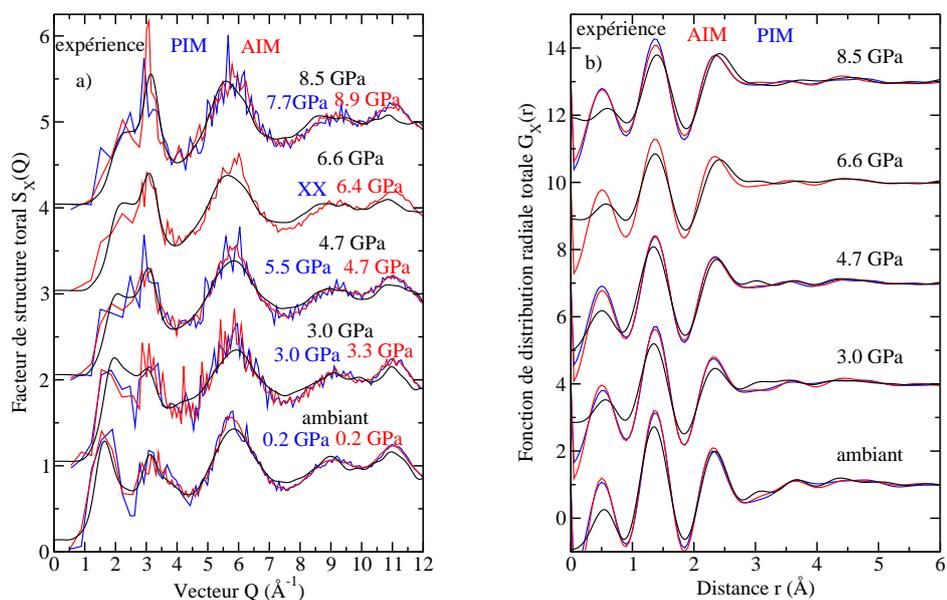


FIGURE 7.6 – La partie a) de la figure montre la dépendance en pression des facteurs de structure totaux $S_X(Q)$ mesurés par Brazhkin et coll [1] (courbes noires). Les résultats sont comparés aux simulations de dynamique moléculaire obtenues avec PIM (courbes bleues) et AIM (courbes rouges). Les pressions indiquées en noir, bleu et rouge correspondent respectivement aux valeurs obtenues expérimentalement, avec PIM et AIM. La croix bleue indique qu'il n'y a pas de simulation issue de PIM à une pression comparable. Les fonctions de distribution radiales totales $G_X(r)$ obtenues par transformée de Fourier de $S_X(Q)$ sont représentées dans la partie b) de la figure.

$G_X(r)$ sont représentées en partie b). On observe également un bon accord entre les données expérimentales et celles de nos potentiels PIM et AIM.

7.3.2 Fonctions de distribution radiales partielles

Les fonctions de distribution radiales sont des outils très importants pour caractériser la structure d'un matériau. Ces fonctions permettent de décrire la probabilité de trouver deux particules séparées d'une distance r . Toutes les fonctions de distribution radiales partielles obtenues à l'aide du potentiel AIM sont montrées en figure 7.7 (les courbes et les résultats obtenus avec PIM sont similaires à quelques détails près). Leur obtention a permis de confirmer que le pic r_2 consiste en un recouvrement des premiers pics des fonctions de distributions partielles $g_{OO}(r)$ (distances O-O au sein des triangles BO_3) et $g_{BB}(r)$ (distances B-B entre les triangles BO_3). Dans le cas d'anneaux boroxol planaires, formés de triangles BO_3 équilatéraux, les distances O-O au sein des triangles et les distances B-B entre les triangles sont identiques. On observe l'évolution des pics mentionnés dans la figure 7.5 sous l'augmentation de la pression. A haute pression, le pic r_2 est moins bien défini il s'élargit et sa position est décalée à de plus grandes valeurs de r . Les pics r_3 et r_4 disparaissent à des pressions différentes.

Nous pouvons corrélérer l'évolution en pression du pic r_3 à d'autres données expérimentales. Les données expérimentales (Raman) de Grimsditch et coll.[11] montrent que l'intensité de la bande correspondant à la présence d'anneaux boroxol (808 cm^{-1}) disparaît au delà de ≈ 14 GPa. Cette pression est proche de la pression de disparition du pic r_3 . Il serait donc possible d'interpréter l'évolution du pic r_3 comme une signature indirecte de la présence des anneaux boroxol comme le montre la figure 7.8. Dans la partie a) on compare la fonction $g_{OB}(r)$ à pression ambiante avec la fonction de distribution partielle $g_{OB}(r)$ d'un modèle contenant 22% d'anneaux boroxol. On observe que le modèle riche en boroxol donne un pic distinct à 2.75 \AA alors que le pic du modèle pauvre en boroxol est élargi et décalé à de plus grandes valeurs de r . La partie b) montre l'évolution sous pression de ce pic du modèle riche en boroxol à partir des conditions ambiantes. On y voit le pic r_3 s'élargir de plus en plus sous la pression et disparaître vers 13 GPa. Il est donc possible de corrélérer l'évolution en pression du pic r_3 à la destruction progressive des anneaux boroxol en pression.

Nous donnons dans les figures 7.9 les fonctions de distribution radiale partielles de PIM et AIM aux pressions ambiantes et aux pressions les plus élevées. On constate qu'à basse pression les résultats des simulations sont presque identiques. Dans la deuxième partie de la figure, à haute pression, on observe des différences entre les deux potentiels. Ces différences se manifestent surtout dans les fonctions de distribution radiales partielles $g_{BB}(r)$ et $g_{OB}(r)$. Dans le cas de la $g_{BB}(r)$, la position du premier pic est décalée à de plus grandes distances pour AIM (2.5 \AA contre 2.4 \AA avec PIM) et dans le cas de la $g_{OB}(r)$ l'intensité du premier pic est plus faible avec AIM. Ces différences sont dues au fait qu'à ces pressions les bores en coordinence 4 ont déjà commencé à apparaître. Elles reflètent la tendance des potentiels à favoriser ou non ces nouvelles unités sous l'augmentation de la pression. Comme nous le verrons dans les figures 7.10 et 7.11, les potentiels diffèrent par leur proportion de bores en coordinence 4 sous pression. AIM favorise ces unités structurales tandis que PIM sous-estime leur nombre.

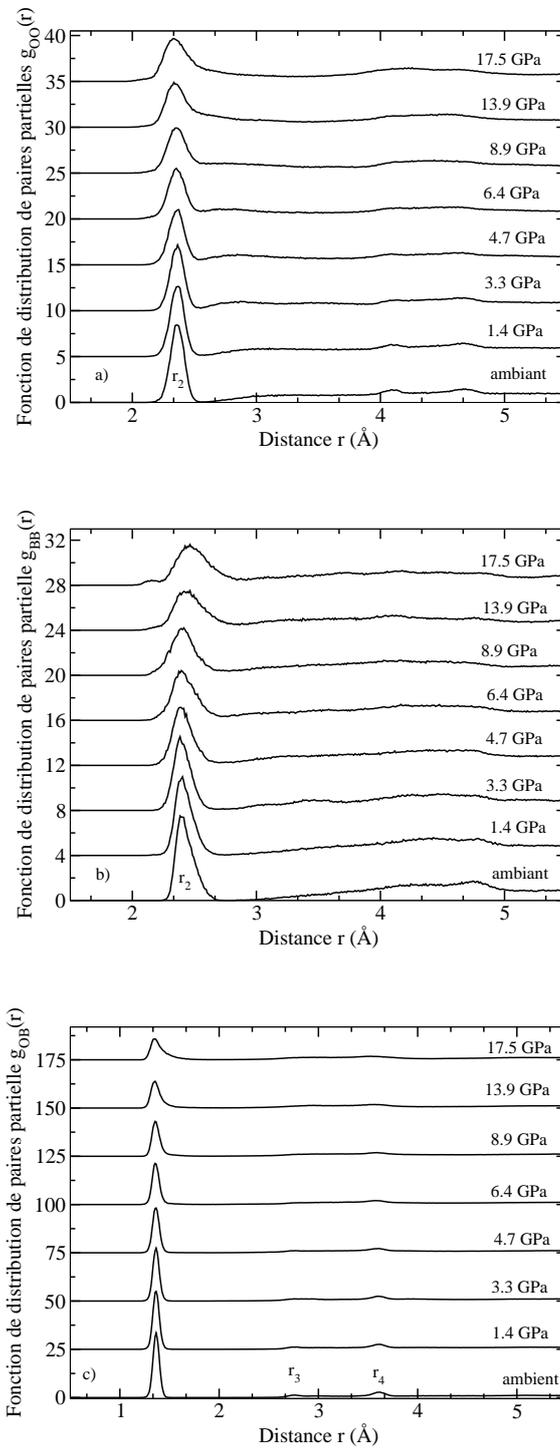


FIGURE 7.7 – Dépendance en pression des fonctions de distribution radiales partielles obtenues avec le potentiel AIM a) $g_{OO}(r)$, b) $g_{BB}(r)$ et c) $g_{OB}(r)$.

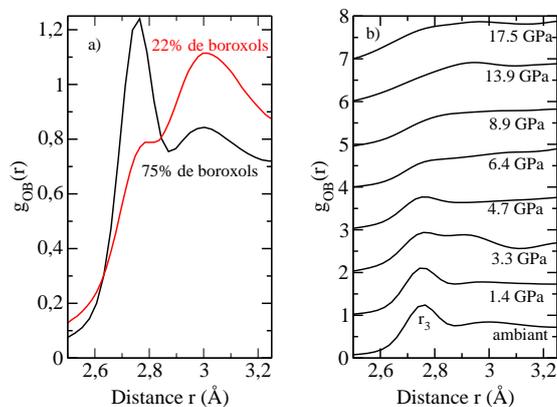


FIGURE 7.8 – Zoom sur le troisième pic (r_3) de $g_{OB}(r)$ a) sous pression ambiante et comparé à un modèle contenant 22% d’anneaux boroxol et b) sous l’évolution en pression avec le potentiel AIM.

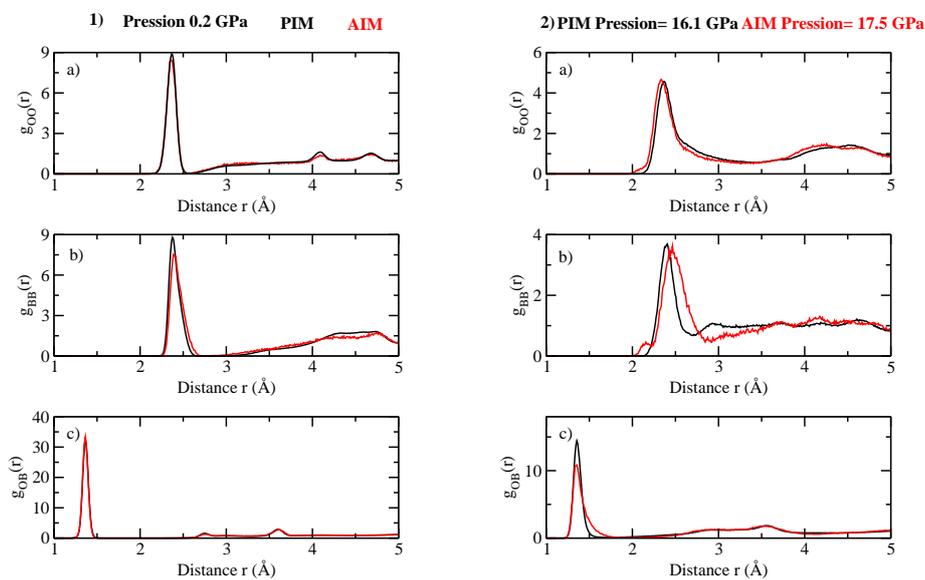


FIGURE 7.9 – Comparaison des fonctions de distribution radiales partielles de PIM et AIM 1) à pression ambiante et 2) à la pression la plus élevée pour a) $g_{OO}(r)$, b) $g_{BB}(r)$ et c) $g_{OB}(r)$

7.3.3 Nombre de coordination moyen

L'intégration du premier pic de $g_{OB}(r)$ donne le nombre de premiers voisins n_B^O au sein de la première sphère de coordination. On le calcule grâce à la formule :

$$n_B^O = 4 \rho_0 \int_{r_\alpha}^{r_\beta} r^2 g_{OB}(r) dr \quad (7.4)$$

r_α et r_β sont les distances qui encadrent le premier pic de $g_{OB}(r)$. ρ_0 est la densité atomique moyenne. Cette quantité permet de suivre l'évolution de la connectivité du réseau en fonction de la pression. L'évolution du nombre de coordination moyen et de la longueur de liaison B-O en fonction de la pression sont représentées dans la figure 7.10. Sous conditions ambiantes la distance bore-oxygène et le nombre de coordination sont respectivement : $r_{BO} \approx 1.35\text{\AA}$ et $n_B^O = 3$. La valeur du nombre de coordination ne change quasiment pas avec l'augmentation de la pression jusqu'à 6.3 GPa comme on peut le voir sur dans la partie b) de la figure 7.10. A de plus hautes pressions, le premier pic de $g_{OB}(r)$ s'élargit et sa position se décale à des valeurs plus élevées de r ce qui implique une augmentation du nombre de coordination.

