



HAL
open science

Étude des propriétés physicochimiques de verres borosilicatés et de borosilicates de lanthane par dynamique moléculaire à partir d'un champ de force polarisable

Fabien Pacaud

► **To cite this version:**

Fabien Pacaud. Étude des propriétés physicochimiques de verres borosilicatés et de borosilicates de lanthane par dynamique moléculaire à partir d'un champ de force polarisable. Chimie théorique et/ou physique. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2016. Français. NNT : 2016PA066504 . tel-01525820

HAL Id: tel-01525820

<https://theses.hal.science/tel-01525820>

Submitted on 22 May 2017

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

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



Thèse de doctorat

Pour l'obtention du grade de

Docteur de l'Université Pierre et Marie Curie

École doctorale de Chimie Physique et Chimie Analytique de Paris Centre

Étude des propriétés physicochimiques de verres borosilicatés

et de borosilicates de lanthane par dynamique moléculaire

à partir d'un champ de force polarisable

Présentée par : Fabien PACAUD

Directeur de thèse : Mathieu SALANNE

Co-directeur de thèse : Jean-Marc DELAYE

Soutenance publique prévue le 24 Novembre 2016 devant un jury composé de :

Mme. Anne TANGUY Rapporteur

M. Riccardo SPEZIA Rapporteur

Mme. Isabelle GIBOIRE Examineur

Mme. Ekaterina BUROV Examineur

M. Bertrand GUILLOT Examineur

M. Andrey G. KALINICHEV Examineur

M. Guillaume FERLAT Invité

M. Mathieu SALANNE Directeur de thèse

M. Jean-Marc DELAYE Co-directeur de thèse

Remerciements

Cette thèse a été menée dans un premier temps au sein du laboratoire Physicochimie des Electrolytes et Nanosystèmes interfaciaux (PHENIX) de l'Université Pierre et Marie CURIE sous la direction de Mathieu SALANNE puis au sein du Laboratoire des Matériaux et Procédés Actifs (LMPA) du CEA Marcoule sous la tutelle de Jean-Marc DELAYE. Je tiens particulièrement à remercier mes deux encadrants pour la liberté qu'ils m'ont laissée au cours de cette thèse tout en gardant une grande disponibilité lorsque j'en avais besoin. J'ai ainsi pu bénéficier de leur grande expertise scientifique et de leur expérience du monde de la recherche, ce qui m'a beaucoup apporté.

C'est avec un profond honneur que je souhaite remercier Anne TANGUY et Ricardo SPEZIA d'avoir accepté d'évaluer mes travaux en qualité de rapporteurs ainsi que les autres membres de mon jury : Isabelle GIBOIRE, Ekaterina BUROV, Bertrand GUILLOT, Andrey KALINICHEV et Guillaume FERLAT.

Bien que ces travaux soient essentiellement basés sur des simulations informatiques, de nombreuses collaborations ont été menées pour l'obtention de données expérimentales. J'aimerais donc remercier toutes les personnes qui ont permis de rendre cela possible : Thibault CHARPENTIER pour m'avoir présenté les mesures RMN et pour les discussions que nous avons eues sur les propriétés des systèmes borosilicatés, Laurent CORMIER pour son aide au cours des expériences de diffraction de neutrons au Laboratoire Léon BRILLOUIN (LLB) du CEA Saclay, Bruno PENELON et Muriel NEYRET pour leurs mesures de viscosité, Pierre FLORIAN pour son accueil au CEMHTI lors de mesures RMN à haute température, Olivier BOUTY pour son aide au cours d'expériences de diffraction des rayons X réalisées au CEA Marcoule.

Au cours de ces trois années, j'ai eu la chance de travailler au sein de deux laboratoires où il a été très agréable de travailler. Je tiens à remercier les membres de PHENIX et du LMPA pour leur accueil et leur sympathie, ce qui m'a permis de m'intégrer rapidement et de travailler dans de très bonnes conditions. Même si je n'ai pas eu la chance de travailler directement avec chacun des membres de ces deux laboratoires, je tiens à remercier Benjamin, Marie, Lise et Brigitte ainsi que Christophe, Sylvain, Magaly, Sandrine, Stéphane, Jean-Marc, Julien, Jessica, Akira, Bruno, Véronique, Caroline et Valérie. Un grand merci également à Jean-Luc pour son accueil en Lozère. La liste n'est malheureusement pas exhaustive et je m'en excuse. Je souhaiterais cependant

remercier tout particulièrement les doctorants et postdoctorants qui m'ont entouré, soutenu et avec qui j'ai pu échanger dans le domaine des sciences et autres : Stéphane, Wilfried, Caterina, Clarisse, Antoine, Pauline S., Pauline B., Mario, Dario, Axelle, Alexandre et plus spécialement Trilce, Sarah et Paul qui m'ont aidé et soutenu lors de la rédaction de ce manuscrit.

J'aimerais également remercier certains de mes amis et proches qui ont été présent au cours de ces trois ans : Guillaume, Victor, Gaëlle, Guillaume R., Guillaume L., Franck, Robby, Patrick, Arnaud, Jérémy, Barbara, Julien, Clémence, Caroline, Marie-Charlotte, Clothilde, Adelyne et mes anciens colocataires Maxime, Bastien et Alexandre.

Mes derniers remerciements iront à ma famille, mon frère Alexandre mais surtout à mes parents Jean Pierre et Danielle qui m'ont toujours soutenu dans mes choix et m'ont permis de réaliser tous mes projets sans parfois comprendre les voies que je décidais de prendre.

Résumé

Dans le cadre de la vitrification de déchets nucléaires, la connaissance et la maîtrise des propriétés structurales et dynamiques des verres incluant les radioéléments sont importantes (dans le liquide et le solide). Elles influencent notamment la qualité du colis de verre, la durée de vie du procédé de vitrification et la quantité de produits de fission qu'il est possible d'introduire.

Des simulations de dynamique moléculaire ont été réalisées afin d'analyser l'influence de la composition des matrices vitreuses sur les propriétés structurales et dynamiques. Le verre nucléaire industriel R7T7 étant composé d'un trop grand nombre d'oxydes (une trentaine) pour être simulé correctement, un verre simplifié, composé des oxydes SiO_2 , B_2O_3 et Na_2O (majoritaires du verre R7T7) a été préféré. L'ajout de La_2O_3 permet de simuler l'impact des produits de fission et les actinides mineurs sur les propriétés de la matrice vitreuse. Les deux systèmes $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ et $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-La}_2\text{O}_3$ ont permis d'étudier l'effet du sodium et du lanthane sur différentes propriétés. Au cours de ces travaux, un champ de force polarisable a été développé pour réaliser les simulations. Nos calculs à température ambiante ont permis de reproduire les résultats expérimentaux de la structure, de la répartition $\text{B}^{\text{III}}/\text{B}^{\text{IV}}$, de la densité, avec un bon accord. Une étude a été menée dans le liquide pour l'analyse de la viscosité et de la conductivité électrique. La spéciation $\text{B}^{\text{IV}}/\text{B}^{\text{III}}$ et l'influence des changements structuraux sur la densité avec l'augmentation de la température ont également été observées au cours de trempes thermiques. Les limites actuelles de cette approche sont également été décrites.

Mots clefs : Simulation atomistique, dynamique moléculaire, champ de force polarisable, verre sodo-borosilicaté, verre de borosilicate de lanthane, structure, viscosité, conductivité électrique, diffusion.

Abstract

As result of the nuclear waste vitrification, the knowledge and understanding of the dynamic and structural properties of glasses, including the behavior of radionuclides, is important (in liquid and solid phases). It can influence the glass waste properties, the lifetime of the vitrification process and the amount of radionuclides introduced in the glass matrix.

Molecular dynamics simulations have been done to study the influence of the glass matrix composition into the structural and dynamic properties of the glass. A simplified glass, with 3 major oxides of the R7T7 glass such as SiO_2 , B_2O_3 and Na_2O , have been used to simulate the R7T7 industrial nuclear glass (a 30 oxides glass). The inclusion of La_2O_3 allows us to simulate the impact of fission products and minor actinides into the properties of the glass matrix. Both systems, the $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ and $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-La}_2\text{O}_3$, allow us to study the sodium and lanthanum effect on the properties of the glass. During this work, a polarizable force field has been developed to do these simulations. The results obtained at room temperature let us reproduce the experimental results of the structure, the distribution of $\text{B}^{\text{III/IV}}$ and the density. A study has been done on the viscosity and electrical conductivity of the liquid. The distribution $\text{B}^{\text{IV/B}^{\text{III}}}$ and the influence of the structural changes on the density along with the temperature have also been observed with thermal quenches. The current limits of this approach are also described.

Keywords : Atomistic simulations, molecular dynamics, polarisable force feild, sodium borosilicate glass, lanthanum borosilicate glass, structure, viscosity, electrical conductivity, diffusion.

Sommaire

Liste des tableaux	v
Table des figures	ix
Introduction générale	1
I Généralités	3
1 Gestion des déchets nucléaires	5
1.1 Contexte	6
1.2 Vitrification des déchets nucléaires de haute activité	8
1.2.1 Propriétés et formulation des verres de confinement	8
1.2.2 Procédés de vitrification	10
1.3 Les verres d'oxydes	13
1.4 Les verres simplifiés sodo-borosilicatés	16
1.4.1 Les verres $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ (SBN).	16
1.4.2 Les verres $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-La}_2\text{O}_3$ (SBN_La).	21
2 Dynamique moléculaire	25
2.1 Ensemble microcanonique	26
2.1.1 Principe de la méthode	26
2.1.2 Algorithme de Verlet	27
2.2 Ensemble canonique et ensemble NPT	28
2.2.1 Méthode de Nosé-Hoover	29
2.2.2 Dynamique moléculaire à température et pression constantes	30
2.3 Potentiel pour les verres SBN	32
2.4 Modèle des ions polarisables (potentiel PIM)	33
2.4.1 Potentiels de paires	34

2.4.2	Potentiel de polarisation	35
2.5	Conditions aux limites périodiques	37
2.5.1	Conditions aux limites périodiques	37
2.5.2	Rayon de coupure	37
2.5.3	Sommation d'Ewald	38
II	Propriétés structurales de systèmes $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$	43
3	Développement d'un champ de force polarisable pour les systèmes $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$	45
3.1	Systèmes SBN étudiés	46
3.2	Développement d'un potentiel polarisable	46
3.2.1	Procédure d'ajustement du potentiel	46
3.2.2	Calculs de référence	47
3.2.3	Validation de l'ajustement des potentiels	49
3.3	Détails des champs de force développés	51
3.3.1	Impact sur la coordinence du bore	53
3.3.2	Impact sur la densité	53
3.4	Conclusion	55
4	Structure des systèmes $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$	57
4.1	Présentation des simulations	58
4.2	Structure des verres $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$	61
4.2.1	Facteurs de structure	61
4.2.2	Structure locale	63
4.3	Coordinence du bore	68
4.3.1	Influence de la composition	68
4.3.2	Spéciation du bore	69
4.4	Rôle du sodium	70
4.5	Conclusion	72
5	Etude de la densité	75
5.1	Densité du verre et du liquide	76
5.2	Etude du gonflement	77