La dépendance en pression de r_{BO} et n_B^O est en bon accord avec les données de diffraction des rayons-X de Brazhkin et coll. [1] et de diffusion inélastique des rayons-X de Lee et coll. [12]. Les résultats expérimentaux montrent qu'il n'y pas de changement significatif de n_B^O jusqu'à une pression de 6.3 GPa suivi d'une augmentation constante jusqu'à 17.5 GPa où $n_B^O = 3.8$. Cette augmentation du nombre de coordination moyen est en accord avec la transformation structurale des unités BO_3 en unités BO_4 visible par l'élargissement du premier pic de $g_{OB}(r)$ sur la figure 7.4. Les simulations *ab-initio* de Brazhkin et coll. [1], ainsi que les simulations classiques réalisées avec des potentiels empiriques par Huang [4] et Takada [5] ne reproduisent pas les valeurs de n_B^O mesurées pour des pressions allant au-delà de 6 GPa. Quand à nos potentiels, le potentiel PIM ne reproduit pas non plus le changement de coordinence du bore sous l'augmentation de la pression. Les résultats du potentiel AIM montrent des résultats pour n_B^O beaucoup plus proches des données expérimentales que toutes les autres simulations. Cependant même AIM montre une tendance à sous-estimer n_B^O à des pressions supérieures à 10 GPa et donc le pourcentage d'unités BO_4 . Ce modèle permet une meilleure description de la structure de B_2O_3 sous pression que les modèles numériques précédents.

7.4 Statistiques d'anneaux

7.4.1 Disparition des anneaux boroxol

Nous avons vu que l'évolution du pic r_3 peut être corrélé avec la disparition des anneaux boroxol sous pression. La variation avec la pression du pourcentage de bores en boroxol est représentée dans la figure 7.11. Les tendances données par nos potentiels (AIM et PIM) sont semblables. La disparition des anneaux est cependant plus marquée et plus rapide dans le cas de AIM. Les anneaux ont totalement disparus vers 10 GPa avec AIM et vers 25 GPa pour PIM. Les mesures par spectroscopie Raman montrent qu'à une pression ≈ 11 GPa, on observe une diminution soudaine de l'intensité mesurée du pic caractéristique des anneaux boroxol (808 cm^{-1}) [13]. Dans la littérature on trouve d'autres valeurs de la pression auxquelles ce mode de vibration disparaît totalement \approx

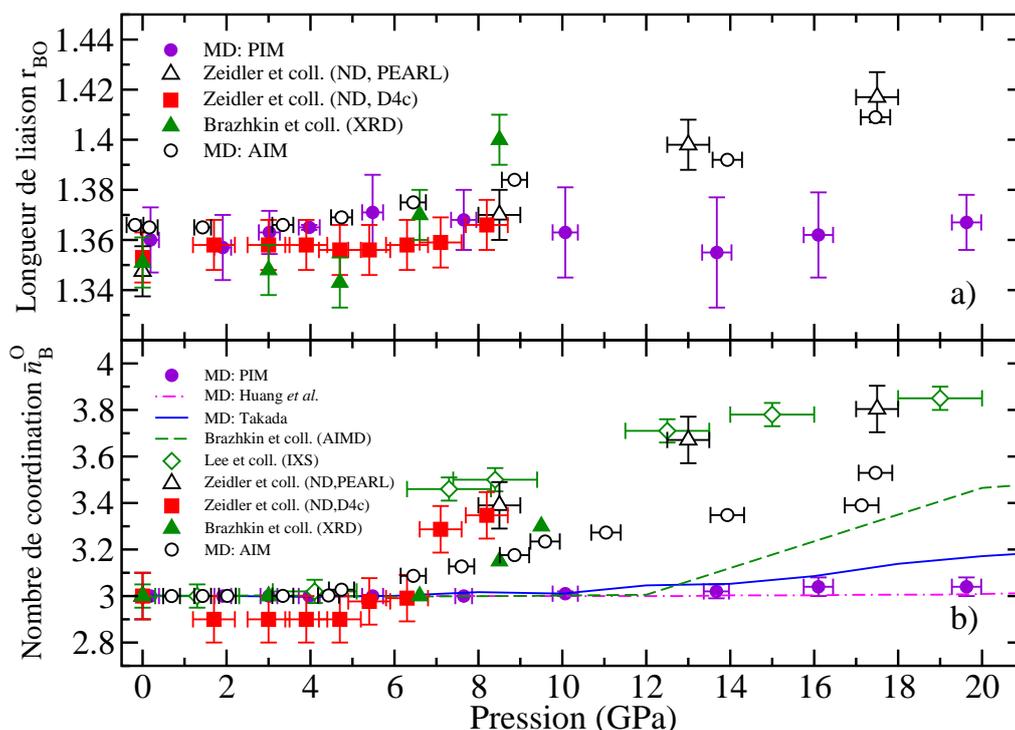


FIGURE 7.10 – Dépendance en pression à température ambiante de a) la longueur de liaison B-O r_{BO} et b) du nombre de coordination moyen n_B^O obtenus par différentes expériences et par simulations de dynamique moléculaire. Les mesures de diffraction de neutron sont réalisées à l'aide des deux diffractomètres D4c et PEARL. Nous mentionnons aussi les mesures de diffraction des rayons-X *in situ* de Brazhkin et coll. [1] et les mesures de diffusion inélastique de rayons-X de Lee et coll. [12]. Dans la partie a) les r_{BO} expérimentaux sont obtenus par la position du premier pic de la fonction de distribution radiale totale mesurée et les r_{BO} des simulations (PIM et AIM) selon $r_{BO} = \int_0^{r_1} dr r g_{BO}(r) / \int_0^{r_1} dr g_{BO}(r)$, où r_1 est la position du premier pic de la $g_{BO}(r)$. Dans la partie b) les valeurs de n_B^O mesurées sont comparées aux simulations de PIM et AIM, aux potentiels empiriques de Takada [5] et Huang et coll. [4] et aux simulations *ab-initio* de Brazhkin et coll. [1].

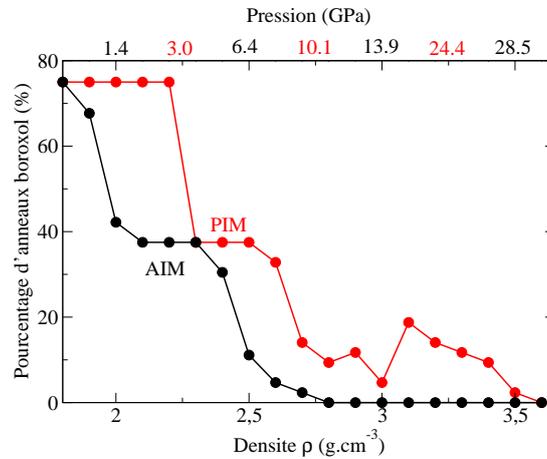


FIGURE 7.11 – Dépendance en pression (et en densité) du pourcentage f d'anneaux boroxol. Les calculs sont réalisés avec les potentiels PIM (courbe rouge) et AIM (courbe noire).

14GPa [11]. Il ressort que les changements sous pression impliquant une réorganisation de l'ordre à moyenne portée sont associés à une destruction progressive des anneaux boroxol.

7.4.2 Distribution de l'angle B-O-B

Nous avons également calculé les distributions angulaires de l'angle B-O-B des oxygènes inclus dans les anneaux boroxol pour toute les densités à l'aide de PIM et AIM. Ce sont les oxygènes de type A représentés dans la figure 3.6 de la partie bibliographique. Les résultats sont montrés en figure 7.12. A basse pression on voit que la valeur moyenne de l'angle est proche de 120° . La valeur n'est pas exactement égale à 120° ce qui indique que les anneaux boroxol ne sont pas parfaitement planaires. Sous l'augmentation de la pression, la valeur moyenne de cet angle s'écarte de la valeur initiale sous pression ambiante. Cela reflète la déformation et la disparition progressive des anneaux boroxol.

7.4.3 Apparition de nouvelles espèces structurales

Habituellement, dans les borates d'alcalins, l'ajout d'espèces alcalins entraîne une importante modification du réseau de B_2O_3 . Il apparait alors des bores en coordinence 4, des oxygènes non pontant et les anneaux boroxol disparaissent peu à peu. Nous avons calculé quelles sont les espèces structurales incluant des bores en coordinence 4 qui peuvent apparaître sous l'augmentation de la pression. Ces espèces sont représentées dans la figure 7.13. Leurs noms proviennent de la nomenclature d'A. Wright [14]. Nous avons conservé uniquement les espèces contenant uniquement des atomes d'oxygène pontants.

La figure 7.14 montre l'apparition de ces espèces en fonction de la densité. Les pressions sont également indiquées à titre comparatif. Les nouvelles espèces apparaissent plus tôt en densité pour AIM (vers 2.2 g.cm^{-3}) que pour PIM (vers 3 g.cm^{-3}) puisque AIM a tendance à favoriser

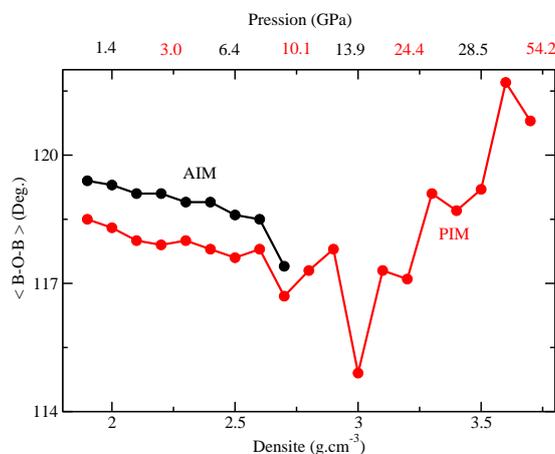


FIGURE 7.12 – Dépendance en pression (et en densité) de la valeur moyenne de l'angle B-O-B pour les oxygènes inclus dans les anneaux boroxol. Les calculs sont réalisés avec les potentiels PIM (courbe rouge) et AIM (courbe noire).

les structures contenant des bores en coordinence 4. Nous pouvons dire que l'augmentation de la pression sur le système engendre des modifications structurales semblables à celles que l'on obtient lors de l'inclusion d'alcalin. Il y a une phénoménologie semblable entre la pression "chimique" induite par l'ajout d'autres espèces chimiques et la pression mécanique induite par une compression.

7.4.4 Mécanisme de densification

Structurellement, sous l'influence de la pression nous pouvons observer un mécanisme de densification en 3 parties en accord avec les données expérimentales de diffraction de neutrons. Nous nous basons sur le potentiel AIM, qui est en meilleur accord avec les expériences. La première partie du mécanisme s'étend de 0 à 6.3 GPa où les unités BO_3 sont les unités structurales prédominantes. Dans cette gamme de pression on assiste à des changements significatifs du premier pic de diffraction indiquant une modification de l'ordre à moyenne portée en lien avec la destruction progressive des anneaux boroxol. Au delà de 6.3 GPa les unités BO_4 remplacent les unités BO_3 en tant qu'unité structurale pertinente. La destruction des anneaux boroxol continue et est complète vers une dizaine de gigapascal. On assiste également à l'apparition de nouvelles unités structurales. Dans la dernière gamme de pression, de ≈ 14 à ≈ 18 GPa, le nombre de coordination moyen n_B^O continue d'augmenter jusqu'à ce que tous les atomes de bore ne soient plus en coordinence 3. Ce processus est complet au-delà de 22.5 GPa selon la référence [12]. AIM reproduit bien la dépendance en pression de la densité, des facteurs de structure et du nombre de coordination moyen jusqu'à environ 15 GPa. A plus haute pression (≈ 20 GPa comme on peut le voir sur la figure 7.10) ce potentiel n'arrive pas à reproduire les données expérimentales. Pour le potentiel PIM la tendance est qualitativement la même mais il reproduit mal les modifications structurales dues à la pression. Le nombre de coordination moyen n'augmente pas autant que ce qu'il devrait même à de fortes pressions. De la même manière il faut atteindre des pressions proches de 25 GPa

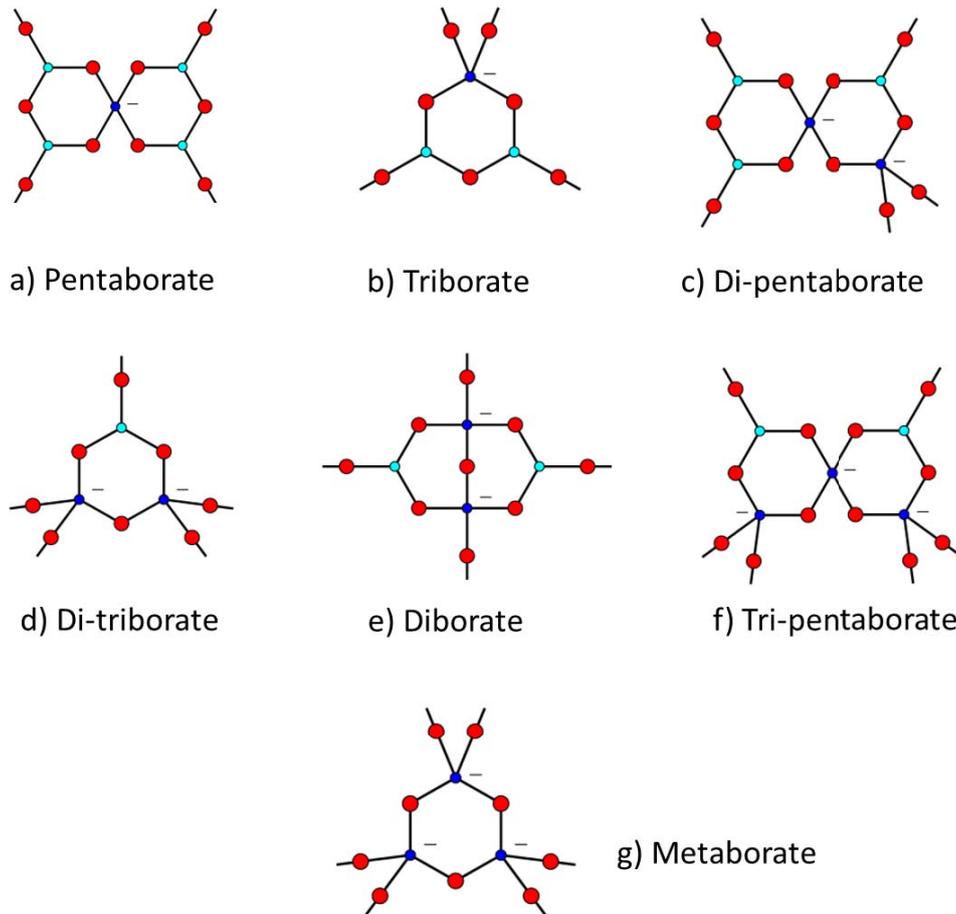


FIGURE 7.13 – Représentation schématique des structures apparaissant à de plus hautes pressions. Image tirée de la référence [14]. Les cercles bleus représentent les bores en coordinence 4, les cyans ceux en coordinence 3. Les cercles rouges représentent les oxygènes en coordinence 2.

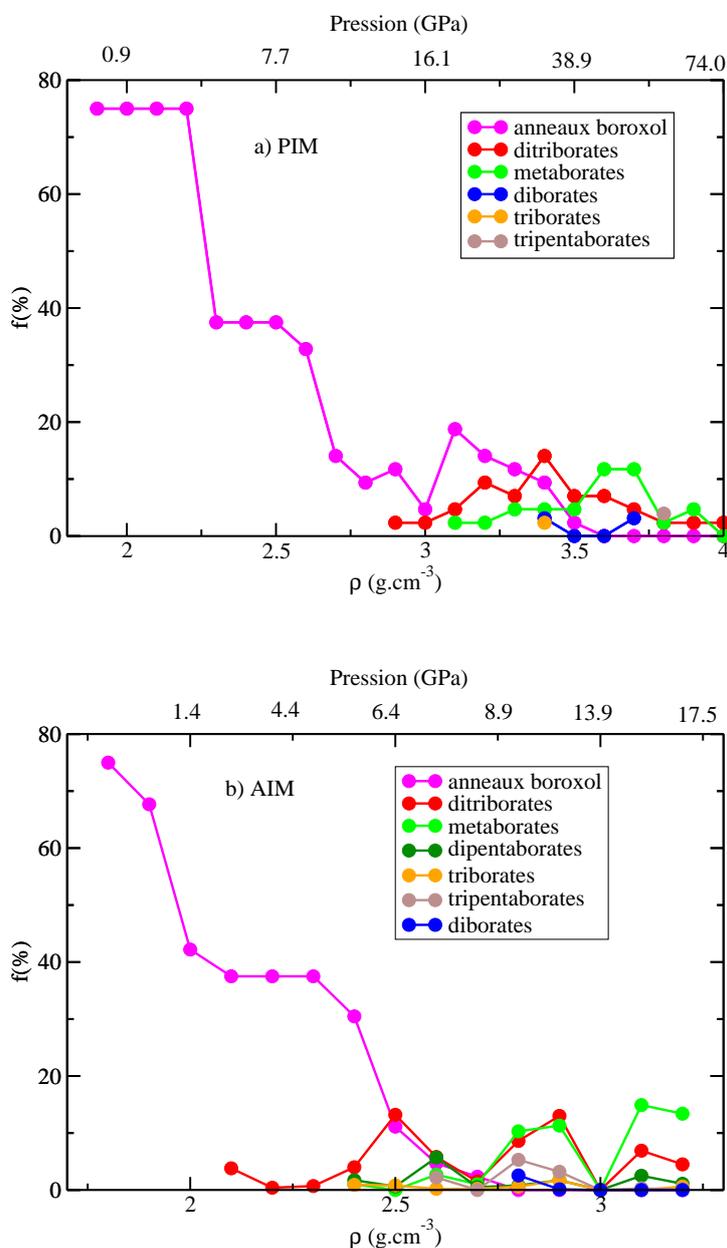


FIGURE 7.14 – Dépendance en pression (et en densité) du pourcentage f de bores en coordinence 3 inclus dans les espèces chimiques illustrées en figure 7.13 des simulations réalisées à l'aide des potentiels a) PIM et b) AIM.

pour que le pourcentage d'anneaux boroxol soit nul. Ces simulations montrent que le potentiel AIM plus adapté que PIM à l'étude des hautes pressions.

7.5 Conclusion Générale

De nouvelles simulations de B_2O_3 sous pression ont été réalisées à l'aide de potentiels polarisables. Elles ont été confrontées à différentes données expérimentales (diffraction de neutrons [2], diffraction de rayons-X[1], mesures de diffusion inélastique de rayons-X [12]). Les résultats obtenus sont en bon accord avec les données expérimentales. De précédentes simulations ne reproduisaient pas l'équation d'état mesurée ainsi que le changement de coordinence sous l'effet de la pression [5], [4] et [1]. Ces simulations mettent en valeur les défauts et les qualités de nos potentiels. Le potentiel PIM a été ajusté sur des configurations *ab-initio* ne contenant que des bores en coordinence 3, c'est pourquoi il est difficile pour ce potentiel de créer des unités BO_4 . AIM a été ajusté sur des configurations contenant des bores en coordinence 3 et en coordinence 4. En conséquence ce potentiel est capable de former des unités BO_4 même à basse pression. Par exemple la diminution des anneaux boroxol commence plus tôt en pression vers ≈ 1 GPa et la destruction de ces anneaux est complète vers ≈ 10 GPa. Cela pourrait expliquer pourquoi cette pression finale est un peu plus basse que les pressions expérimentales [11], [13]. Le potentiel AIM est ainsi le potentiel le plus apte à décrire la structure de B_2O_3 sous pression.

Bibliographie

- [1] V.V. Brazhkin, Y. Katayama, K. Trachenko, O.B. Tsiok, A.G. Lyapin, E. Artacho, M. Dove, G. Ferlat, Y. Inamura, and H. Saitoh. *Phys. Rev. Lett.*, 101 :035702, 2008.
- [2] A. Zeidler, K. Wezka, D.A.J. Whittaker, P.S. Salmon, A. Baroni, S. Klotz, H.E. Fischer, M.C. Wilding, C.L. Bull, M.G. Tucker, M. Salanne, G. Ferlat, and M. Micoulaut. *Phys. Rev. B*, 90 :024206, 2014.
- [3] G. Ferlat, T. Charpentier, A.P. Seitsonen, A. Takada, M. Lazzeri, L. Cormier, G. Calas, and F. Mauri. *Phys. Rev. Lett.*, 101 :065504, 2008.
- [4] L. Huang, J. Nicholas, J. Kieffer, and J. Bass. *J. Phys. Condens. Matter*, 20 :075107, 2008.
- [5] A. Takada, C.R.A. Catlow, and G.D. Price. *Phys. Chem. Glasses*, 44 :147, 2003.
- [6] P.W. Bridgeman and I. Simon. *J. Chem. Phys.*, 29 :984, 1958.
- [7] V.V. Brazhkin and A.G. Lyapin. *J. Phys. Condens. Matter*, 15 :6059, 2003.
- [8] G. Carini Jr., G. Carini, G. Tripodo, and C. Vasi. *Phys. Rev. B*, 84 :024207, 2011.
- [9] R.R. Shaw and D.R. Uhlmann. *J. Non-Cryst. Solids*, 5 :237, 1971.
- [10] B. Bridge, N.D. Patel, and D.N. Waters. *Phys. Stat. Sol. A*, 77 :655, 1983.
- [11] M. Grimsditch, A. Polian, and A.C. Wright. *Phys. Rev. B*, 54 :152, 1996.
- [12] S.K. Lee, P.J. Eng, H.-K. Mao, Y. Meng, M. Newville, M.Y. Hu, and J. Shu. *Nature Mater.*, 4 :851, 2005.
- [13] J. Nicholas, S. Sinogeikin, J. Kieffer, and J. Bass. *Phys. Rev. Lett.*, 92 :215701, 2004.
- [14] A.C. Wright. *Phys. Chem. Glasses : Eur. J. Glass. Sci. Technol. B*, 51 :1, 2010.

Chapitre 8

Etude structurale de B_2O_3 en fonction de la température

Sommaire

8.1	Méthodologie	106
8.1.1	Détails des expériences	106
8.1.2	Détails du modèle numérique	106
8.1.3	Augmentation du paramètre de polarisabilité : obtention du potentiel PIM*	106
8.2	Coefficients de diffusion	107
8.3	Structure	108
8.3.1	Densités et pourcentages d'anneaux boroxol	108
8.3.2	Facteurs de structure	109
8.3.3	Fonctions de distribution radiales partielles	109
8.3.4	Distributions Angulaires	112
8.4	Comparaison des potentiels PIM et PIM*	115
8.5	Anomalie de diffusion en pression et en température	116
8.6	Conclusion	118
	Bibliographie	120

L'étude de l'évolution de la structure de B_2O_3 en fonction de la température a été menée en collaboration avec Oliver Alderman et coll. [1] Ils ont réalisé des mesures *in situ* de diffraction de rayons-X jusqu'à 1700 K. Ces mesures ont permis de suivre la disparition des anneaux boroxol depuis la phase vitreuse jusqu'aux températures du liquide. Nous avons suivi cette étude d'un point de vue numérique en réalisant des simulations de dynamique moléculaire à l'aide des potentiels PIM et PIM* (ce potentiel sera défini plus loin). Nous terminerons ce chapitre par l'observation d'un phénomène déjà mentionné dans la partie bibliographique par McMillan et coll. [2] et Ohmura et coll. [3] : l'anomalie de diffusion de B_2O_3 .

8.1 Méthodologie

8.1.1 Détails des expériences

Les expériences de diffraction ont été réalisées à l'Advanced Photon Source (Argonne, IL, USA). Les échantillons de verres d'environ 3 mm ont été placés en lévitation dans un courant d'argon. Les échantillons ont été chauffés à l'aide d'un rayon laser CO_2 . Les mesures ont été effectuées entre la température ambiante et 1700 K. La vitesse moyenne de trempe ou de chauffe est égale à 0.31 K.s^{-1} . Davantage de détails sont explicités dans la référence [1].

8.1.2 Détails du modèle numérique

Nous avons choisi d'utiliser le potentiel PIM. Il donne de meilleurs résultats qu'AIM à basse pression comme nous avons déjà vu dans le chapitre précédent sur la valeur d'énergie de stabilisation des anneaux boroxol et comme il sera discuté dans le chapitre de résultats en phase cristalline. Un autre argument dans ce choix est qu'AIM souffre d'un problème de catastrophe de polarisabilité à haute température que nous n'avons pas encore résolu. Le phénomène de catastrophe de polarisabilité a été défini dans le chapitre méthodologique. Dans cette étude, la procédure est simple : nous avons augmenté la température de l'échantillon contenant 320 atomes (192 O et 128 B) et 75 % de bores en anneaux boroxol sous conditions ambiantes (0 GPa et 300 K) par paliers en température à l'aide de simulations réalisées dans l'ensemble NPT. Le volume de la boîte est libre de varier et la pression est maintenue constante à 0 GPa. Nous voulons mener à bien cette augmentation de température en prenant garde de reproduire les densités et les fractions d'anneaux expérimentales. Nous comparons les densités de nos simulations aux densités expérimentales de Napolitano et coll. [4] et Macedo et coll. [5]. Pour les pourcentages d'anneaux nous comparons nos données aux courbes extraites des résultats obtenus en spectroscopie Raman par Walrafen et coll. [6]. A la suite d'une longue série d'équilibration en NPT (au moins 80 ns) nous lançons une simulation réalisée dans l'ensemble NVT de 5 ns qui nous permet d'obtenir les facteurs de structure, les fonctions de distribution radiales totales et partielles ainsi que les coefficients d'auto-diffusion pour les atomes de bore et d'oxygène.