5.3	Conclusion	81
III	Propriétés dynamiques des systèmes $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$	83
6	Viscosité	85
6.1	Présentation des simulations	86
6.2	Méthode de calcul	87
6.3	Résultats obtenus	88
6.4	Conclusion	92
7	Diffusion dans les systèmes $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$	93
7.1	Calcul des coefficients d'auto-diffusion	94
7.2	Découplage de la diffusion des $\text{Na}_{\text{modificateurs}}$ et des $\text{Na}_{\text{compensateurs}}$	97
7.3	Conclusion	99
8	Conductivité électrique	101
8.1	Calculs et résultats obtenus	102
8.2	Dynamique coopérative	105
8.3	Canaux de diffusion	107
8.4	Conclusion	112
IV	Etude des verres $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-La}_2\text{O}_3$	113
9	Structure des systèmes $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-La}_2\text{O}_3$	115
9.1	Simulation des verres $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-La}_2\text{O}_3$	116
9.1.1	Potentiel polarisable pour les systèmes $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-La}_2\text{O}_3$	116
9.1.2	Systèmes étudiés	117
9.2	Structure des verres $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-La}_2\text{O}_3$	118
9.2.1	Facteurs de structure	118
9.2.2	Structure locale	121
9.3	Densité des verres $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-La}_2\text{O}_3$	126
9.4	Conclusion et perspectives	126
10	Propriétés dynamiques des systèmes $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-La}_2\text{O}_3$	129
10.1	Viscosité	130

10.2 Diffusion dans les systèmes $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-La}_2\text{O}_3$	132
10.3 Conductivité électrique	134
10.4 Conclusion	137
Conclusions et Perspectives	141
A Potentiels polarisables pour les systèmes SBN	147
Bibliographie	I

Liste des tableaux

1.1	Composition du verre R7T7 produit dans les ateliers industriels par AREVA à La Hague [1].	10
3.1	Compositions des systèmes $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ étudiés, données en pourcentage molaires.	46
3.2	Compositions des configurations de référence utilisées pour l'ajustement des potentiels, données en pourcentages molaires.	52
3.3	Pourcentage de bore en coordinence quatre dans les différents systèmes étudiés à température ambiante, pour les cinq potentiels ajustés. Les résultats sont comparés aux données expérimentales [2] et les écarts moyens des résultats de simulation avec l'expérience sont donnés dans la dernière ligne.	54
3.4	Densité des différents systèmes étudiés à température ambiante pour les cinq potentiels ajustés. Les résultats sont comparés aux données expérimentales [2], et les écarts moyens des résultats de simulation avec l'expérience sont donnés dans la dernière ligne.	54
4.1	Températures de transition vitreuse (K) des différents systèmes SBN calculées pour les trois types de trempes et comparées aux valeurs expérimentales [3]. . . .	60
4.2	Coordinences moyennes des atomes de silicium et de bore à température ambiante au sein des systèmes SBN simulés. Les résultats de simulation présentés ici ne sont pas exactement les mêmes que dans le tableau 3.3 puisqu'il s'agit ici des coordinences obtenues avec la statistique des trempe_2 à environ 300 atomes. Les données précédentes correspondaient aux trempe_3 avec environ 2600 atomes. . .	66
4.3	Distances moyennes entre Si-O, $\text{B}^{\text{III}}\text{-O}$ et $\text{B}^{\text{IV}}\text{-O}$ dans la première sphère de coordination à 300 K, à partir des simulations et de l'expérience [4,5].	67
4.4	Angles moyens au sein des structures silicatées et boratées ainsi que les angles entre ces structures, calculés à partir des simulations et donnés par l'expérience [4,6–10].	68

4.5	Pourcentages de bore en coordinence quatre dans les systèmes SBN simulés à température ambiante et comparés aux résultats expérimentaux obtenus par RMN MAS du ^{11}B [2]. Les erreurs sur les résultats de simulation sont données par la statistique des cinq configurations (330 atomes) par composition.	68
4.6	Pourcentage de sodium jouant le rôle de compensateur de charge et de modificateur de réseau à température ambiante ainsi que leur distance moyenne respective aux atomes d'oxygène les entourant.	71
5.1	Densités (g/cm^3) des systèmes SBN simulés à température ambiante et comparées aux données expérimentales [2]. Les erreurs sur les résultats de simulation sont données par la statistique des cinq configurations (~ 330 atomes) par composition.	76
5.2	Les 17 entités de référence utilisées pour caractériser les structures des configurations de référence à température ambiante. Les "-" signifient que ces entités n'ont pas été observées.	78
5.3	Pentes des courbes de gonflement structural (figure 5.3) pour des températures supérieures à T_g	80
6.1	Compositions des systèmes $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ étudiés pour l'analyse des propriétés dynamiques, données en pourcentages molaires. La nomenclature est la même que pour les compositions étudiées dans la partie II auxquelles nous avons ajouté un "l" pour préciser qu'il s'agit des compositions étudiées dans le liquide.	86
6.2	Résultats des ajustements VFT sur les données expérimentales de viscosité. Ils proviennent de la littérature [11] et ont été obtenus au cours de ces travaux pour SBN70-14-l.	90
6.3	Résultats des ajustements VFT de la viscosité obtenus à partir des données expérimentales (laboratoire Spevetro et [11]) et des résultats de simulation.	91
7.1	Coefficients d'auto-diffusion du sodium dans les systèmes SBN pour différentes températures. Les barres d'erreur sont dues à la statistique obtenue avec les différentes configurations pour chaque composition.	96
7.2	Energies d'activation des ions sodium pour les cinq systèmes SBN étudiés par simulation. Les rapports R et K sont également rappelés.	97

8.1	Paramètres des ajustements VFT obtenus pour les conductivités électriques expérimentales des systèmes SBN. Ils proviennent de la littérature [11] et ont été calculés au cours de ces travaux pour SBN70-14-1.	104
9.1	Paramètres ajoutés au champ de force utilisé pour l'étude des systèmes SBN afin de tenir compte des interactions faisant intervenir le lanthane.	116
9.2	Compositions des systèmes SiO ₂ -B ₂ O ₃ -Na ₂ O-La ₂ O ₃ étudiés, données en pourcentages molaires.	117
9.3	Distances moyennes entre Si-O, B ^{III} -O, B ^{IV} -O et La-O dans la première sphère de coordination à 300 K, à partir des simulations et de l'expérience [12].	123
9.4	Coordonnées moyennes des atomes de silicium, de bore et de lanthane à température ambiante au sein des systèmes SBN_La simulés et comparées aux données expérimentales [12, 13].	123
9.5	Comparaison du pourcentage d'oxygènes non-pontants présents dans les systèmes SBN et SBN_La.	125
10.1	Compositions des systèmes SiO ₂ -B ₂ O ₃ -Na ₂ O-La ₂ O ₃ étudiés pour l'analyse des propriétés dynamiques, données en pourcentage molaire.	130
10.2	Coefficients d'auto-diffusion du sodium dans les systèmes SBN et SBN_La simulés à 2000 K.	134
10.3	$\sigma/\sigma^{\text{NE}}$ pour les systèmes SBN_La à différentes températures. Les "-" signifient que la conductivité électrique n'a pas encore pu être calculée. Les valeurs obtenues pour les systèmes sans lanthane à 2000 K sont reportés dans la colonne de droite pour comparaison.	136
A.1	Potentiel_1	147
A.2	Potentiel_2	148
A.3	Potentiel_3	148
A.4	Potentiel_4	149
A.5	Potentiel_5	149

Table des figures

1.1 Répartition du volume et du niveau de radioactivité par type de déchets existant à la fin de l'année 2013 [14].	7
1.2 Schéma des installations Cigéo pour le stockage en couche géologique profonde des déchets HA et MA-VL [15].	8
1.3 Procédé de vitrification des déchets nucléaires (gauche) et conteneur métallique dans lequel est coulé le verre fondu (droite) [1].	11
1.4 Schéma du creuset métallique [16].	11
1.5 Vue en coupe du creuset froid [1].	13
1.6 Schéma d'un four de fusion de verre par induction directe en creuset froid [1]. . .	14
1.7 Cristal de composition A_2O_3 représenté en deux dimensions (a). Réseau vitreux de la même composition en deux dimensions (b) [17].	14
1.8 Environnements des formateurs de réseau présents dans le verre $SiO_2-B_2O_3-Na_2O$: les tétraèdres SiO_4 (a) et BO_4 (b), et les triangles BO_3 (c).	16
1.9 Quantité de bore en coordinence 4 en fonction des ratios R et K à partir de résultats de RMN, matérialisé par les symboles. Le modèle de Dell et Bray est représenté par les pointillés [18].	17
1.10 Représentations des groupements diborate, reedmergnerite et danburite (dans l'ordre de gauche à droite).	19
1.11 Conductivités électriques des systèmes SBN mesurées expérimentalement en fonction de la température [11].	20
1.12 Viscosités expérimentales [11] des systèmes SBN en fonction de la température. .	21
1.13 Variation de proportion des différentes unités boratées en fonction de la teneur en La_2O_3 (substitué à la place de Na_2O) [19].	24

2.1	Schématisation de la prise en compte des dipôles dans le potentiel d'interaction avec des charges prises égales à la valence de chaque ion. À gauche, on ne tient pas compte du terme de polarisation ce qui entraîne une grande rigidité des liaisons et des angles. À l'inverse, à droite, le terme de polarisation qui traduit la déformation de la densité électronique et l'apparition d'un dipôle induit, permet de mieux reproduire le système en assouplissant les angles.	36
2.2	Représentation des conditions aux limites periodiques dans un espace à deux dimensions. L'image j' est préférée à l'atome j pour le calcul de l'interaction entre l'atome vert et l'atome bleu, cette première étant plus proche de i	38
2.3	Représentation schématique de la méthode de séparation pour les interactions de longue portée.	39
3.1	Procédure utilisée pour l'ajustement des potentiels.	48
3.2	Représentation des centres de Wannier (bleu clair) dans un verre SBN, autour des O (rouge) et des Na (bleu foncé). Les atomes de silicium et de bore sont respectivement en jaune et rose.	50
4.1	Schéma récapitulatif des trempes réalisées sur les systèmes SBN composés d'environ 330 (bleu) et 2600 (rouge) atomes avec une vitesse de trempe égale à 1 K/ps.	59
4.2	Estimation de la température de transition vitreuse pour le système SBN70-14 simulé avec trempe_1.	60
4.3	Comparaison des facteurs de structure neutroniques expérimentaux (rouge, non publiés au moment de la rédaction de ce manuscrit) à ceux obtenus par simulation avec une vitesse de trempe égale à 1 K/ps (systèmes d'environ 330 atomes en vert et 2600 en bleu), pour les verres SBN à température ambiante. Le facteur de structure du systèmes SBN52-27 n'a pas été déterminé expérimentalement. Les spectres des différents systèmes sont décalés en ordonnée pour faciliter la lecture des résultats.	62
4.4	Facteurs de structure neutronique partiels (traits pleins) et total (trait pointillé) à 300 K pour le système SBN47-35. L'intervalle des vecteurs d'onde considéré est restreint à celui des deux sous-pics	63