8.1.3 Augmentation du paramètre de polarisabilité : obtention du potentiel PIM*

Pour la première augmentation de température (900 K), à presque 70 ns de simulation NPT, la densité de la dernière configuration de cette simulation NPT est égale à 1.60 g.cm^{-3} et le pourcentage de bores en boroxol égal à 4.70%. Ce pourcentage est trop éloigné du pourcentage expérimental (47%). Nous avons donc généré de nouveaux potentiels en testant d'autres valeurs du paramètre de polarisabilité ϵ_0 et en laissant constants tous les autres paramètres du potentiel. Nous avons modifié ce paramètre de manière à augmenter le pourcentage de bores inclus dans les anneaux boroxol au sein des configurations. Nous avons expérimenté les valeurs 6.84, 7.00, 7.20 et 7.40 u.a. Le meilleur compromis entre une valeur de la densité acceptable, un pourcentage d'anneaux assez proche des valeurs expérimentales et une valeur de la polarisabilité pas trop éloignée de celle obtenue lors du paramétrage du potentiel (6.34 u.a.), est obtenue avec $\epsilon_0 = 6.84 \text{ u.a.}$ Nous avons conservé cette valeur de polarisabilité modifiée et réalisé l'augmentation de

température avec ce nouveau potentiel : PIM* en suivant la procédure numérique énoncée plus haut. Dans la suite nous présentons les résultats obtenus avec PIM*. Une rapide comparaison des potentiels PIM et PIM* est réalisé en fin de section.

8.2 Coefficients de diffusion

En utilisant la relation d'Einstein on peut définir le coefficient de diffusion comme le coefficient de proportionnalité entre le déplacement carré moyen d'une particule i et le temps de diffusion dans la limite des temps longs :

$$D_i = \frac{1}{6t} \langle |\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0)|^2 \rangle \quad (8.1)$$

Nous avons représenté en figure 8.1 l'évolution des déplacements quadratiques moyens des atomes d'oxygène en fonction du temps de corrélation. Nous pouvons voir qu'en dessous de 1500 K il est difficile de sortir du régime de cage. A 1800 K il faut ≈ 30 ps pour atteindre le régime diffusif alors qu'à 1500K il faut typiquement 1000 ps pour commencer à y parvenir. A la suite des simulations NVT nous avons pu calculer les coefficients de diffusion à 1800 K. Les valeurs de ces coefficients sont respectivement pour les atomes d'oxygène et les atomes de bore : $1.7 \cdot 10^{-7}$ et $1.5 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

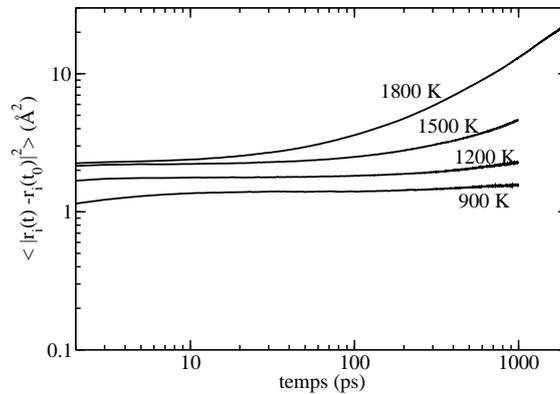


FIGURE 8.1 – Déplacements quadratiques moyens des atomes d'oxygène en fonction du temps pour différentes températures

Nous avons comparé les valeurs de nos coefficients d'auto-diffusion pour les atomes d'oxygène aux valeurs expérimentales de la viscosité en fonction de la température obtenues par Brazhkin et coll. [7]. Nous ne relevons que les valeurs de la viscosité à pression nulle : à 800 K est proche de 3000 Pa.s, à 1000 K ≈ 100 Pa.s, 1200 K ≈ 10 Pa.s et à 1800 K ≈ 2 Pa.s.

Nous pouvons relier D et η par la loi d'Eyring :

$$\frac{k_B T}{D} = \quad (8.2)$$

où k_B est la constante de Boltzman, T la température en K, η la viscosité en Pa.s. λ est le paramètre de saut en Å. Nous le prenons ici égal au rayon de l'ion oxyde (1.4 Å). A 1800 K, la température la plus élevée, en prenant la valeur expérimentale de la viscosité nous obtenons une valeur du coefficient de diffusion pour les atomes d'oxygène égale à $\approx 9.10^{-7} \text{ cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$. Le coefficient de diffusion de PIM* à cette même température est égal à $1,7.10^{-7} \text{ cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$. Cette valeur est plus faible que celle trouvée par la conversion de la valeur de la viscosité expérimentale mais elle est néanmoins du même ordre de grandeur. Cependant, le choix de prendre λ égal au rayon ionique est en partie arbitraire. La valeur du coefficient de diffusion expérimental n'est donc pas exacte mais représente une bonne approximation.

8.3 Structure

8.3.1 Densités et pourcentages d'anneaux boroxol

TABLE 8.1 – Résultats de la procédure numérique de l'augmentation en température obtenue à l'aide de PIM*(simulations NPT). Les valeurs entre parenthèses correspondent à l'écart quadratique moyen.

Températures (K)	simulations NPT (ns)	densité moyenne NPT ($\text{g}.\text{cm}^{-3}$)	% d'anneaux boroxol moyen NPT	densité expt. ($\text{g}.\text{cm}^{-3}$)	% d'anneaux expt.
900	325	1.66 (0.03)	33.9 (4)	1.6	47
1200	135	1.45 (0.04)	28.7 (5)	1.53	34
1500	200	1.48 (0.07)	23.8 (8)	1.5	25
1800	85	1.48 (0.07)	20.1 (7)	1.48	20

TABLE 8.2 – Résultats issus des simulations NVT.

Températures (K)	densité NVT ($\text{g}.\text{cm}^{-3}$)	% d'anneaux boroxol NVT	pression (GPa) NVT
900	1.64	34.6 (2)	0.2 (0.6)
1200	1.48	29.3 (2)	0.05 (0.7)
1500	1.58	21.6 (3)	0.2 (0.8)
1800	1.51	24.5 (5)	0.04 (0.8)

Nous résumons les résultats obtenus pour la densité et les pourcentages d'anneaux dans les tableaux 8.1 et 8.2 et dans les figures 8.2 et 8.3 en fonction du temps de simulation. Il est très difficile

d'obtenir des quantités "équilibrées". Concrètement nous pouvons dire que le temps d'équilibration est atteint lorsque les quantités observées n'évoluent plus et que le système est arrivé à quitter le régime de cage et à entrer dans un régime diffusif (voir section précédente). Aux plus basses températures, il faut attendre plus de 300 ns pour que la densité cesse apparemment d'évoluer, mais les résultats que nous présentons ne sont pas parfaitement équilibrés. Nous atteignons les limites des temps de simulation accessibles dans des temps raisonnables. Par cette phrase nous voulons dire que nous avons concaténé les variations de la densité et du pourcentage d'anneaux boroxol de chaque simulation NPT de 5 ns. Par exemple, la simulation totale à 900 K (325 ns) peut être décomposée en 65 simulations de 5 ns. Une simulation de 5 ns nécessite 2 jours de calculs sur 16 processeurs. Il a donc fallu un peu plus de 4 mois pour présenter les deux premières courbes de la figure 8.2.

Comme nous pouvons le voir dans la figure 8.2, pour les 3 premières températures on observe d'importantes fluctuations temporelles de la densité et du pourcentage d'anneaux avec une amplitude plus faible pour la densité que pour les anneaux. A plus haute température il faut beaucoup moins de temps pour obtenir un système présumé équilibré.

Nous comparons en figure 8.3 les valeurs issues de nos simulations NPT et NVT avec a) les valeurs expérimentales de la densité [5], [4], [8] et b) du pourcentage d'anneaux boroxol [6] et [9] (interpolations de données expérimentales obtenues à partir du pic Raman à 808 cm^{-1}). Nous observons que nos résultats NPT reproduisent les tendances des résultats expérimentaux : la densité moyenne et le pourcentage d'anneaux moyen diminuent avec la température. On peut penser que le temps d'équilibration des configurations n'est peut-être pas suffisamment long pour reproduire plus précisément les données expérimentales.

Nota Bene Dans le cas de la simulation à 1500 K, la densité de la configuration initiale (1.58 g.cm^{-3}) utilisée pour le run NVT (faisant suite à l'équilibration NPT) est sensiblement supérieure à la valeur expérimentale (1.5 g.cm^{-3}). Un nouveau run à la densité expérimentale est actuellement en cours.

Nous présentons maintenant les résultats concernant la modification du réseau de B_2O_3 sous l'augmentation de la température.

8.3.2 Facteurs de structure

En partie a) nos résultats sont comparés aux données expérimentales de diffraction de rayons-X [1] et on constate un très bon accord entre nos données et les données expérimentales. La partie b) de la figure 8.4 montre l'évolution des facteurs de structure totaux sous l'augmentation de la température. Sous l'effet de la température, la position du premier pic se décale légèrement à des plus faibles valeurs de Q . Mais quand la température augmente davantage (de 1200 K à 1800 K) on constate que les différences sur la position du premier pic deviennent minimales. Cette évolution de la position du premier pic de diffraction reflète essentiellement les changements de densité.

8.3.3 Fonctions de distribution radiales partielles

Nous présentons les fonctions de distributions radiales partielles dans la figure 8.5. Sous l'augmentation de la température, l'intensité du premier pic de chaque fonction de distribution radiale partielle diminue. Sa position se décale très légèrement à des plus grandes valeurs de r . Cela

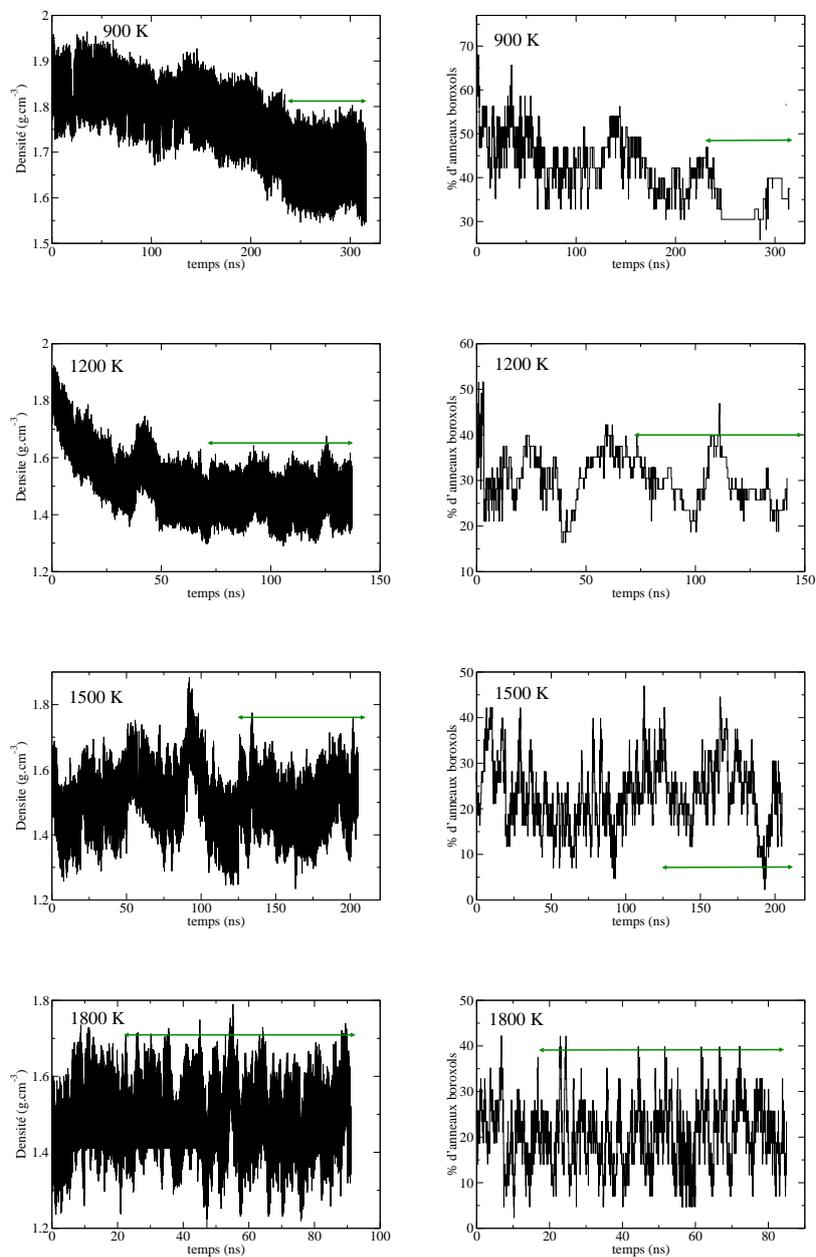


FIGURE 8.2 – Evolution de la densité et du pourcentage d’anneaux en fonction du temps de simulation à différentes températures : 900 K, 1200 K, 1500 K et 1800 K. Les doubles flèches vertes indiquent quelles portions des trajectoires ont été utilisées afin d’obtenir la densité moyenne et le pourcentage d’anneaux moyen.

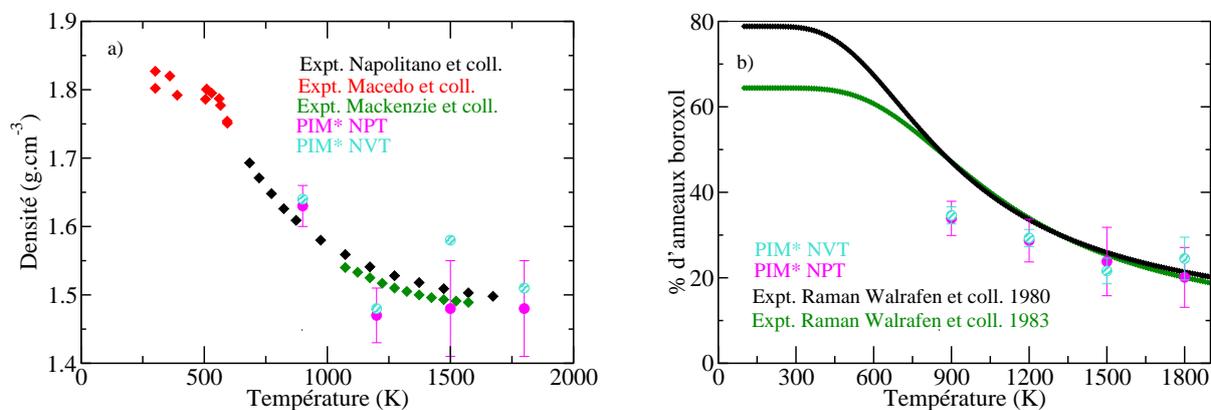


FIGURE 8.3 – Comparaison des valeurs nos simulations NPT et NVT avec les valeurs expérimentales pour a) la densité et b) le pourcentage d'anneaux. Les barres d'erreurs correspondant aux valeurs de (l'écart quadratique moyen).

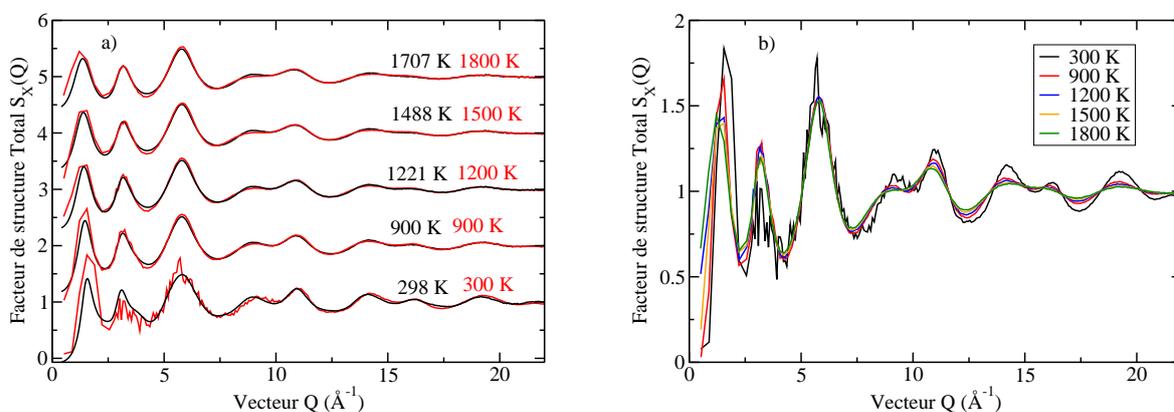


FIGURE 8.4 – Partie a) Evolution des facteurs de structure en comparaison des résultats expérimentaux de diffraction des rayons-X [1]. Les résultats expérimentaux sont représentés par les courbes noires et ceux issus de nos simulations par des courbes rouges. Les températures expérimentales et numériques sont respectivement notées en noir et en rouge à côté des courbes. Partie b) Evolution de ces mêmes facteurs de structure totaux sous l'augmentation de la température.

suggère une faible modification de l'ordre local sous l'augmentation de température. Nous avons calculé la coordinence moyenne des atomes de bore et d'oxygène à chaque palier de température. Ils sont répertoriés dans le tableau 8.3.

TABLE 8.3 – Valeurs moyennes des nombres de coordination des atomes de bore et d'oxygène à différentes températures.

	300 K	900 K	1200 K	1500 K	1800 K
O	2.00	2.00	1.9	1.9	1.9
B	3.00	3.00	2.9	2.9	2.9

On remarque que sous l'augmentation de la température la coordinence des atomes de bore et d'oxygène n'évolue pratiquement pas. La modification du réseau sous l'effet de la température ne passe pas par le changement de coordinence des atomes de bore.

L'évolution en fonction de la température des pics r_3 , r_5 et r_6 est un indice de la modification du réseau de B_2O_3 . La figure 8.6 montrent les différentes distances associées à ces pics. Dans l'étude réalisée en pression au chapitre précédent, nous avons vu que le pic corrélé à la disparition des anneaux est le pic r_3 situé à 2.75 Å sur la fonction de distribution radiale partielle $g_{OB}(r)$. Nous montrons un agrandissement de cette fonction de distribution radiale partielle dans la partie a) de la figure 8.7. Nous observons bien une diminution de l'intensité de ce pic à 2.75 Å en fonction de l'augmentation de température, ce qui correspond à une diminution du pourcentage d'anneaux en fonction de la température. La sensibilité des rayons-X met en valeur l'évolution en température de deux pics sur la $g_{OO}(r)$: r_5 et r_6 . Un zoom sur ces pics est réalisé dans la partie b) de la figure 8.7. On voit qu'à température ambiante, les 2 pics sont bien distincts et que sous l'augmentation de la température ces 2 pics se réunissent et deviennent indissociables. On ne peut plus distinguer les distances r_5 et r_6 à haute température. Nous montrons en figure 8.8 deux graphiques extraits de notre future publication [1]. Ils montrent des $T(r)$ expérimentales à température ambiante en partie a) et haute température en partie b). Ces fonctions sont les équivalentes des $G(r)$ totales mais corrigées des concentrations atomiques et des facteurs de formes atomiques. Elles sont comparées à nos fonctions de distributions radiale partielles $g_{OO}(r)$, $g_{BB}(r)$ et $g_{OB}(r)$. Le traitement et la mise en forme de ces données a été fait par Oliver Alderman. Nous observons bien un bon accord entre les pics de la $T(r)$ expérimentale et ceux des fonctions issues de nos simulations. La technique de diffraction des rayons-X est une technique suffisamment sensible pour retranscrire l'évolution de B_2O_3 en température et notamment l'évolution des anneaux boroxol.

8.3.4 Distributions Angulaires

Nous avons calculé la valeur moyenne de la distribution angulaire de l'angle B-O-B pour les oxygènes de type A inclus dans les anneaux boroxol. La nomenclature des types d'oxygène a déjà été présentée dans la partie bibliographique en figure 3.6. Les distributions angulaires des angles B-O-B correspondant à des oxygènes de type B, C ou D ont également été calculées. Ces autres types d'oxygènes ne font pas parti des anneaux boroxol et sont regroupés sous la désignation non-A dans la figure 8.9. La valeur moyenne de la distribution angulaire de l'angle moyen total B-O-B

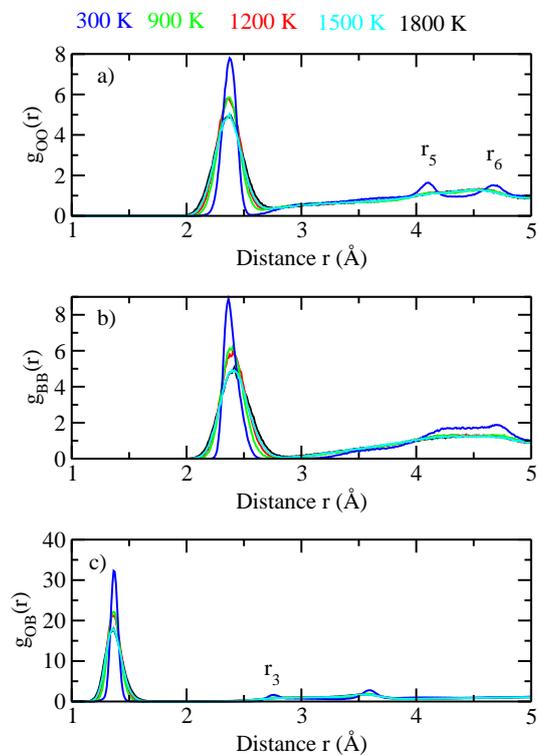


FIGURE 8.5 – Evolution des fonctions de distribution radiales partielles sous l’augmentation de la température a) $g_{OO}(r)$, b) $g_{BB}(r)$ et c) $g_{OB}(r)$

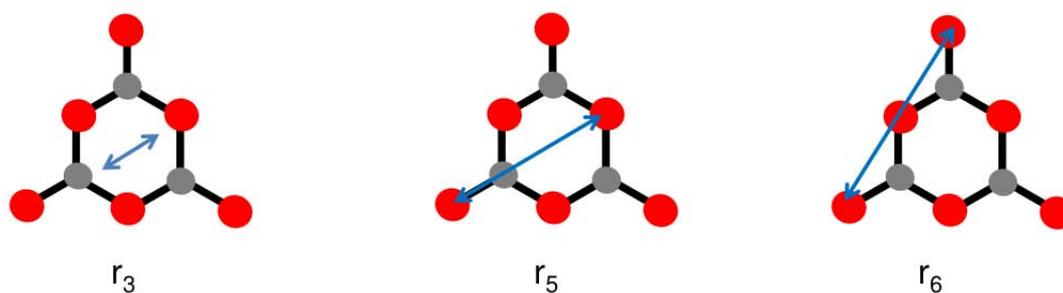


FIGURE 8.6 – Représentation schématique des distances r_3 , r_5 et r_6 dans un anneau boroxol. Les atomes de bore sont représentés en gris tandis que les atomes d’oxygènes sont représentés en rouge.

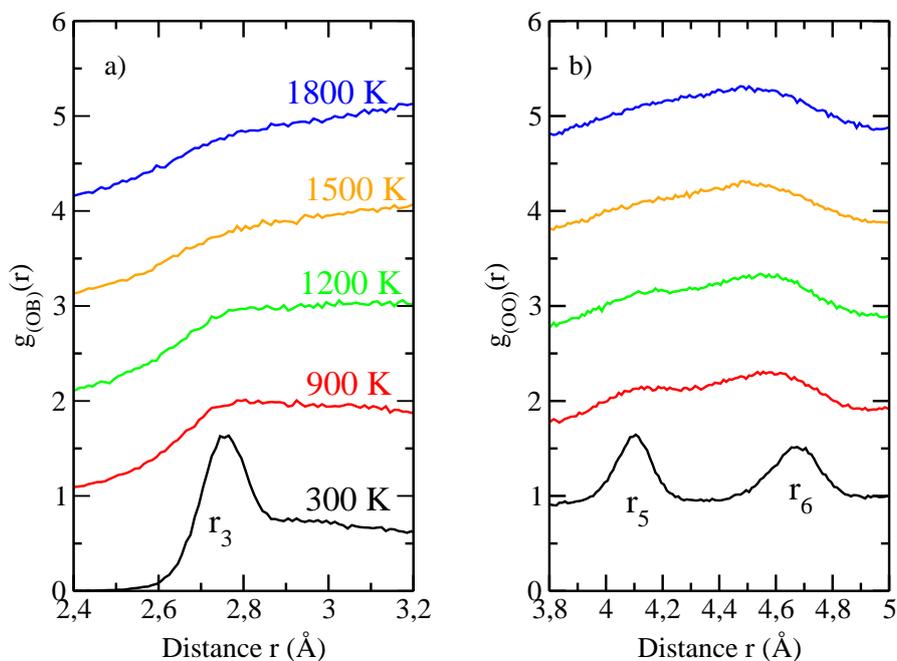


FIGURE 8.7 – Zoom sur la fonction de distribution radiale partielle $g_{OB}(r)$ entre 2.5 et 3.2 Å pour différentes températures.

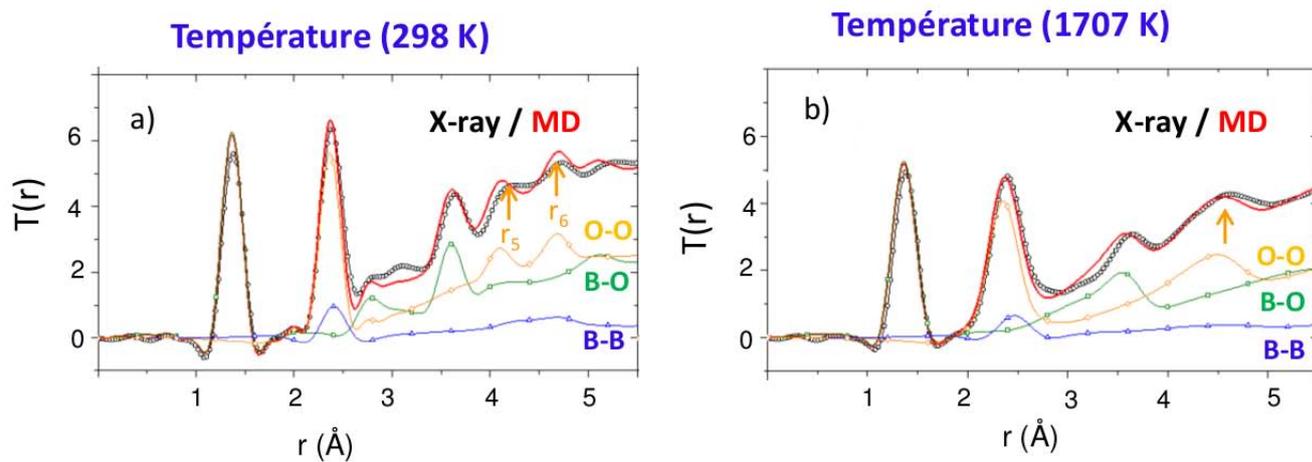


FIGURE 8.8 – Comparaison entre les $T(r)$ expérimentales et les $T(r)$ issues de nos simulations de dynamique moléculaire a) à température ambiante et b) à haute température.