4.5	Facteur de structure total (noir) comparé à la somme des S_{ij} impliquant des interactions avec Na (rouge) et la somme des autres (bleu). Les facteurs de structure des différents systèmes sont rappelés dans le panneau en bas à droite.	64
4.6	Facteurs de structure neutronique de SBN70-14 à 300 K et dans le liquide pour les simulations comparés à ceux obtenus expérimentalement à température ambiante et à 1373 K. Les résultats de simulation sont décalés sur l'axe des ordonnées pour une meilleure visualisation.	65
4.7	Fonctions de distribution de paires partielles Si-O, B-O, O-O et Na-O dans les systèmes SBN à température ambiante.	65
4.8	Distributions des distances O-O pour les unités SiO_4 , BO_3 et BO_4 à 300 K (gauche) et 1500 K (droite). Les fonctions de distribution de paires g_{OO} des différents systèmes sont données dans les panneaux en bas à droite pour les deux températures.	67
4.9	% B^{IV} en fonction du rapport R. Le modèle de Dell et Bray est tracé pour $K = 2,5$ (ligne rouge) et $K = 4,5$ (ligne bleu). Les résultats de simulations sont représentés par les points et les barres d'erreurs sont dues à la statistique des cinq configurations par compositions. Ils sont comparés aux données expérimentales représentées par les losanges.	69
4.10	Evolution du nombre de bore en coordinence quatre au sein des systèmes SBN, au cours des trempes (moyennes faites sur les 5 configurations d'environ 330 atomes par composition à $v_t = 1$ K/ps) . Les étoiles représentent les données expérimentales à température ambiante [2].	70
4.11	Quantité de NBOs situés près d'un formateur de réseau F avec $F = \text{Si}$, B^{IV} ou B^{III} (respectivement en noir, rouge et bleu) normalisée par la quantité de formateurs, en fonction de la température. Le panneau en bas à droite représente le pourcentage de NBOs présents dans chaque système au cours de la trempe. . .	73
5.1	Variation de la densité au cours des trempes simulées des systèmes SBN. Les données expérimentales à température ambiante sont représentées par les étoiles.	77
5.2	Ecart de la densité simulée avec les mesures expérimentales (en pourcentage) en fonction de la teneur en silicium	77
5.3	Gonflement total (gauche) et gonflement dû aux changements structuraux (droite) calculés au cours de la trempe de chaque système SBN.	80

5.4	Variations des volumes de toutes les unités BO_3 (en haut à gauche), BO_4 (en haut à droite), BO_3+BO_4 (en bas à gauche) et SiO_4 (en bas à droite) en fonction de la température dans les cinq systèmes étudiés.	81
6.1	Fonction d'autocorrélation des composantes du tenseur des contraintes du système SBN70-14-1 à 2750 K. La courbe pleine noire dans le panel principal représente la moyenne de toutes les composantes. L'intégrale de cette dernière, permettant de calculer la viscosité, est donnée dans l'insert.	88
6.2	Résultats des calculs de viscosité obtenus par simulation (traits et points avec barres d'erreur) comparés aux données expérimentales [11] (symboles à plus basse température). Les barres d'erreur présentent pour les valeurs calculées à partir des simulations sont dues aux statistiques des différentes configurations par composition. Il est à noter que les données expérimentales de viscosité du système SBN58-29-1 ne sont pas disponibles dans la littérature et n'ont pas pu être mesurées au cours de cette thèse.	90
6.3	Ajustements VFT de la viscosité (courbes pointillées) réalisés dans les travaux d'A. Grandjean [11]. Les codes couleurs sont conservés entre les ajustements et les données expérimentales (symboles à plus basse température). Les résultats de simulation (aux plus hautes températures) sont donnés pour comparaison.	91
6.4	Ajustements VFT (pointillés) de la viscosité en fonction de la température en tennant compte à la fois des données expérimentales et des résultats de simulation.	92
7.1	MSD des ions O^{2-} , Si^{4+} , B^{3+} , Na^+ calculés à différentes températures pour le système SBN47-35-1.	95
7.2	MSD des ions sodium dans les systèmes étudiés à 2000 K.	95
7.3	Coefficients d'auto-diffusion des Na^+ en fonction de la température. Ces valeurs ont été ajustées avec la formule 7.3 pour chaque système SBN dans le but d'en déduire l'énergie d'activation des sodiums.	96
7.4	Energies d'activation des ions sodium (noir) en fonction du ratio $\Delta R/R$ calculées à partir de mesures d'impédance et un ajustement linéaire (rouge).	98
8.1	Conductivités électriques des systèmes SBN en fonction de la température, calculées à partir de simulations (de 2000 K à 3000 K) et comparées aux données expérimentales [11] (plus basses températures).	103

8.2	Ajustements VFT (courbes pointillées) de la conductivité électrique des systèmes SBN en fonction de la température. Les codes couleurs sont conservés entre les ajustements et les données expérimentales (symboles à plus basse température). Les résultats de simulation (aux plus hautes températures) sont donnés pour comparaison.	104
8.3	Ajustements VFT (courbes pointillées) de la conductivité électrique en fonction de la température en tenant compte à la fois des données expérimentales et des résultats de simulation.	105
8.4	Conductivité électrique en fonction de la quantité d'atomes de sodium modificateurs de réseau (en % mol.) (figure de gauche) et de sodium compensateurs de charge (en % mol.) (figure de droite) présents dans chaque système à différentes températures.	105
8.5	Illustration des phénomènes coopératifs au sein des systèmes SBN. σ correspond à la conductivité électrique tenant compte des contributions collectives des ions. σ^{NE} est donnée par l'approximation de Nernst-Einstein pour laquelle les déplacements des atomes sont considérés indépendants les uns des autres.	106
8.6	Distribution de probabilité pour qu'une cellule soit visitée par N_{Na} atomes de sodium au cours d'une trajectoire de 2 ns aux différentes températures.	108
8.7	Distribution de probabilité pour qu'une cellule soit visitée par N_{Na} atomes de sodium au cours d'une trajectoire de 2 ns. Le nombre de sodium N_{Na} est normalisé par le nombre total $N_{Na,tot.}$ présent respectivement dans chaque système pour pouvoir les comparer.	109
8.8	Visualisation du système SBN70-14-1 simulé à 3000 K (figure a), 2750 K (figure b), 2500 K (figure c), 2000 K (figure d). Les atomes d'oxygène, de silicium, de bore et de sodium sont respectivement représentés en rouge, jaune, rose et bleu. Les isosurfaces bleu clair localisent les zones traversées par au moins cinq Na au cours d'une trajectoire de 2 ns.	110
8.9	Visualisation des systèmes SBN60-16-1 (figure a), SBN70-14-1 (figure b) SBN52-27-1 (figure c), SBN47-35-1 (figure d) et SBN58-29-1 (figure e) simulés à 2000 K. Les atomes d'oxygène, de silicium, de bore et de sodium sont respectivement représentés en rouge, jaune, rose et bleu. Les isosurfaces bleu clair localisent les zones traversées par au moins cinq Na au cours d'une trajectoire de 2 ns.	111

9.1	Facteurs de structure neutroniques des systèmes SBN_La obtenus par simulation (bleu) comparés aux données expérimentales (rouge). Un décalage en ordonnée est appliqué pour plus de clarté.	119
9.2	Facteurs de structure neutroniques des systèmes SBN_La obtenus à température ambiante (noir) et à haute température (rouge). La figure de gauche représente les données expérimentales et la figure de droite donne les résultats obtenus par simulation.	120
9.3	Facteurs de structure neutroniques des systèmes SBN (noir) et SBN_La (rouge) à température ambiante. Les figures de gauche et de droite représentent respectivement les données expérimentales et les résultats de simulation.	120
9.4	Facteurs de structure partiels calculés à partir des simulations des systèmes SBN70-14 (figure de gauche) et SBN_La70-14 (figure de droite) à température ambiante. Seuls $S_{OO}(q)$, $S_{SiO}(q)$, $S_{BO}(q)$ et $S(q)$ ont été nommés sur les figures pour plus de clarté.	121
9.5	Fonctions de distribution de paires partielles g_{SiO} , g_{BO} , g_{OO} , g_{NaO} et g_{LaO} des systèmes SBN_La à température ambiante.	122
9.6	Evolution du nombre de B^{IV} au sein des systèmes SBN (courbes en pointillés) et SBN_La (courbes pleines) au cours de la trempe. Les carrés et les points représentent la teneur en B^{IV} mesurée expérimentalement à température ambiante respectivement pour les verres SBN [2] et SBN_La.	124
9.7	Variation de la densité des systèmes SBN_La au cours de la trempe. Elles sont comparées aux données expérimentales à température ambiante.	126
10.1	Comparaison de l'évolution de la viscosité mesurée expérimentalement en fonction de la température dans les systèmes avec et sans lanthane (respectivement en rouge et noir). Les données des compositions SBN sont prises dans la littérature [11] excepté pour SBN70-14 dont les mesures ont été réalisées par le laboratoire Spevetro, de même pour les systèmes SBN_La.	131
10.2	Comparaison des viscosités calculées à partir des simulations des systèmes SBN_La (cercles) avec les données expérimentales (plus basses températures) mais également avec les résultats qui avaient été obtenus après simulation des systèmes SBN (plus haute température).	132

10.3 Déplacements carrés moyens des différents éléments présents dans le système SBN_La52-27-1 à 2000 K.	133
10.4 Déplacements carrés moyens des ions sodium dans les systèmes SBN_La à 2000 K.	133
10.5 Comparaison de l'évolution de la conductivité électrique mesurée expérimentalement en fonction de la température dans les systèmes avec et sans lanthane. Les données des compositions SBN sont prises dans la littérature [11] excepté pour SBN70-14 dont les mesures ont été réalisées par le laboratoire Spevetro, de même pour les systèmes SBN_La.	135
10.6 Conductivités électriques des systèmes avec lanthane simulés (cercles) comparées aux données expérimentales (symboles aux plus basses températures). Les résultats obtenus par simulation pour les systèmes sans lanthane sont également tracés pour analyser l'impact du lanthane sur cette propriété.	135
10.7 Distribution du nombre de cellules élémentaires traversées par N_{Na} atomes de sodium au cours d'une trajectoire de 2 ns, à différentes températures.	137
10.8 Comparaison des distributions de nombre de cellules traversées par N_{Na} à 2000K dans les systèmes avec et sans lanthane (respectivement les courbes rouges et noires).	138
10.9 Visualisation des systèmes SBN avec et sans lanthane à 2000 K. L'ordre est le suivant : SBN_La60-16-1 (a) et SBN60-16-1 (b), SBN_La70-14-1 (c) et SBN70-14-1 (d), SBN_La52-27-1 (e) et SBN52-27-1 (d). Les atomes d'oxygène, de silicium, de bore et de sodium sont respectivement représentés en rouge, jaune, rose et bleu. Les isosurfaces bleu clair localisent les zones traversées par au moins cinq Na au cours d'une trajectoire de 2 ns.	139

Introduction générale

En France, la législation prévoit que les déchets nucléaires de haute activité soient stockés en couche géologique profonde. Pour cela ils sont préalablement confinés dans une matrice vitreuse dont ils font, après la fonte, partie intégrante de la structure. Le verre a été choisi notamment pour sa stabilité thermique, sa durabilité chimique et sa tenue à l'auto-irradiation. De plus, le verre étant un matériau amorphe, il offre une grande flexibilité structurale ce qui favorise l'insertion des radionucléides. Le système vitreux actuellement utilisé pour le confinement des déchets nucléaires (appelé verre R7T7) est complexe et se compose d'une trentaine d'oxydes. Il doit en effet répondre à plusieurs critères comme avoir une bonne flexibilité chimique pour l'insertion des radioéléments et avoir un bon comportement à long terme. Il doit également avoir une viscosité et une conductivité électrique, dans l'état liquide, qui facilitent l'élaboration du colis de verre final. Il est donc important de bien connaître les différentes propriétés physicochimiques qui le caractérisent, aussi bien dans le solide que dans l'état liquide.

Les simulations atomistiques sont des méthodes numériques largement utilisées de nos jours pour sonder la matière à l'échelle atomique et moléculaire. Elles permettent ainsi d'avoir accès à des informations inaccessibles par des études expérimentales ou peuvent les compléter. La méthode numérique retenue pour réaliser ces travaux est la dynamique moléculaire. Elle permet d'avoir accès à des propriétés dynamiques telles que la viscosité et la conductivité électrique, contrairement à d'autres types de simulation. La dynamique moléculaire se basant sur la simulation des interactions interatomiques, il est assez compliqué de simuler des systèmes comportant un très grand nombre d'éléments différents. En effet, il serait alors nécessaire de réaliser des simulations avec une quantité importante d'atomes pour correctement reproduire les résultats expérimentaux, ce qui est très coûteux en temps de calcul. Il est donc nécessaire, pour l'étude des verres de confinement de déchets nucléaires, d'avoir recours à des systèmes simplifiés contenant les principaux oxydes.