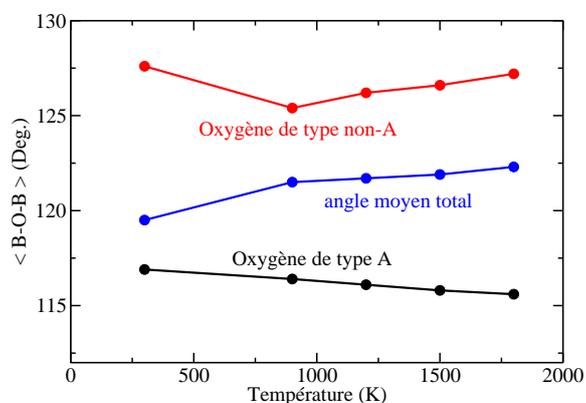


FIGURE 8.9 – Valeur moyenne de la distribution angulaire de l'angle B-O-B pour différents types d'oxygènes et pour l'angle total en fonction de la température.

en fonction de la température y est également représentée. On voit que sous une augmentation de température la valeur moyenne de l'angle s'éloigne de la valeur initiale à température ambiante. Pour les oxygène de type A cela reflète la déformation des anneaux boroxol. L'angle moyen des oxygènes de type non-A et l'angle moyen B-O-B total (oxygènes de types A et non-A non discernés) augmentent légèrement en fonction de la température. On assiste à une modification des unités structurales sous l'augmentation de la température. Les anneaux boroxol sont progressivement déformés jusqu'à leur disparition (ouverture) au profit d'espèces incluant des oxygènes de type B, C ou D. La proportion d'oxygène de type A diminue alors que celle de type non-A augmente aboutissant à l'augmentation de l'angle moyen total en fonction de la température. L'ordre à moyenne portée ainsi obtenu est donc plus proche d'un réseau aléatoire d'unités BO_3 .

8.4 Comparaison des potentiels PIM et PIM*

Nous comparons maintenant certaines données entre PIM et PIM*. Nous avons aussi calculé la diffusivité obtenue à l'aide du potentiel PIM à 1800 K à partir de la même configuration de départ. Le temps d'équilibration est égal à 85 ns. Les résultats de cette comparaison entre les potentiels sont représentés dans le tableau 8.4 et dans la figure 8.10. On montre des valeurs des coefficients d'auto-diffusion des atomes d'oxygène, des valeurs de la densité et du pourcentage de bores en boroxol.

Nous pouvons dire à partir de ce tableau que les diffusivités de PIM et de PIM* sont très proches bien que la valeur obtenue par PIM soit plus faible que celle de PIM*. La proportion d'anneaux obtenue avec PIM (8%) semble sous-estimer la valeur expérimentale (20%). Le paramètre de polarisabilité augmenté de PIM* permet de s'en approcher davantage. Une autre conséquence de l'augmentation de la polarisabilité du potentiel se voit au niveau de la valeur de l'angle B-O-B pour les oxygènes inclus dans les anneaux boroxol (de type A) à température ambiante. Pour PIM,

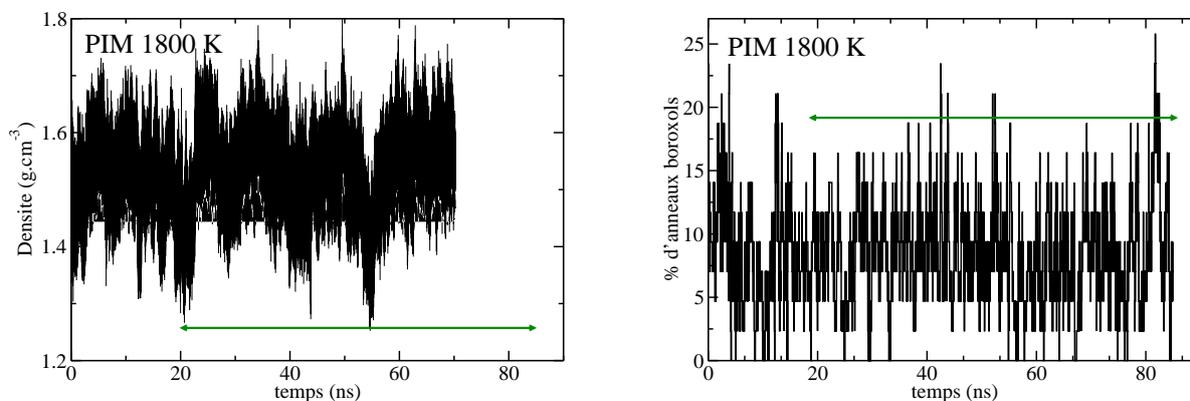


FIGURE 8.10 – Evolution de la densité et du pourcentage d’anneaux boroxol en fonction du temps pour PIM

TABLE 8.4 – Comparaison de différentes observables à 1800 K entre PIM et PIM* et des données expérimentales. Les valeurs des coefficients d’auto-diffusion sont proportionnels à $10^{-7} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, la densité est exprimée en $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ et les anneaux boroxol en pourcentages. Les valeurs entre parenthèses correspondent à l’écart quadratique moyen.

	PIM	PIM*	expt. 1800 K
ρ	1.52 (0.06)	1.48 (0.07)	1.48
f	8.3 (4)	20.1 (7)	20
D_O	1.2	1.7	≈ 9

cette valeur est égale à 118.5° . Pour PIM* elle est plus faible : 116.9° . On voit que les anneaux décrits par PIM* sont moins planaires que ceux décrits par PIM (la valeur de l’angle est plus éloignée de 120°), ce qui constitue un artefact de ce potentiel (la valeur obtenue en *ab-initio* est égale à 118.7°).

8.5 Anomalie de diffusion en pression et en température

Dans la partie bibliographique nous avons déjà mentionné l’anomalie de diffusion observée numériquement par deux études. La première est celle de Diefenbacher et McMillan [2]. Elle a été réalisée à l’aide de simulations de dynamique moléculaire empirique. La seconde est celle de Ohmura et coll. [3] réalisée par simulations de dynamique moléculaire *ab-initio*. Les deux études mentionnent un maximum du coefficient de diffusion en fonction de la pression. Dans cette partie nous explorons ce phénomène avec nos potentiels. Seuls sont présentés les résultats initialement obtenus avec le potentiel PIM. Des calculs avec PIM* sont actuellement en cours

Détails numériques

A partir d'une configuration de 800 atomes (480 O et 320 B) à 1800 K à 1.5 g.cm^{-3} et contenant $\approx 20 \%$ d'anneaux nous avons réalisé toute une série de compressions NPT jusqu'à 3.2 g.cm^{-3} . Pour chacune de ces simulations la densité est augmentée de 0.1 g.cm^{-3} afin d'obtenir une nouvelle taille de boîte et de commencer une nouvelle simulation NPT jusqu'à arriver à la densité finale. Après avoir obtenu toutes ces configurations nous lançons pour chaque densité une première simulation d'équilibration NVT de 5 nanosecondes suivit d'une simulation NVT de production de 5 nanosecondes également. Les mesures d'analyses structurales ou de diffusivité ont toujours été réalisées sur ces 5 dernières nanosecondes. Ensuite nous avons fait varier la température. Le système est chauffé de 1800 K à 2500 K en 10 ns ; cela équivaut à une vitesse de chauffe de $7.10^{10} \text{ K.s}^{-1}$. Parallèlement, le système est refroidi de 1800 K à 1500 K en 15 ns (vitesse de trempe de $2.10^{10} \text{ K.s}^{-1}$). Puis, il est refroidi jusqu'à 1200 K en 10 ns (vitesse de trempe de $3.10^{10} \text{ K.s}^{-1}$) et enfin en 10 ns à 650 K (vitesse de trempe de $5.5.10^{10} \text{ K.s}^{-1}$). Pour chaque température étudiée (2500 K, 1800 K, 1500 K, 1200 K et 650 K) une trajectoire de production de 5 ns fait suite à une trajectoire d'équilibration de 5 ns.

Grâce à l'équation de Stokes-Einstein présentée plus haut, nous avons calculé les coefficients d'auto-diffusion des atomes de bore et d'oxygène dans B_2O_3 en phase liquide. La figure 8.11 montre l'évolution des coefficients d'auto-diffusion en fonction de la densité pour les 4 températures les plus élevées. On observe que le coefficient de diffusion augmente jusqu'à une valeur maximale en fonction de la densité et diminue ensuite. C'est ce qu'on appelle l'anomalie de diffusion. La valeur de ce maximum dépend de la température ainsi que de la valeur de la densité. La valeur de la densité à laquelle se produit le maximum de diffusion croît lorsque la température diminue : 2.7 g.cm^{-3} à 2500 K contre 2.9 g.cm^{-3} à 1800 K.

Mécanisme hypothétique

Comme l'avait suggéré Ohmura et col. [3] à haute température et haute pression l'apparition de défauts de coordinence perturbe le réseau de B_2O_3 . Ces défauts peuvent jouer le rôle d'espèces transitoires, rompant partiellement le réseau établi et augmentant ainsi de la diffusivité des atomes. Cette diffusivité augmente jusqu'à ce que le réseau se retrouve trop comprimé pour permettre davantage de mobilité. On assiste alors à une diminution de la diffusivité. Nous proposons une explication qualitative en essayant de corrélérer l'augmentation du nombre de coordination moyen au maximum de diffusion.

Nous observons sur la partie a) de la figure 8.12 que le maximum de diffusion se produit sous différentes pressions en fonction de la température. Les pressions auxquelles se produisent les maximum sont indiquées par des flèches. A 2500 K ce maximum se produit aux alentours de 12 GPa tandis qu'à 1800 K il se produit vers 15 GPa. A plus haute température le maximum est décalé vers de plus basses pressions. La partie b) de la figure 8.12 représente les pourcentages de coordinences partielles de l'oxygène en fonction de la pression. Lorsque la pression augmente la coordinence moyenne des atomes d'oxygène augmente progressivement depuis sa valeur initiale (2). A 2500 K on voit que le pourcentage d'oxygène en coordinence 3 augmente vers 5 GPa tandis que cette augmentation se produit vers 10 GPa à 1800 K. Aux pressions correspondants au maximum de diffusion (indiquées par des flèches), le pourcentage d'oxygène en coordinence 3 est $\approx 10 \%$

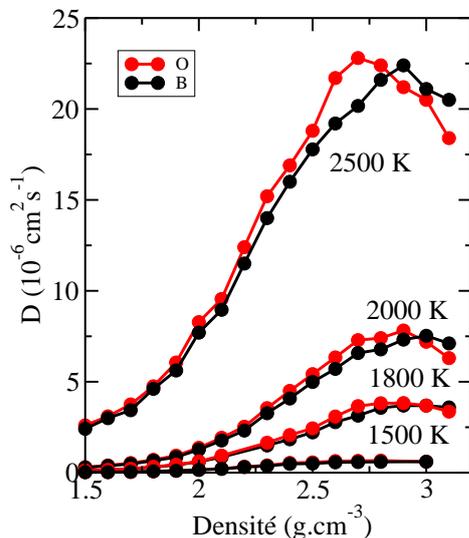


FIGURE 8.11 – Coefficients d’auto-diffusion des atomes de bore et d’oxygène en fonction de la densité pour les 4 températures les plus élevées.

aux deux températures considérées. Le pourcentage de bore en coordinence 4 est $\approx 15\%$ à ces deux températures. Les oxygènes en coordinence 3 et les bores en coordinences 4 jouent le rôle de défauts qui participent à la destruction du réseau. Nous n’avons pas encore terminé les calculs sous pression (de 1.5 à 3.2 $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$) dans le liquide avec PIM*. Nous espérons que cela pourra apporter un nouvel éclairage sur l’anomalie de diffusion.

8.6 Conclusion

Des simulations de dynamiques moléculaires de B_2O_3 sous haute température ont été réalisées à l’aide d’un potentiel présentant une valeur augmentée de la polarisabilité par rapport à celle obtenue d’après le paramétrage *ab-initio*. C’est la première étude numérique qui retrace un suivi en température de la densité et du pourcentage d’anneaux boroxol. Les résultats ont été confrontés à des données expérimentales de diffraction de rayons-X [1]. L’accord avec l’expérience est globalement bon. Avec ce potentiel nous avons pu suivre l’évolution du réseau à moyenne portée sous une augmentation de température. La valeur moyenne de l’angle B-O-B des oxygènes inclus dans les anneaux boroxol diminue sous l’effet de la température reflétant leur déformation progressive. A haute température le réseau de B_2O_3 est plus proche d’un réseau aléatoire que du réseau structuré qui existait à température ambiante. Par exemple à 1800 K on ne trouve plus que 24% de bores en boroxol. Nous avons également observé un phénomène de diffusion anormale de B_2O_3 : les coefficients d’auto-diffusion des atomes de bore et d’oxygène augmentent sous l’effet de la pression. Le mécanisme sous-jacent n’est pas parfaitement explicité. Nous pouvons dire que les défauts de

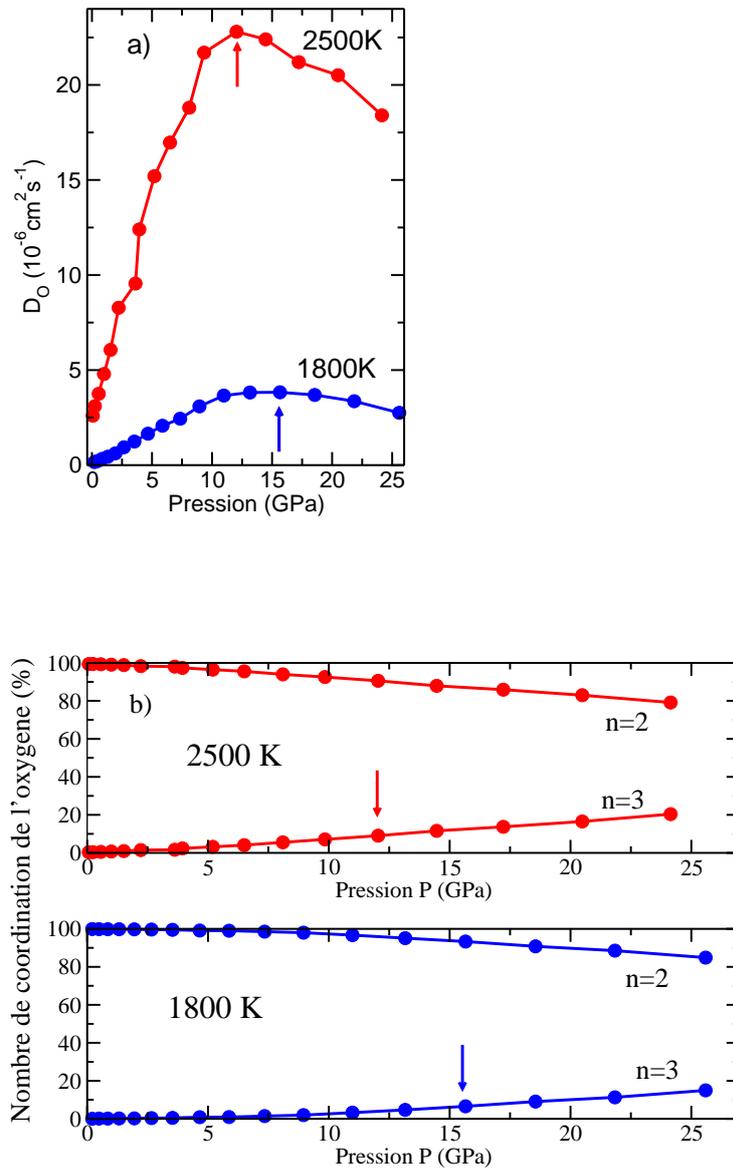


FIGURE 8.12 – a) Coefficients de diffusion de l'oxygène en fonction de la pression pour 2 températures 2500 K et 1800 K. b) Nombres de coordination partiels de l'oxygène (en pourcentage) en fonction de la pression pour 2 températures.

coordination rompent partiellement le réseau de B_2O_3 jusqu'à ce que le système soit trop comprimé et que la diffusivité diminue alors.

Bibliographie

- [1] O.L.G. Alderman, G. Ferlat, A. Baroni, M. Salanne, M. Micoulaut, C.J. Benmore, A. Lin, A. Tamalonis, and J.K.R. Weber. *Travail en préparation*, 2015.
- [2] J. Diefenbacher and P.F. McMillan. *J. Phys. Chem. A*, 105 :7973, 2001.
- [3] S. Ohmura and F. Shimojo. *Phys. Rev. B*, 81 :014208, 2010.
- [4] A. Napolitano, P.B. Macedo, and E.G. Hawkins. *J. Am. Ceram. Soc.*, 48 :613, 1965.
- [5] P.B. Macedo, W. Capps, and T.A. Litovitz. *J. Chem. Phys.*, 44 :3357, 1966.
- [6] G.E. Walrafen, S.R. Samanta, and P.N. Krishnan. *J. Chem. Phys.*, 72 :113, 1980.
- [7] V.V. Brazhkin, I. Farmam, K.-I. Funkoshi, M. Kanzaki, Y. Katayama, A.G. Lyapin, and H. Saitoh. *Phys. Rev. Lett.*, 105 :115701, 2010.
- [8] J.D. Mackenzie and W.F. Claussen. *J. Am. Chem. Soc.*, 44 :79, 1961.
- [9] G.E. Walrafen, M.S. Hokmabadi, P.N. Krishnan, S. Guha, and R.G. Muro. *J. Chem. Phys.*, 79 :3609, 1983.

Chapitre 9

Etude structurale de B_2O_3 en phase cristalline

Sommaire

9.1 Comparaisons sans forces de dispersion	121
9.2 Comparaisons incluant les forces de dispersion	123
Bibliographie	124

Dans ce court chapitre nous allons comparer les énergies des polymorphes prédits à l'aide de calculs DFT par Ferlat et coll. [1] aux énergies de ces mêmes polymorphes obtenues à l'aide de tous nos potentiels PIM, PIM* et AIM avec et sans forces de dispersion. Nous avons brièvement expliqué la méthode d'obtention de ces polymorphes par calculs *ab-initio* dans le chapitre bibliographique dans la section des études en phase cristalline. Pour chaque potentiel, et indépendamment de la présence ou non des forces de dispersion, nous avons réalisé le calcul des énergies de chaque polymorphe directement à partir de la configuration générée par calculs DFT sans relaxation de géométrie.

9.1 Comparaisons sans forces de dispersion

Ces premiers calculs sans forces de dispersion permettent une comparaison directe avec les calculs *ab-initio*. L'origine des énergies est E_0 celle de B_2O_3 -I. Sur la figure 9.1 on peut observer que la figure a) comporte 26 cristaux et une échelle en énergie comprise entre -1.3 et 4.7 kcal/mole B_2O_3 . Faisons une première comparaison avec les cristaux de la figure b) obtenus à l'aide de PIM. Son échelle d'énergie s'étend entre -2.5 et 3.2 kcal/mole B_2O_3 . Cette figure comporte 25 cristaux comparativement aux 26 obtenus par calculs *ab-initio*. Avec chacun des potentiels il n'a pas été possible d'obtenir l'énergie du cristal T11-b. Les énergies des cristaux obtenues avec PIM sont globalement plus basses que celles obtenues par *ab-initio*. A l'exception de T0-b, PIM reproduit l'abaissement énergétique des cristaux composés d'anneaux boroxol : ce sont ceux de plus basses énergies.

Continuons avec les cristaux obtenus à l'aide de PIM* représentés dans la figure c). Cette figure compte 22 cristaux. Nous avons choisi de montrer la fenêtre énergétique qui comporte le plus de polymorphes. Les cristaux manquants sont en dehors de cette fenêtre. La valeur du

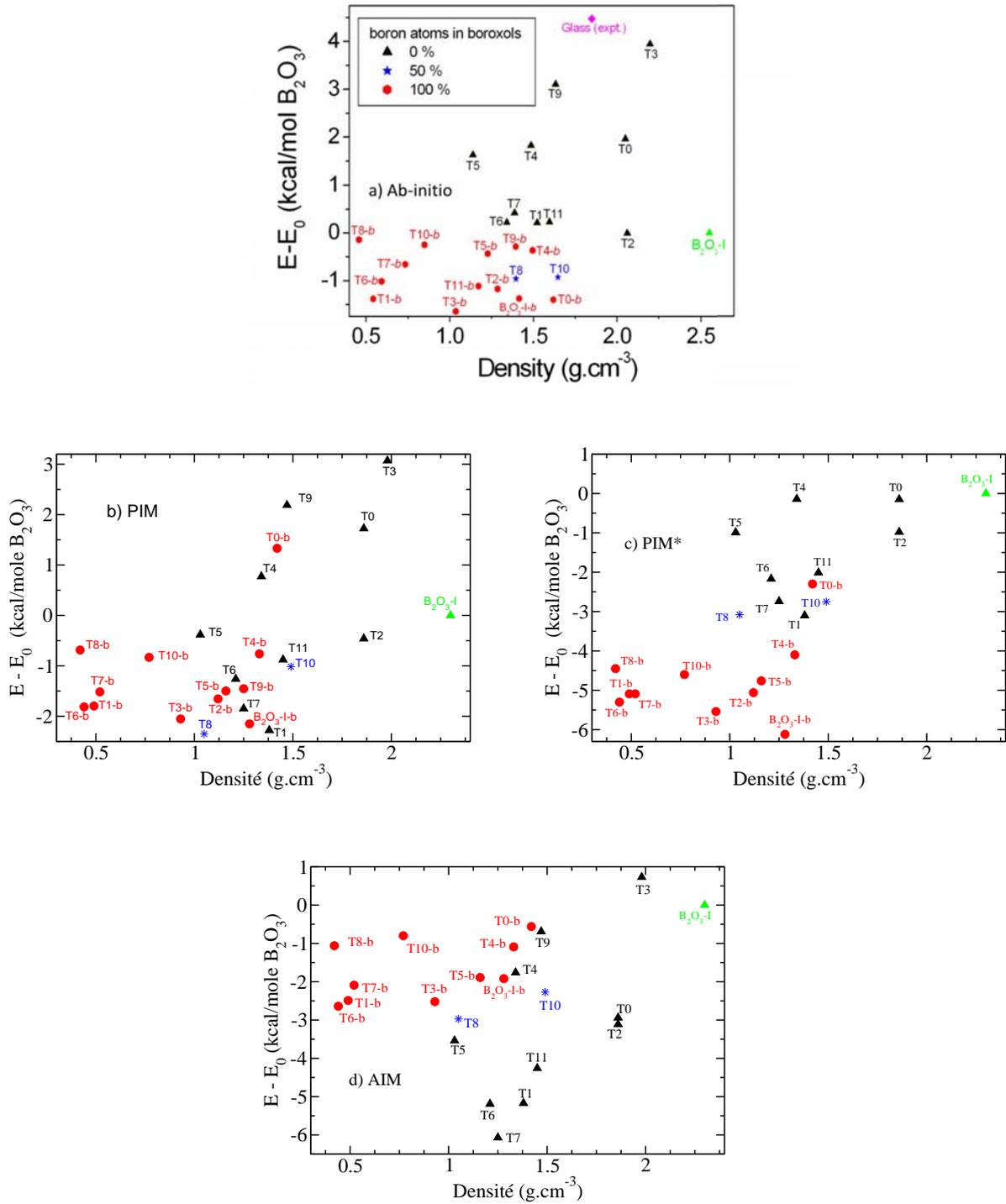


FIGURE 9.1 – Energies des polymorphes en fonction de leur densité obtenus par a) calculs *ab-initio* (image tirée de [2]), b) PIM, c) PIM* et d) AIM.

terme de polarisabilité de PIM* est plus élevée que celle de PIM. Elle avait été augmentée dans le but de mieux reproduire le pourcentage d'anneaux boroxols sous l'augmentation de température comme nous l'avons expliqué dans le chapitre de résultats en phase liquide. L'échelle d'énergie est comprise entre -6.2 et 1 kcal/mole B_2O_3 . Cette échelle d'énergie est globalement plus basse que l'échelle des énergies *ab-initio*. Bien qu'il y ait une démarcation énergétique plus marquée entre les cristaux composés d'unités boroxols et ceux d'unités BO_3 que dans le cas de PIM, aucun des cristaux constitué d'unités BO_3 n'ont une énergie plus élevée que celle de B_2O_3 -I.

Terminons par les énergies des cristaux obtenues à l'aide d'AIM en figure d) : elle comporte 23 cristaux. Comme il est expliqué dans le chapitre 3, ce potentiel a été ajusté sur des configurations contenant des bores en coordinence 4. L'échelle en énergie s'étend de -6.3 à 1 kcal/mole B_2O_3 . L'échelle en énergie est similaire à celle obtenue à l'aide de PIM*. Ce potentiel ne reproduit pas la stabilisation énergétique des cristaux constitués d'anneaux boroxol : ils sont presque tous situés aux énergies les plus élevées et ce sont les cristaux constitués d'unités BO_3 qui sont favorisés énergétiquement. Seul T3 a une énergie positive et plus élevée que B_2O_3 -I sur cette figure.

Nous pouvons commencer par dire que les échelles en énergies sont similaires pour les 3 potentiels. Ces échelles permettent une comparaison entre polymorphes d'environ 5 kcal/mole B_2O_3 globalement. Cela constitue une bonne discrimination énergétique entre les polymorphes. Nous donnons la valeur du paramètre Δ pour chaque potentiel. Il correspond à la différence en valeur absolue entre les énergies *ab-initio* et les énergies calculées par les potentiels classiques pour l'ensemble des cristaux. Pour PIM, PIM* et AIM Δ est respectivement égal à 0.91, 2.89 et 3.09. L'erreur la plus faible avec les données *ab-initio* est réalisée avec le potentiel PIM. Le fait que la valeur de polarisabilité de PIM* ait été augmenté doit être la cause des basses énergies des cristaux contenant des anneaux boroxols. AIM stabilise davantage les cristaux constitués d'unités BO_3 . Il a été ajusté sur des phases contenant des bores tétra-coordonnés. Cependant aucun des cristaux ne comporte des bores en coordinence 4. On peut penser que les structures constituées d'unités BO_3 sont moins planaires que celles constituées d'anneaux boroxol et qu'en conséquence le potentiel AIM déstabilise les structures les plus planes. Le potentiel PIM ajusté sur des configurations ne contenant que du bore en coordinence 3 et dont la valeur de la polarisabilité a été configurée directement à partir des simulations *ab-initio* représente le meilleur compromis. Nous pouvons dire que PIM est le potentiel le plus pertinent à basse pression et basse densité.