Nous proposons dans ces travaux, une étude des verres simplifiés $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ (SBN) et $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-La}_2\text{O}_3$ (SBN_La) à partir de simulations de dynamique moléculaire. Ces systèmes ont été choisis puisque les oxydes SiO_2 , B_2O_3 et Na_2O

sont majoritaires dans la composition du verre R7T7. Le lanthane est ajouté pour simuler l'incorporation des produits de fission (dont il fait partie) et des actinides mineurs. **Une étude à température ambiante a permis d'analyser la structure complexe de ces verres. Des simulations à haute température ont quant à elles permis de sonder l'état liquide de ces systèmes et de mieux appréhender l'impact du sodium et du lanthane sur les propriétés des verres borosilicatés fondus. Cette dernière étude est une réelle avancée dans l'analyse de ces composés dans leur état liquide puisqu'à ce jour, aucune simulation à haute température n'a été réalisée sur les systèmes SBN et SBN_La.**

Pour réaliser des simulations par dynamique moléculaire, il est nécessaire d'utiliser un potentiel d'interaction adéquat, qui va régir la physique du système simulé, pour correctement reproduire les données expérimentales. **Dans le cadre de ces travaux, nous avons fait le choix d'un potentiel polarisable. Un de ses avantages majeurs est d'être transférable. C'est-à-dire qu'un seul jeu de paramètres est nécessaire pour simuler différentes compositions d'un même système. Ce n'est pas le cas de tous les potentiels. L'ajustement des paramètres est réalisé à partir de configurations préalablement simulées en *ab initio* et ne nécessite pas la connaissance de données empiriques. Enfin, la prise en compte des dipôles ajoute une précision supplémentaire. Ce type de champ de force est développé pour la première fois, dans ces travaux, pour les systèmes sodo-borosilicatés. Une grande partie de la thèse a donc été consacrée à sa paramétrisation.**

Ce mémoire est structuré de la façon suivante. Une première partie présente les généralités du sujet. Le contexte sur la gestion des déchets nucléaires, la vitrification des radioéléments de haute activité ainsi qu'un rapide état de l'art des verres sodo-borosilicatés y sont introduits. Dans un second temps sont exposés les principes importants de la dynamique moléculaire et du potentiel polarisable PIM. Ensuite, une deuxième partie présente la méthode utilisée pour le développement de potentiel et l'analyse des propriétés structurales des verres SBN. La partie suivante traite des propriétés dynamiques (viscosité, diffusion, conductivité électrique) des systèmes SBN dans le liquide. Les travaux menés sur les composés avec lanthane ont ensuite été réalisés sur les verres SBN_La dont les résultats sont présentés dans la quatrième et dernière partie.

Première partie

Généralités

Gestion des déchets nucléaires

Sommaire

1.1	Contexte	6
1.2	Vitrification des déchets nucléaires de haute activité	8
1.2.1	Propriétés et formulation des verres de confinement	8
1.2.2	Procédés de vitrification	10
1.3	Les verres d'oxydes	13
1.4	Les verres simplifiés sodo-borosilicatés	16
1.4.1	Les verres $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ (SBN).	16
1.4.2	Les verres $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-La}_2\text{O}_3$ (SBN_La).	21

1.1 | Contexte

La production de déchets radioactifs en France provient de différents types d'activités dont la principale est la production d'énergie électronucléaire (60%). D'autres secteurs tels que la recherche (27%), la défense (9%), l'industrie non électronucléaire (3%) ou encore le médical (1%) sont concernés par la génération de déchets nucléaires. Dans le but de protéger l'homme et l'environnement de l'impact de ces déchets, la France a fait le choix de les isoler en les stockant en couche géologique profonde. L'objectif principal étant que ce stockage résiste le temps que leur radioactivité ait atteint un seuil de l'ordre de la radioactivité naturelle.

Au vu de la diversité de ces déchets, une classification a été mise en place pour adapter le stockage à chacun. Deux critères de différenciation sont pris en compte : le niveau de radioactivité et la durée de vie des radioéléments concernés. Une première catégorie regroupe les déchets de très faible activité (TFA) qui proviennent essentiellement du fonctionnement et du démantèlement des installations nucléaires, de l'industrie utilisant des matériaux radioactifs ou d'anciens sites pollués. Ces déchets sont compactés et conditionnés sous forme de colis pour ensuite être stockés en surface. Une seconde catégorie concerne les déchets de faible et moyenne activité à vie courte (FMA-VC) créés au cours du fonctionnement d'installations nucléaires, d'activités de recherche ou hospitalières. Ils sont compactés, enrobés dans du béton puis placés dans des conteneurs en béton ou en métal avant d'être stockés en surface. Une troisième catégorie concernant les déchets de faible activité à vie longue (FA-VL) a été définie. Elle regroupe les déchets contenant du radium mais également du graphite produit lors de l'exploitation et du démantèlement des réacteurs nucléaires de première génération. Ils sont actuellement stockés sur les sites d'EDF, du CEA et d'AREVA dans l'attente d'une solution sûre et adaptée. Pour finir, il existe une dernière catégorie regroupant les déchets de haute activité (HA) et de moyenne activité à vie longue (MA-VL). Ils proviennent principalement de l'industrie électronucléaire et des activités de recherche associées mais aussi des activités liées à la Défense nationale. Les déchets MA-VL sont placés dans des conteneurs en métal ou en béton dans lequel du ciment est ensuite coulé. Les déchets HA, principalement constitués de produits de fission (PF) et d'actinides mineurs provenant du traitement des combustibles usés des centrales nucléaires, sont quant à eux intégrés, à très haute température, à une fonte verrière pour ensuite être coulés dans des conteneurs en acier inoxydable [1]. Les colis contenant les déchets de cette dernière catégorie sont pour le moment entreposés sur leur site de production dans l'attente d'un stockage en couche géologique

profonde. La figure 1.1 récapitule les différents types de déchets radioactifs ainsi que leur volume et leur niveau de radioactivité.

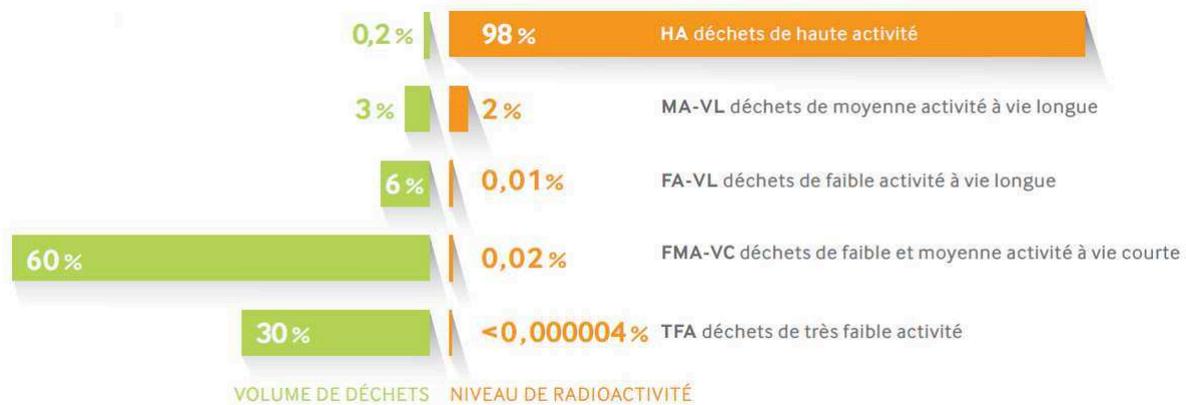


FIGURE 1.1 – Répartition du volume et du niveau de radioactivité par type de déchets existant à la fin de l'année 2013 [14].

Dans l'objectif d'un enfouissement des colis de confinement des déchets HA et MA-VL, la législation française a mis en place une première loi (loi "Bataille") en 1991 [20], définissant les axes de recherche pour les déchets nucléaires. En 2006, une nouvelle loi (loi du 28 juin) [21] retient le stockage réversible profond comme solution de référence pour la gestion des déchets HA et MA-VL. Cette dernière a notamment permis le lancement du projet Cigéo (Centre industriel de stockage géologique) [22] qui devrait, dans les années futures, permettre le stockage des déchets HA et MA-VL (figure 1.2).

Cette thèse s'inscrit dans le cadre de la vitrification des déchets HA. Il est à noter que pour ce type de confinement, les radionucléides font partie intégrante de la structure du verre. Le choix d'un matériau vitreux pour le confinement de ce type de déchet a été retenu en France dès les années 60 et se base sur sa grande souplesse d'utilisation et sur sa durabilité. En effet, les éléments radioactifs intégrés à la matrice vitreuse vont irradier le matériau "contenant" tout au long de la durée du confinement. Ils vont donc modifier ses propriétés physico-chimiques ainsi que sa durabilité. La France a fait le choix d'un verre alumino-borosilicaté pour le confinement des déchets HA. Ce verre référencé R7T7 (du nom des ateliers de l'usine de La Hague où il est élaboré) est principalement constitué de SiO_2 , B_2O_3 , Na_2O et Al_2O_3 . Nous verrons par la suite les raisons qui ont menées au choix de ce type de verre.

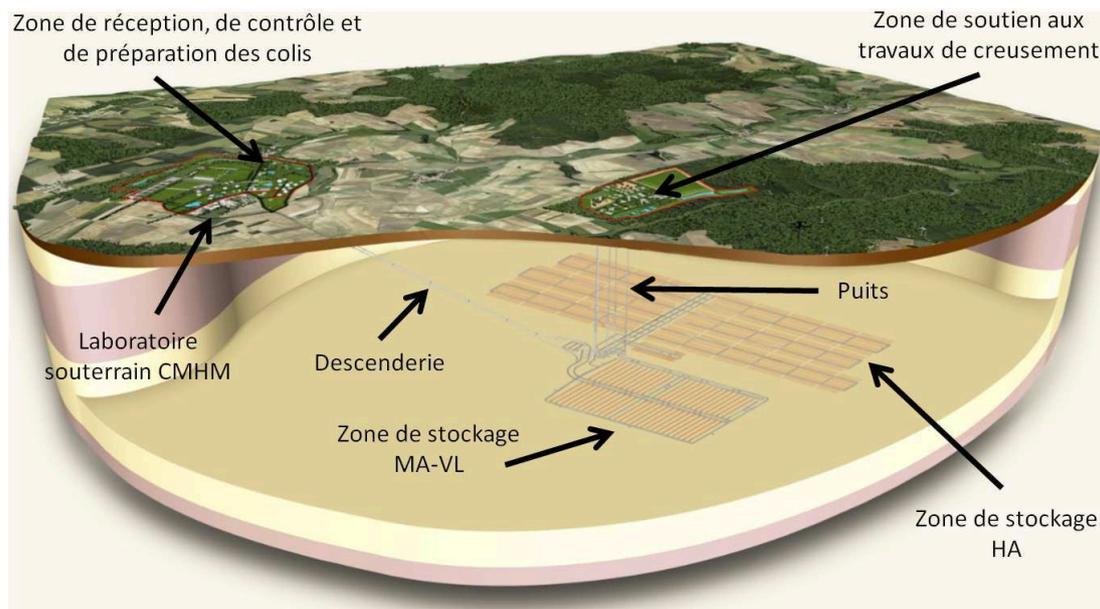


FIGURE 1.2 – Schéma des installations Cigéo pour le stockage en couche géologique profonde des déchets HA et MA-VL [15].

1.2 | Vitrification des déchets nucléaires de haute activité

1.2.1 | Propriétés et formulation des verres de confinement

L'objectif du confinement des déchets HA étant d'insérer les radionucléides au sein même du réseau du matériau "confinant", ce dernier doit avoir une grande flexibilité chimique. Les matériaux vitreux offrent cette importante propriété contrairement à des structures cristallines où l'inclusion d'éléments chimiques est plus complexe et peut grandement détériorer leurs propriétés physico-chimiques et mécaniques. Ce fut donc une des premières raisons menant au choix de l'utilisation des verres pour le confinement des déchets de haute activité.

La formulation de ces verres nucléaires a ensuite été déterminée et résulte d'un compromis entre trois objectifs :

- **La flexibilité chimique** : cette propriété importante pour la bonne insertion des radioéléments au sein de la matrice vitreuse fixe le taux de charge dans le colis (quantité de déchets radioactifs inclus dans le verre). L'élaboration à haute température favorise l'obtention d'un liquide homogène et augmente la réactivité chimique entre les déchets et

les adjuvants de vitrification. Cette réactivité chimique entre les constituants est essentielle pour éviter toute forme de séparation de phase dans le liquide qui pourrait mettre en péril l'homogénéité du colis de verre.

- **La viscosité et la conductivité électrique du liquide** : la viscosité du verre en fusion est une propriété importante quant à la faisabilité d'un verre dans un four. En effet, une viscosité trop basse aura tendance à augmenter la vitesse de corrosion des matériaux constituant le four et favorisera la volatilisation et la sédimentation de certains éléments. À l'inverse, une viscosité trop importante peut diminuer la vitesse de solubilisation des oxydes du déchet et va également augmenter le temps de coulée. À la température d'élaboration des verres nucléaires, la viscosité recherchée est comprise entre 2 et 15 Pa.s. La conductivité électrique va prendre son importance uniquement dans le cas des fours céramiques chauffés par électrodes et des procédés dits de creuset froid chauffés par induction directe. Pour ces technologies, le chauffage est obtenu par effet Joule en faisant circuler le courant dans la masse de la fonte verrière ce qui nécessite une bonne maîtrise de la conductivité électrique. Cette dernière est généralement comprise entre 0,1 et 1 S/cm à température d'élaboration.
- **Le comportement à long terme** : la durée de vie de certains éléments radioactifs étant très longue (jusqu'à plusieurs millions d'années), une des fonctions principales du verre de confinement est d'être stable chimiquement, physiquement et thermiquement sur ces longues durées. Pour cela, le verre devra conserver son inertie chimique ainsi que sa résistance à l'eau qui sera un agent dégradant et qui favorisera la dispersion des radionucléides. Enfin il devra également résister aux effets d'auto-irradiation.

Pour l'insertion des produits de fission dans un verre, il est nécessaire d'introduire des oxydes qui vont former la structure vitreuse (formateurs de réseau) tels que SiO_2 et Al_2O_3 . Un autre formateur de réseau vitreux a été ajouté à la composition, il s'agit de B_2O_3 qui va augmenter la solubilité de certains éléments tels que les terres rares. Pour augmenter la flexibilité chimique, des oxydes modificateurs de réseau, tels que les oxydes d'alcalins et d'alcalino-terreux viennent s'ajouter à la composition du verre. Enfin, d'autres oxydes complètent cette dernière pour optimiser les propriétés du verre. Le tableau 1.1 référence les différents oxydes entrant dans la composition du verre R7T7. Il est à noter que la fraction massique autorisée de PF et d'actinides introduits dans la matrice vitreuse ne dépasse pas 18,5%.

Oxydes	Composition moyenne des verres industriels (fraction massique en %)
SiO ₂	45,6
B ₂ O ₃	14,1
Na ₂ O	9,9
Al ₂ O ₃	4,7
CaO	4,0
Fe ₂ O ₃	1,1
NiO	0,1
Cr ₂ O ₃	0,1
P ₂ O ₅	0,2
Li ₂ O	2,0
ZnO	2,5
PF et actinides	17,0

TABLE 1.1 – Composition du verre R7T7 produit dans les ateliers industriels par AREVA à La Hague [1].

1.2.2 | Procédés de vitrification

La vitrification des déchets nucléaires consiste à mélanger une solution de produits de fission et d'actinides mineurs calcinée à une fritte de verre. Elle peut être décrite en plusieurs étapes :

- Déshydratation des solutions de produits de fission et d'actinides mineurs.
- Calcination des résidus de l'évaporation qui transforme la plupart des éléments en oxydes. Cette opération est réalisée à des températures allant de 100 °C à 400 °C.
- Fusion et vitrification du calcinât et de la matière première (fritte de verre). Cette étape nécessite des températures comprises entre 1050 °C et 1300 °C selon la composition du verre et le procédé choisi.
- Coulée du verre liquide au sein du conteneur métallique (figure 1.3 droite).

La figure 1.3 présente les différents composants intervenant dans la vitrification des déchets nucléaires ainsi que les étapes de ce processus.

En France, deux technologies sont utilisées pour l'étape de fusion. La première est un creuset métallique chauffé par induction du pot de fusion (aussi appelé creuset chaud) alors que la seconde consiste à chauffer le verre par induction directe (creuset froid).

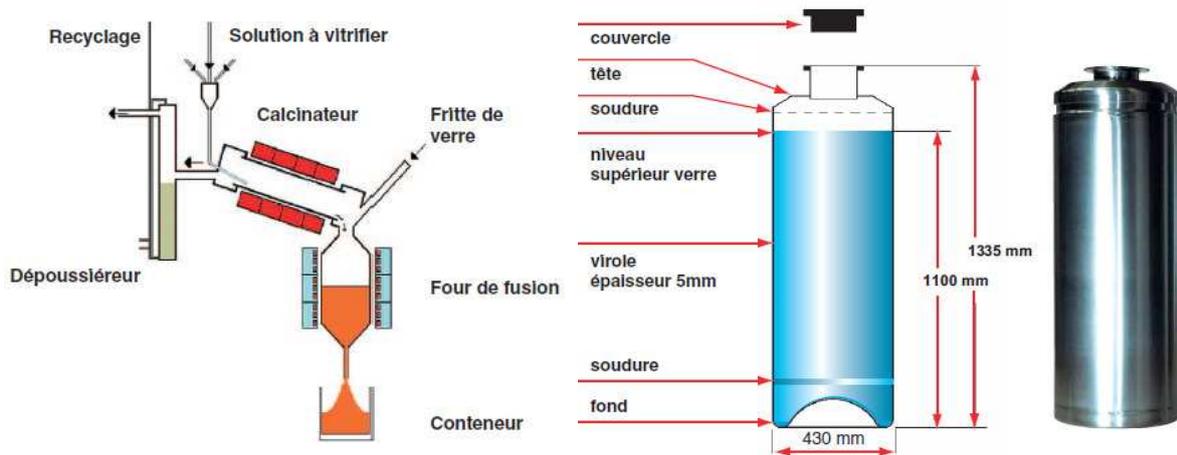


FIGURE 1.3 – Procédé de vitrification des déchets nucléaires (gauche) et conteneur métallique dans lequel est coulé le verre fondu (droite) [1].

Creuset métallique Le premier procédé de fusion est effectué avec un creuset métallique dont le chauffage par induction est assuré par un four comprenant plusieurs inducteurs indépendants (figure 1.4). L'homogénéisation du bain de verre est réalisé par bullage et par agitation mécanique. De plus, le pot de fusion est de forme ovoïde pour favoriser l'homogénéité thermique.

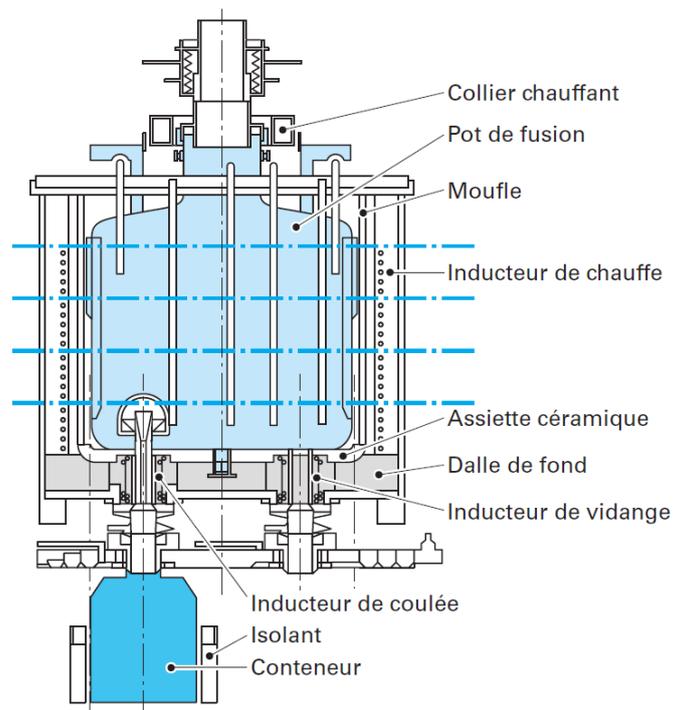


FIGURE 1.4 – Schéma du creuset métallique [16].

Malgré ses propriétés très intéressantes, ce procédé de vitrification possède quelques limitations. En effet, les pots métalliques utilisés pour la fusion de la matrice vitreuse ont une durée de vie

limitée (environ 5 000 heures en fonctionnement), ce qui nécessite de les changer régulièrement et de ce fait pose un nouveau problème : leur démantèlement et le coût de leur renouvellement. Du fait de leur contact prolongé avec les radioéléments, ces fours en fin de vie constituent des déchets technologiques à retraiter. La capacité de production du procédé en creuset chaud constitue également une limite puisqu'environ 25 kg de verre peuvent être coulés chaque heure, ce qui nécessite de faire fonctionner plusieurs fours en parallèle pour une utilisation à l'échelle industrielle. Une autre limitation se situe au niveau de la composition des verres. Leur température de fusion ne doit pas dépasser 1 150 °C pour ne pas détériorer le four, ce qui limite les compositions possibles.

D'autre part, l'augmentation de la teneur en éléments fissiles des combustibles des centrales nucléaires et leur durée d'utilisation plus importante en réacteur (augmentation du taux de combustion) conduit à augmenter les quantités de déchets radioactifs, que ce soit les actinides mineurs ou les produits de fission, et en particulier les terres rares (TR). Pour ne pas avoir à traiter des volumes trop importants de verres de confinement, une possibilité est d'augmenter leur teneur en déchets radioactifs. Mais plus la quantité de terres rares dans les colis de verre est importante, et plus le verre sera réfractaire, ce qui nécessite des températures d'élaboration de plus en plus élevées.

Creuset froid Pour pallier à toutes ces limitations, un nouveau procédé de fusion a été développé. Dans cette nouvelle technologie appelée "creuset froid" (figures 1.5 et 1.6), contrairement au creuset chaud qui est chauffé par un four externe, ici la fusion est réalisée par induction directe. Cela consiste à chauffer le verre en lui appliquant un champ électromagnétique alternatif créé par un inducteur. Le courant induit généré dissipe l'énergie par effet Joule et entraîne ainsi la fusion du verre. Les frites de verres introduites dans le creuset avant la fusion ne sont pas conductrices à température ambiante. Il convient donc de préchauffer une charge de verre pour initier l'induction. Pour cela, un anneau en titane ou en zirconium est placé sur la charge de verre initiale. Sous l'action du champ électromagnétique l'anneau s'échauffe et fournit l'énergie nécessaire à l'amorçage de la fusion du verre. À la fin de cette phase, les composants de l'anneau, totalement oxydés, font partie intégrante de la matrice vitreuse.