9.2 Comparaisons incluant les forces de dispersion

Dans la suite de ce chapitre, nous comparons les calculs de nos polymorphes cristallins avec les interactions de dispersion. La partie a) de la figure 9.2 montre les énergies des cristaux *ab-initio* corrigées de la dispersion par la méthode de Tkatchenko-Scheerer [3]. L'échelle des énergies est décalée de 0 à 10 kcal/mole B_2O_3 . L'ordre des cristaux change également. On n'observe plus de démarcations énergétique entre les cristaux de boroxol et d'unités BO_3 . Pour la partie b) l'échelle en énergie est décalée de -1.7 à 5 kcal/mole B_2O_3 . L'origine des énergies est toujours donnée par B_2O_3 -I. La position des cristaux est complètement modifiée par l'ajout des forces de dispersion. Les structures cristallines constituées d'unités boroxol ne sont plus stabilisées énergétiquement, elles sont dans la même gamme énergétique que les cristaux constitués d'unités BO_3 , comme c'est le cas sur la figure *ab-initio*. Cependant, seuls B_2O_3 -I-b et T2-b ont des énergies inférieures à

B_2O_3 -I toutes les autres sont positives.

Continuons avec le potentiel PIM*. La figure c) s'étend de -5 à 5 kcal/mole B_2O_3 . L'inclusion des forces de dispersion entraîne un important décalage énergétique des cristaux. Un certain nombre de structures ont maintenant une énergie positive alors que ce n'était pas le cas sans l'ajout des forces de dispersion. Avec ce potentiel on retrouve une stabilisation des structures cristallines constituée d'unités boroxol : elles restent celles de plus basses énergies à l'exception de T0-b. Ce doit probablement être à cause de la valeur augmentée de la polarisabilité.

Terminons avec le potentiel AIM. L'échelle des énergies de la figure en partie a) s'étend de -1 à 7 kcal/mole B_2O_3 . La majorité des cristaux accèdent à une énergie positive et on observe que ceux constitués d'unités BO_3 sont toujours favorisés énergétiquement. Les structures contenant des anneaux boroxols sont décalées vers les énergies les plus élevées jusqu'à 7 kcal/mole B_2O_3 .

L'inclusion des forces de dispersion augmente de façon systématique la valeur de énergies des cristaux par rapport à celle de B_2O_3 -I. Indépendamment des potentiels, on peut dire que plus les structures des cristaux sont denses plus la correction énergétique apportée par les forces de dispersion est faible comme par exemple le cristal T2. Les cristaux ayant les densités les plus faibles comme T6-b subissent des corrections énergétiques plus importantes. Nous pouvons presque dire que la dispersion agit comme une "pression interne" sur les structures cristallines. Pour terminer ce court chapitre de test qualitatif sur nos 3 potentiels en phase cristalline, nous pouvons dire que le potentiel reproduisant au mieux les données *ab-initio* avec ou sans forces de dispersion est le potentiel PIM. Il est le plus apte pour décrire la structure de B_2O_3 à basse pression et basse densité.

Bibliographie

- [1] G. Ferlat, A.P. Seitsonen, M. Lazzeri, and F. Mauri. *Nature Mat.*, 11 :925, 2012.
- [2] G. Ferlat. *Rings in Network Glasses : The B_2O_3 Case. Chapt. 14 of Molecular Dynamics Simulations of Disordered Materials*. Springer, 2015.
- [3] A. Tkatchenko and M. Scheffer. *Phys. Rev. Lett.*, 102 :073005, 2008.

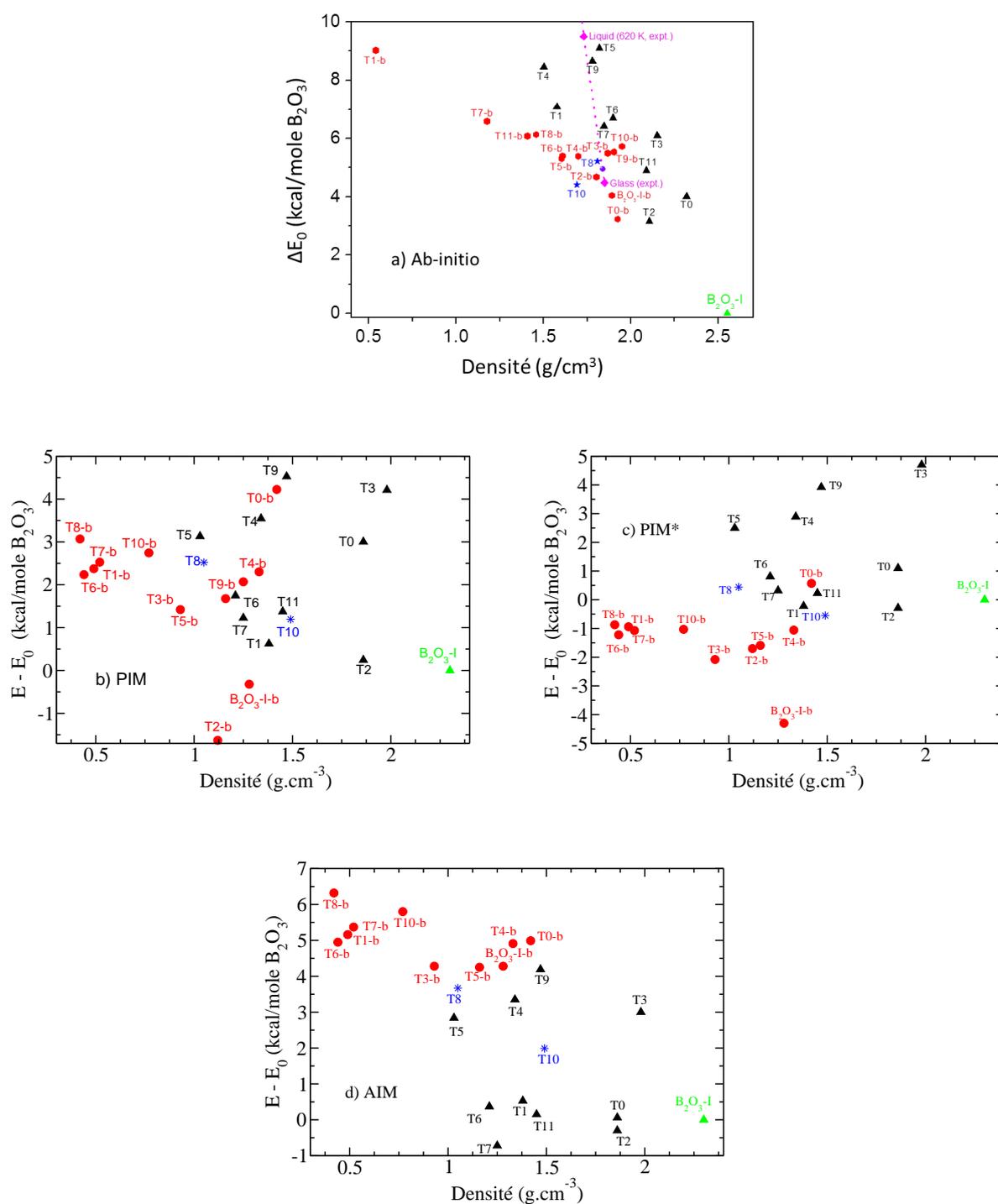


FIGURE 9.2 – Energies des polymorphes en fonction de leur densité obtenus par calculs incluant des forces de dispersion : a) *ab-initio*, b) PIM, c) PIM* d) AIM.

Chapitre 10

Conclusion

Sommaire

10.1 Conclusion	127
10.2 Perspectives	128
Bibliographie	128

10.1 Conclusion

Lors de cette thèse, nous avons réalisé des simulations de dynamique moléculaire de B_2O_3 en phases cristalline, liquide de vitreuse à l'aide de 3 potentiels polarisables obtenus à partir de simulations *ab-initio* : PIM, PIM* et AIM. En comparaison des précédents potentiels empiriques existant dans la littérature nos potentiels représentent une avancée majeure pour l'étude de la structure de B_2O_3 . En phase vitreuse nous avons suivi la compression de B_2O_3 sous température ambiante à l'aide de PIM et AIM. Au niveau de la structure, PIM et AIM reproduisent les facteurs de structure avec une précision comparable à des calculs *ab-initio* avec des temps de calculs beaucoup plus courts. Les résultats de cette compression ont été comparés à des données expérimentales (diffraction de neutrons [1], diffraction des rayons-X [2]). AIM, qui est le meilleur potentiel pour des études sous pression, ne sous-estime pas la dépendance en pression de la densité et l'augmentation du nombre de coordination sous une augmentation de pression jusqu'à une dizaine de GPa. Il résulte de cette compression une modification de l'ordre à moyenne portée : on assiste à une diminution de la quantité des anneaux boroxol et à l'apparition de bores en coordination 4 au fur et à mesure que la pression augmente.

En phase liquide nous avons réalisé deux études. La première est l'évolution de la structure depuis le verre ambiant jusqu'aux températures du liquide en suivant la pression expérimentale (0 GPa). Cette étude nous a amené à recalibrer le paramètre de la polarisabilité de notre potentiel et montre l'importance de ce paramètre sur la stabilité des anneaux à haute température. Le potentiel PIM* possède une polarisabilité plus élevée que celle de PIM et l'utilisation de ce potentiel a permis de suivre au cours du temps l'évolution de la densité et du pourcentage d'anneaux sous l'augmentation de la température. Les résultats de cette étude ont été comparés à des mesures de diffraction de rayons-X [3]. Nous avons quantifié la disparition des anneaux

sous l'augmentation de la température. Dans une seconde étude, Le potentiel PIM reproduit le phénomène d'anomalie de diffusion de B_2O_3 sous pression (une augmentation des coefficients d'auto-diffusion des atomes de bore et d'oxygène en fonction de la pression). En phase cristalline, nous avons comparé avec nos 3 potentiels, l'énergie de polymorphes cristallins prédits par calculs *ab-initio* [4]. Cette étude qualitative sur la qualité des potentiels nous permet de dire que le potentiel reproduisant le mieux les données *ab-initio* à basse densité et basse pression est le potentiel PIM. Nous avons donc étudié le polyamorphisme de B_2O_3 ainsi que le phénomène de dissolution des anneaux boroxol sous haute pression et sous haute température. Néanmoins, on ne dispose pas d'un seul potentiel unique transférable à chacune des phases. B_2O_3 est un système iono-covalent complexe. Un potentiel unique devrait être capable de s'adapter à différents états de coordinence, reproduire l'évolution de l'ordre à moyenne portée (donné par les anneaux boroxol) sous haute pression et haute température. Cela peut mettre en évidence l'importance d'avoir un large choix de configurations initiales lors du paramétrage des potentiels (pression, température, coordinence).

10.2 Perspectives

Dans un futur proche nous espérons reproduire l'anomalie de diffusion avec PIM* et AIM afin de voir comment la valeur de la polarisabilité et l'augmentation de la coordinence moyenne des atomes peuvent influencer sur la position en pression du maximum de diffusion. Nous aurions alors une indication plus précise du mécanisme sous jacent. Ces potentiels pourront être utilisés pour réaliser des simulations plus complexes mettant en jeu des potentiels empiriques comme la métadynamique ou des simulations visant à obtenir de nouveaux diagrammes de phase pour B_2O_3 . Par la suite il serait intéressant d'étendre cette méthode d'obtention de potentiels à des systèmes plus complexes comme les borates d'alcalin $(M_2O)_x(B_2O_3)_{(1-x)}$ où M est un alcalin et x la concentration en alcalin. L'ajout d'alcalins augmente la coordinence des atomes de bore de 3 à 4 (effet analogue à une compression). Ces potentiels peuvent servir de point de départ pour étudier les modifications structurales causées par les alcalins sur le réseau de B_2O_3 et peut-être comprendre l'origine de l'anomalie des borates déjà mentionnée dans l'introduction de cette thèse. Elle correspond à l'augmentation de la coordinence des atomes de bores en fonction de la concentration en alcalin, jusqu'à une valeur maximale et une diminution ensuite.

Bibliographie

- [1] A. Zeidler, K. Wezka, D.A.J. Whittaker, P.S. Salmon, A. Baroni, S. Klotz, H.E. Fischer, M.C. Wilding, C.L. Bull, M.G. Tucker, M. Salanne, G. Ferlat, and M. Micoulaut. *Phys. Rev. B*, 90 :024206, 2014.
- [2] V.V. Brazhkin, Y. Katayama, K. Trachenko, O.B. Tsiok, A.G. Lyapin, E. Artacho, M. Dove, G. Ferlat, Y. Inamura, and H. Saitoh. *Phys. Rev. Lett.*, 101 :035702, 2008.
- [3] O.L.G. Alderman, G. Ferlat, A. Baroni, M. Salanne, M. Micoulaut, C.J. Benmore, A. Lin, A. Tamalonis, and J.K.R. Weber. *Travail en préparation*, 2015.
- [4] G. Ferlat, A.P. Seitsonen, M. Lazzeri, and F. Mauri. *Nature Mat.*, 11 :925, 2012.