Un circuit d'eau permet de refroidir les parois du creuset ce qui forme une couche de verre figé à la surface interne de celles-ci. Cette couche de verre solidifié est appelée auto-creuset (en rouge sur la figure 1.6). Ce dernier va avoir un rôle protecteur puisque le creuset n'est plus en contact direct avec le bain de verre à haute température. Cela a pour effet de diminuer fortement

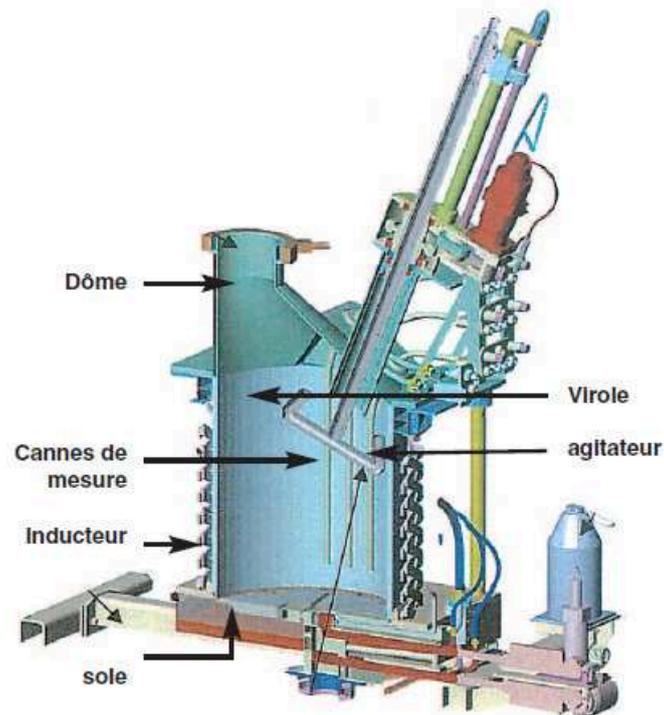


FIGURE 1.5 – Vue en coupe du creuset froid [1].

la corrosion du creuset en dépit de l'agressivité des composants du bain et de la température. Cela augmente ainsi la durée de vie du creuset.

Un des autres avantages de ce type de procédé est l'accès à de plus hautes températures en comparaison du creuset chaud. En effet, le chauffage par induction directe couplé au refroidissement du creuset permet d'atteindre des températures jusqu'à 1300 °C. Un tel atout permet par exemple de développer de nouvelles matrices vitreuses de confinement pour améliorer leurs propriétés ou encore d'augmenter la quantité de déchets introduits dans le colis de verre.

1.3 | Les verres d'oxydes

Le verre est un matériau dit amorphe où la structure est désordonnée. Aucun arrangement périodique des atomes n'est défini contrairement aux solides cristallins. Les verres d'oxydes sont habituellement obtenus à partir d'un liquide à haute température que l'on refroidit rapidement. La trempe appliquée au liquide permet d'éviter la cristallisation. Le liquide ne se fige pas à la température de fusion T_f (où la cristallisation peut apparaître) mais à une température plus basse T_g (appelée température de transition vitreuse). Le système est alors bloqué dans un état

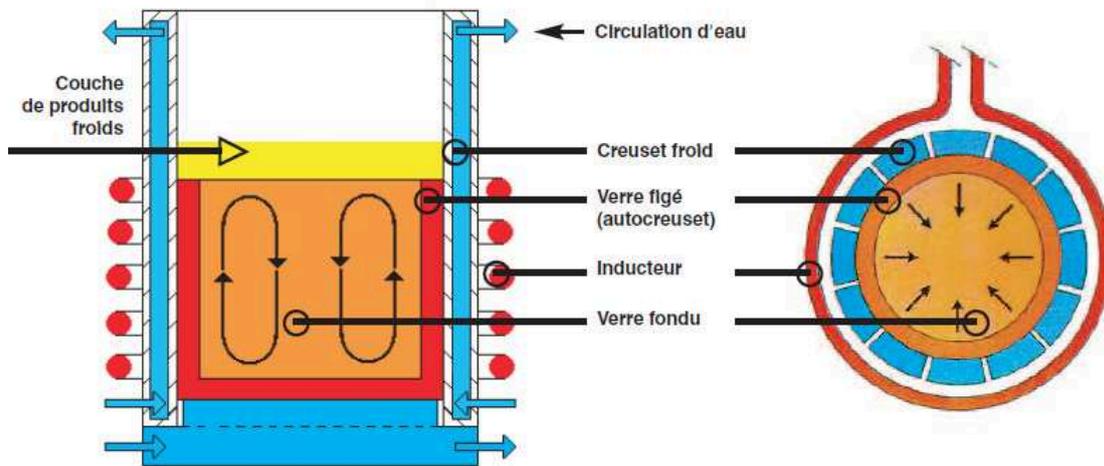


FIGURE 1.6 – Schéma d'un four de fusion de verre par induction directe en creuset froid [1].

énergétique métastable (puisqu'il ne s'agit pas du minimum d'énergie atteignable) gardant la mémoire du désordre du liquide.

En 1932, W. H. Zachariasen [17] a proposé un premier modèle (appelé *Random Network Theory*) décrivant la capacité que plusieurs oxydes ont à former un verre. Tout d'abord un verre doit être un réseau tridimensionnel et se distingue du cristal par sa non périodicité et son absence de symétrie. Il indique ensuite, dans le cas des systèmes à un oxyde, que les polyèdres formés par les atomes d'oxygène autour des cations sont les mêmes dans le verre et le cristal (pour une même composition). Par exemple, dans le cas de SiO_2 les atomes d'oxygènes doivent former un tétraèdre autour de chaque Si. Cette règle est représentée dans la figure 1.7 pour une composition A_2O_3 .

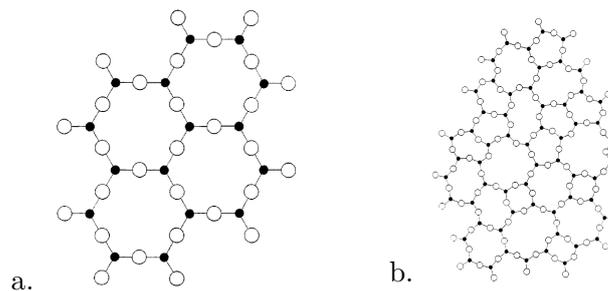


FIGURE 1.7 – Cristal de composition A_2O_3 représenté en deux dimensions (a). Réseau vitreux de la même composition en deux dimensions (b) [17].

Il généralise sa description des verres à un oxyde en proposant quatre règles :

- Un atome d'oxygène ne peut pas être lié à plus de deux cations A.

- Le nombre d'atome d'oxygène entourant A doit être faible (3 ou 4). Ce nombre définit la coordinence du cation A.
- Les polyèdres formés par les oxygènes partagent leurs sommets mais ne peuvent pas avoir d'arêtes ou de faces communes.
- Pour respecter la tridimensionnalité des réseaux vitreux, au moins trois sommets de chaque tétraèdre (définis par les atomes d'oxygènes) doivent être partagés.

Il a ensuite étendu son modèle aux systèmes à plusieurs oxydes et a défini un classement des cations en fonction de la nature de leur liaison avec les atomes d'oxygènes :

- **Les formateurs de réseau** : il s'agit de cations dont l'oxyde peut former un réseau vitreux à lui seul, sans l'ajout d'un autre élément. Ils suivent donc les règles précédemment énoncées. Ils possèdent une électronégativité élevée, leur liaison avec les oxygènes est rigide et principalement covalente. Les oxydes formateurs de réseau les plus utilisés sont SiO_2 et B_2O_3 . GeO_2 , As_2O_5 et P_2O_5 peuvent également être cités. Un atome d'oxygène lié à deux formateurs de réseau est dit pontant.
- **Les éléments intermédiaires** : ils ne peuvent pas former un verre à eux seuls mais sont capables de remplacer partiellement des formateurs au sein du réseau vitreux. Ce sont des cations dont l'électronégativité est plus faible que celle des formateurs. Leur liaison avec les oxygènes est plus ionique. Les éléments intermédiaires associés aux verres silicatés sont Al, Fe, Ti, Ni, Zr.
- **Les modificateurs de réseau** : ils ne peuvent pas former un verre seuls ni remplacer un formateur. Leur électronégativité est plus faible que celle de l'oxygène, leur liaison devient donc fortement ionique. Ils peuvent avoir deux rôles au sein du réseau vitreux. Le premier est celui de compensateur de charge en se plaçant à proximité d'un polyèdre formateur de réseau ayant un excès de charge négative. Le second consiste à casser une liaison entre un atome d'oxygène et un cation formateur. Il portera le nom de modificateur de réseau. Il dépolymérise le réseau en formant un oxygène non-pontant (atome d'oxygène lié à un seul formateur et un modificateur). Afin d'évaluer le degré de dépolymérisation, la notion d'environnement Q^n a été introduite pour le tétraèdre SiO_4 . n représente le nombre d'atomes d'oxygène pontants dans l'unité silicatée.

1.4 | Les verres simplifiés sodo-borosilicatés

Comme nous venons de le voir dans le paragraphe 1.2.1, les verres de confinement des déchets HA sont très complexes et contiennent un grand nombre d'oxydes. L'étude de ce type de système par dynamique moléculaire est très compliquée à cause du nombre important d'éléments présents. Il a donc été décidé, pour ces travaux de thèse, de se limiter à des systèmes simplifiés contenant les principaux oxydes du verre R7T7. Ont été retenus les verres $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ (SBN) et $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-La}_2\text{O}_3$ (SBN_La) pour simuler l'impact, sur la matrice vitreuse, du lanthane provenant des produits de fission et plus généralement des terres rares et des actinides.

1.4.1 | Les verres $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ (SBN).

Ce type de système possède deux oxydes formateurs de réseau : SiO_2 et B_2O_3 . L'environnement autour des atomes de silicium est toujours tétraédrique (SiO_4). La structure des unités à base de bore est un peu plus compliquée. En effet, dans le cas de systèmes $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ ou B_2O_3 à température et pression ambiante, les atomes de bore ont une coordinence égale à trois et ont une structure en triangle (BO_3). Lorsque l'on ajoute des atomes de sodium, on voit apparaître des unités boratées tétraédriques (BO_4). Cette variation de la quantité de bore en coordinence quatre dépendant de la teneur en alcalin est aussi appelée anomalie du bore. La figure 1.8 représente les différentes structures des deux oxydes formateurs de réseau du système SBN.

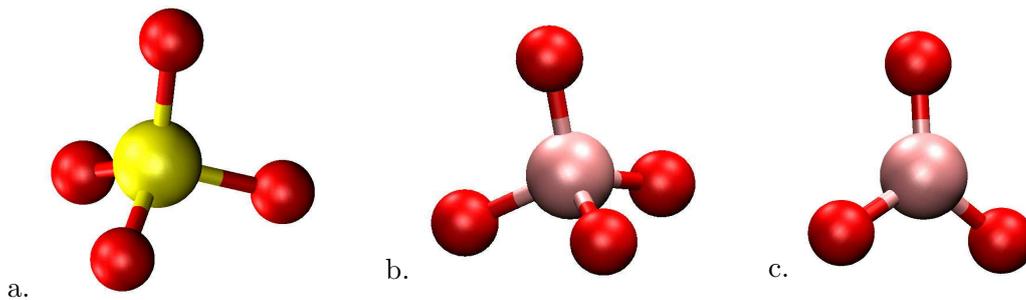


FIGURE 1.8 – Environnements des formateurs de réseau présents dans le verre $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$: les tétraèdres SiO_4 (a) et BO_4 (b), et les triangles BO_3 (c).

Pour mieux comprendre cette anomalie du bore, une étude structurale des verres $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ à température ambiante a été réalisée par Dell et Bray [18] et est à l'origine d'un modèle portant leurs noms. Cette étude se base sur des résultats de RMN du ^{11}B obtenus sur des verres borosilicatés pour différentes teneurs en Na_2O . Ce modèle met en avant la variation de la teneur en bore de coordinence 4 au sein des systèmes en fonction de leurs compositions. Dell et Bray

présentent dans leurs travaux la variation de la structure autour des atomes de bore en fonction de deux rapports de concentrations molaires $R=[\text{Na}_2\text{O}]/[\text{B}_2\text{O}_3]$ et $K=[\text{SiO}_2]/[\text{B}_2\text{O}_3]$. Leur étude est réalisée pour des valeurs $K \leq 6$. La figure 1.9 représente ce modèle.

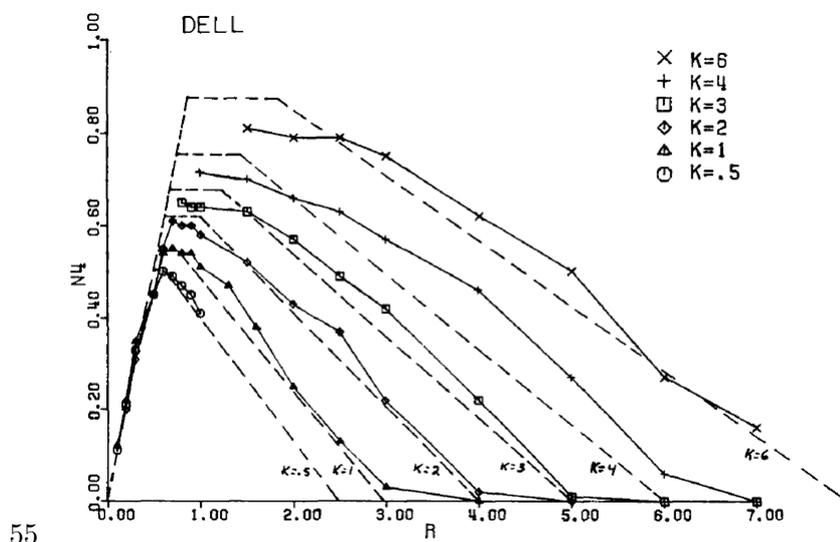


FIGURE 1.9 – Quantité de bore en coordinence 4 en fonction des ratios R et K à partir de résultats de RMN, matérialisé par les symboles. Le modèle de Dell et Bray est représenté par les pointillés [18].

- Lorsque $R < 0,5$: le réseau vitreux est constitué d'une phase riche en silice et d'une autre riche en bore et sodium. Les ions Na^+ convertissent alors les bores tricoordonnés BO_3 en environnements tétraédriques BO_4 . Les ions sodium jouent ici un rôle de compensateur de charge à proximité des tétraèdres boratés. Le pourcentage de bore en coordinence 4 (noté B^{IV} , le bore en coordinence 3 étant noté B^{III}) ne dépend que de la quantité d'ions sodium ajoutés, $\text{B}^{\text{IV}} = R$, indépendamment de la quantité de silice présente. Dans ce domaine de composition, il coexiste deux réseaux relativement disjoints pouvant conduire à une démixtion. Le verre ressemble à un réseau de borate d'alcalin dilué dans la silice.
- Pour $R = 0,5$: le réseau de borate d'alcalin est principalement constitué de groupements diborates (cf. figure 1.10 (a)) composés de deux triangles BO_3 et deux tétraèdres BO_4 .
- Lorsque $0,5 < R < 0,5 + K/16$: les atomes de bore commencent à s'insérer dans le réseau silicaté en formant des groupes reedmergnerite $[\text{BSi}_3\text{O}_8]^-$ (cf. figure 1.10 (b)). En effet, les ions Na^+ additionnels vont progressivement détruire les unités diborate en poursuivant la transformation des BO_3 en tétraèdres BO_4 . Ainsi, à partir d'une unité diborate, 4 tétraèdres BO_4 isolés peuvent être créés. Chacune de ces nouvelles unités BO_4 va pouvoir

s'intégrer au réseau silicaté en se liant à 4 tétraèdres SiO_4 et ainsi former un groupement reedmergnerite. La limite $K/16$ se comprend par le fait qu'un tel groupement est formé au détriment d'un tétraèdre BO_4 et de seize tétraèdres SiO_4 . Ce processus prend fin lorsque tous les groupements SiO_4 ont pris part aux unités reedmergnerite. Dans cette zone de compositions, la valeur de B_{max}^{IV} (quantité maximale de bore en coordinence 4 possible d'atteindre pour une composition donnée) dépend de la quantité de silice prenant part au groupement reedmergnerite, c'est-à-dire au ratio K .

- Le maximum du pourcentage de BO_4 est atteint pour $R_{max} = 0,5 + K/16$: le verre est uniquement constitué de groupements reedmergnerite et d'unités diborate. À noter que la totalité des bores est en coordinence 4 pour la composition $K=8$ et $R=1$ où le verre n'est composé que d'unités reedmergnerite.
- Lorsque $0,5 + K/16 < R < 0,5 + K/4 (=R_{D1})$: une partie seulement des ions sodium est utilisée en compensateur de charge des tétraèdres BO_4 . Les Na^+ en excès forment alors des oxygènes non-pontants (NBO) dans les tétraèdres SiO_4 des unités reedmergnerite. La proportion de B^{IV} ne varie pas dans ce domaine de composition. La limite est atteinte lorsque chaque paire de groupes $[\text{BSi}_4\text{O}_8]^-$ a accepté 1,5 Na_2O supplémentaires.
- Pour $R = 0,5 + K/4 (=R_{D1})$: le verre est constitué de groupements diborate et reedmergnerite contenant des NBO sur les tétraèdres SiO_4 .
- Lorsque $0,5 + K/4 (=R_{D1}) < R < 2 + K (=R_{D3})$: dans cette région, la fraction $(2 - K/4)/(2 + K)$ d'oxyde de sodium ajoutée se combine avec les groupements diborate pour former des unités pyroborate (BO_3 avec deux NBO). La fraction $(K + K/4)/(2 + K)$ de Na_2O additionnelle quant à elle va se combiner avec les groupements reedmergnerite pour former des unités pyroborate et deux NBO sur les tétraèdres de silice. La quantité de B^{IV} diminue alors avec R pour atteindre une valeur nulle à $R_{D3} = 2 + K$. Pour ces compositions, le verre est très dépolymérisé et est constitué d'unités BO_3 contenant des NBO et de tétraèdres SiO_4 de type Q^2 (c'est-à-dire dont deux des quatre oxygènes du tétraèdre sont non-pontants).

Des études plus récentes effectuées à partir d'un ensemble de techniques plus larges que la seule RMN ^{11}B ont permis d'affiner les structures des verres du système $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ et ainsi d'apporter de légères modifications au modèle de Dell et Bray. Des techniques telles que la spectroscopie Raman [23], la RMN ^{29}Si , ^{23}Na et ^{17}O ou encore la RMN 3QMAS (triple-quantum magique-angle spinning) ^{11}B et ^{17}O [24, 25] ont été utilisées. Cette dernière méthode permet

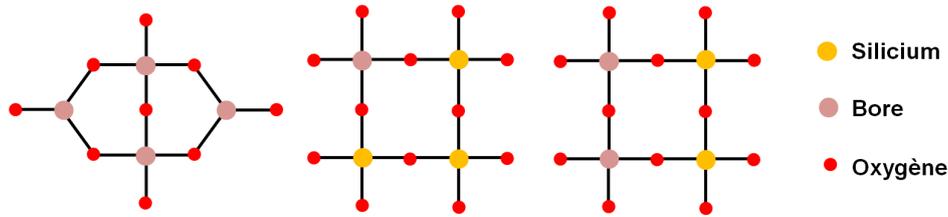


FIGURE 1.10 – Représentations des groupements diborate, reedmergnerite et danburite (dans l'ordre de gauche à droite).

notamment d'obtenir des informations de haute résolution sur la structure des verres à courte distance et en particulier de distinguer les liaisons $B^{III}\text{-O-Si}$, $B^{IV}\text{-O-Si}$, $B^{III}\text{-O-B}^{III}$ ou encore $B^{III}\text{-O-B}^{IV}$ présentes au sein de la matrice vitreuse. Ces nouveaux résultats mettent en avant quelques modifications du modèle de Dell et Bray :

- Pour $0,33 < R < 0,5$: il semblerait que les réseaux boratés et silicatés se mélangent partiellement en formant des unités danburite (un tétraèdre BO_4 entouré de trois tétraèdres SiO_4 et d'un tétraèdre BO_4 , cf. figure 1.10 (c)) et reedmergnerite. De plus, les résultats de RMN 3QMAS ^{11}B ont montré deux types de contributions des unités BO_3 . En effet, ces bores tri-coordonnés peuvent soit se rassembler en anneaux boroxols^a soit rester sous forme de groupements BO_3 isolés. Lorsque R augmente, la proportion d'unités rassemblées en anneaux reste constante alors que celle des BO_3 isolés diminue fortement. Cela montre que les Na^+ convertissent préférentiellement les BO_3 non rassemblés en anneaux (unités qui s'inséreront au réseau silicaté à plus fort rapport R).
- Avant la frontière $R=0,5+K/16$: des NBO seraient déjà formés au sein des tétraèdres SiO_4 qui ne sont pas liés à des atomes de bore. Il est supposé que ce phénomène n'apparaisse que pour $R > 0,5+K/16$ dans le modèle de Dell et Bray.
- Pour $0,5+K/16 < R < 0,5+K/4$: les résultats de RMN ^{29}Si indiquent que la proportion d'unités SiO_4 Q^3 liées à un ou deux atomes de bore est négligeable. Les NBO seraient en effet formés au sein des tétraèdres SiO_4 non liés à des atomes de bore contrairement à ce qui est présenté dans le modèle de Dell et Bray. Ceci est possible grâce à la présence de groupements danburite accueillant un plus grand nombre d'atomes de bore que les unités reedmergnerite.

a. structure composée de trois unités boratées triangulaires BO_3 liées entre elles par deux sommets et formant ainsi un "anneau" de trois atomes d'oxygène et trois atomes de bore.

On voit donc que la structure des verres sodo-borosilicatés est une notion encore partiellement incomprise et que les modèles structuraux continuent à s'affiner selon les résultats des analyses spectroscopiques les plus récentes.

L'élaboration des verres nucléaires est réalisée par trempe thermique qui débute par une homogénéisation à haute température. Les propriétés physicochimiques du liquide vont directement influencer celles du solide mais également impacter la faisabilité du verre dans un four (cf. 1.2.1). Il est donc important de connaître et de maîtriser des propriétés telles que la viscosité, la conductivité électrique ou encore la conductivité thermique. Pour les systèmes simplifiés $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ des mesures de ces propriétés ont été réalisées dans l'état liquide [11, 26]. Les figures 1.11 et 1.12 illustrent respectivement les résultats obtenus pour la conductivité électrique et la viscosité pour des systèmes SBN de même rapport K et de teneur en sodium différente. La nomenclature des systèmes donne la proportion molaire de Na_2O (exemple : SBN12 contient 12 mol% de Na_2O).

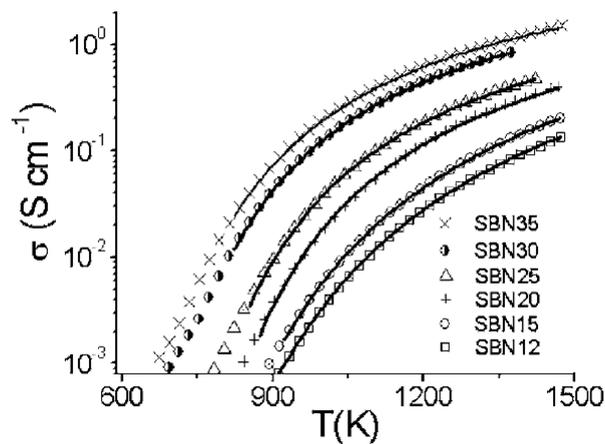


FIGURE 1.11 – Conductivités électriques des systèmes SBN mesurées expérimentalement en fonction de la température [11].

Ces études ont montré que la viscosité et la conductivité électrique dépendent de la teneur en sodium. On peut notamment voir dans la figure 1.11 qu'une augmentation de la quantité d'alcalin dans les systèmes SBN a tendance à accroître la conductivité électrique. Les ions sodium sont les plus mobiles et jouent donc un rôle important pour cette propriété. De même pour la viscosité, on remarque dans la figure 1.12 que les systèmes sont de plus en plus visqueux à mesure que la teneur en Na diminue. Il faut cependant noter que la teneur en sodium n'est pas le seul paramètre dont dépendent ces deux propriétés de transport. L'évolution du réseau borosilicaté avec l'augmentation de la température les influence également. En effet, à haute

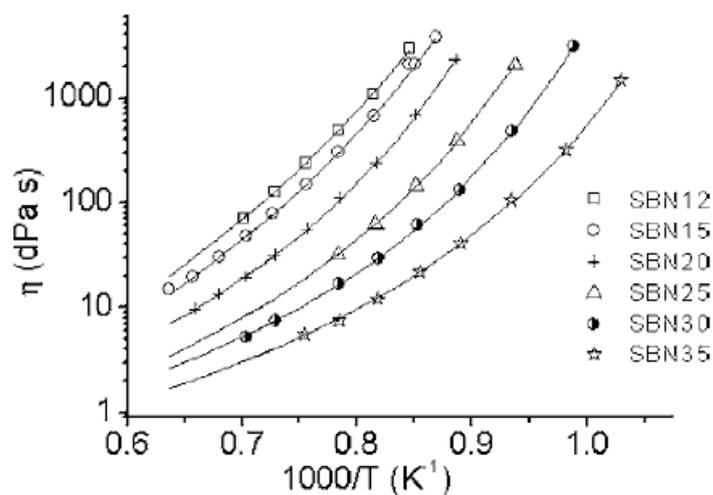


FIGURE 1.12 – Viscosités expérimentales [11] des systèmes SBN en fonction de la température.

température, le modèle de Dell et Bray n'est plus valable. L'environnement du bore est modifié à haute température. Des expériences de diffraction de neutrons couplées à des simulations de RMC (Reverse Monte Carlo) [27] ont montré la diminution du nombre de B^{IV} au profit des B^{III} lorsque la température augmente. Les ions sodium, compensateurs de charge dans le verre, vont créer des oxygènes non-pontants et devenir modificateurs de réseau. Une partie des unités BO_4 n'ayant plus d'alcalins à proximité pour compenser leur excès de charge négative va se séparer d'un oxygène (création d'un NBO) et ainsi devenir une unité BO_3 .

1.4.2 | Les verres $SiO_2-B_2O_3-Na_2O-La_2O_3$ (SBN_La).

L'étude de l'incorporation de lanthane dans les verres SBN a été encouragée par la volonté d'augmenter la teneur en produits de fission dans les colis de confinement. Le lanthane est un bon simulant des lanthanides et des actinides de valence trois. De plus le lanthane provenant lui-même des produits de fission, il nous a paru être un bon candidat pour ce type de simulation.

Très peu d'études ont été menées sur les systèmes SBN_La. Cependant, des expériences de spectroscopie Raman et de RMN MAS [2, 28] ont permis de commencer à comprendre l'impact du lanthane sur les verres sodo-borosilicatés. Les atomes de La ont un rôle de modificateur de réseau mais différent de celui des atomes de sodium. Des mesures EXAFS sur le verre SON68 (système complexe regroupant les principaux oxydes du verre industriel R7T7) ont permis de sonder l'environnement du lanthane [29]. Il en ressort que le La s'entoure de huit atomes d'oxygène situés à une distance moyenne de 2,51 Å. Des études RMN sur des systèmes SBN ont quant à elles prédit une coordinence du lanthane égale à six [13]. L'étude de compositions différentes

a montré que l'environnement de La pouvait varier de six à huit atomes d'oxygènes premiers voisins [12, 13, 29–32]. Il en découle que la distance moyenne entre premiers voisins La-O varie également en fonction de la composition et est estimée entre 2,37 Å et 2,59 Å [12, 29–33].

Avant de s'intéresser à l'incorporation de lanthane dans des systèmes complexes SBN, on peut observer ce que l'ajout de La_2O_3 implique dans des composés plus simples comme la silice pure ou le silicate de sodium.

La silice pure SiO_2 est formée de tétraèdres SiO_4 connectés entre eux par les sommets. Les atomes oxygènes sont alors tous pontants. On observe que l'incorporation de terres rares dans ces systèmes est très difficile. Le diagramme binaire SiO_2 - La_2O_3 présente une large zone d'immiscibilité (de moins de 1 %mol. à plus de 20 %mol.). En effet, les atomes de lanthane ont besoin d'oxygènes non-pontants pour pouvoir s'incorporer, ce que la matrice silicatée ne possède pas. Pour des compositions comprenant une teneur en La_2O_3 inférieure à 1 %mol. on observe la formation de clusters TR-O-TR pouvant causer une démixtion au sein du réseau vitreux. Les systèmes intégrant une teneur en lanthane supérieure à 20 %mol. ont une température de fusion très élevée et sont donc difficiles à étudier expérimentalement. Il est donc nécessaire d'introduire un troisième élément pour former un verre homogène à base d'oxydes de silicium et de terre rare. On peut alors penser aux alcalins ou aux alcalino-terreux.

Les ions alcalins sont des modificateurs de réseau (cf. section 1.3), ils créent des oxygènes non-pontants. Ils facilitent donc l'incorporation des terres rares au sein du réseau vitreux. Des études de simulation ont estimé la coordinence du lanthane à 6,5 dans les systèmes SiO_2 - Na_2O - La_2O_3 et la distance La-O à environ 2,5 Å [30]. Des mesures RMN de ^{29}Si , de spectroscopie Raman, d'EXAFS ou de dynamique moléculaire ont permis d'analyser l'impact du lanthane dans les verres SiO_2 - Na_2O - TR_2O_3 [30, 34–38]. Lorsque la terre rare est introduite par substitution du silicium ou par ajout global, on remarque une augmentation du nombre de NBO. Cela tend à montrer que le lanthane a ici un rôle de modificateur de réseau. Si ce sont les ions sodium qui sont substitués par les La (à nombre d'atomes d'oxygène constant), on observe une diminution du rapport NBO / Si. L'hypothèse de la présence d'oxygènes libres La-O-La liés à aucun atome de silicium a été émise pour expliquer ce phénomène. La création de ce type d'oxygène peut entraîner le "clustering" des ions lanthane. Ces regroupements de terres rares ont notamment été observés au cours de simulations de dynamique moléculaire [34, 35] mais également par spectroscopie Raman [36]. Les observations qui découlent de ces deux types de substitutions montrent que le lanthane a plutôt un rôle d'élément intermédiaire (cf. section 1.3) au sein du réseau vitreux.

On peut à présent complexifier ces systèmes avec l'ajout de B_2O_3 qui est un formateur de réseau. Nous venons de le voir, la présence de NBO est nécessaire à une incorporation homogène du lanthane au sein du réseau silicaté et maintenant borosilicaté. Il est alors possible de faire le lien avec le modèle de Dell et Bray présenté précédemment. Pour des faibles valeurs du rapport R, où très peu de NBO sont formés, les atomes de lanthane sont attendus au sein des régions boratées. Pour de plus hautes teneurs en sodium, les terres rares vont davantage être localisées auprès des atomes de silicium [39]. Une étude sur les verres borosilicatés dopés en Eu^{3+} a montré deux sites distincts pour l'euporium. Le premier serait un environnement riche silicium et le second serait plus riche en bore [40]. Cependant, après altération du verre, deux sites distincts riches en silicium ont été observés expérimentalement pour Eu^{3+} , dans le verre et dans la couche d'altération (aussi appelée gel d'altération). Les ions euporium et lanthane ayant tout deux une valence de trois, une analogie peut être faite entre les résultats obtenus sur les verres dopés en Eu^{3+} et les systèmes au lanthane.

Comme nous venons de le voir, une clusterisation des atomes de lanthane est observée dans les systèmes $SiO_2-Na_2O-La_2O_3$ ainsi que la formation d'oxygènes libres La-O-La [34–36]. La formation de ces clusters est cependant contestée dans les systèmes SBN_La. Des données obtenues par analyse MET [19] et par RMN du ^{17}O [13] n'ont montré la présence d'aucune liaison La-O-La même pour des teneurs en La_2O_3 égales à 12 mol%. Les expériences de RMN ^{17}O ont également permis de mettre en évidence la présence de sites mixtes où un oxygène non-pontant est entouré d'un Na et d'un La [19]. Le nombre d'ions sodium entourant un atome de lanthane a été évalué à 3,3. Ces Na^+ compensent l'excès de charge dû aux oxygènes premiers voisins du lanthane.

Il apparait que l'intégration des ions sodium à des sites mixtes Si-O-(Na,La) a une conséquence directe sur la coordinence du bore. Des mesures de RMN ^{11}B [13, 19, 39] ont montré que l'incorporation de La_2O_3 dans les verres SBN diminue la proportion de B^{IV} au profit des B^{III} . De plus, l'augmentation de la teneur en lanthane accroît le rapport B^{III}/B^{IV} (cf. figure 1.13).

Enfin, des mesures de RMN MAS montrent un élargissement du spectre de ^{11}Si lorsque Na est substitué par La. Cet effet est d'autant plus prononcé que le rapport La/Na augmente, ce qui montre une mise en désordre du verre.

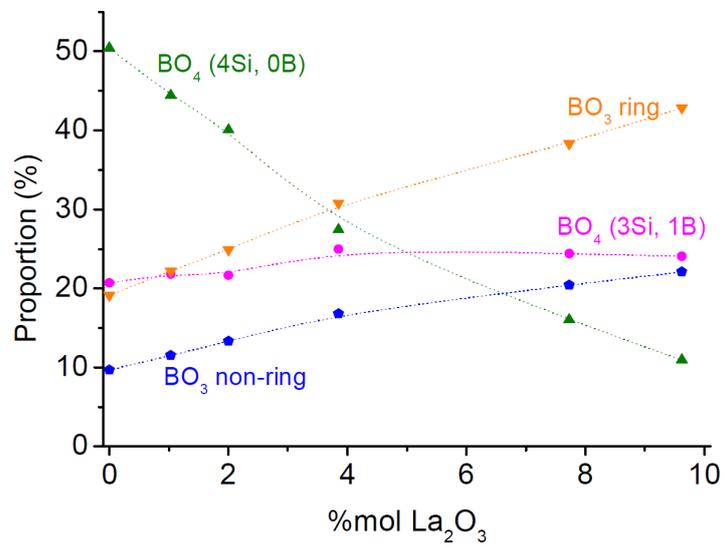


FIGURE 1.13 – Variation de proportion des différentes unités boratées en fonction de la teneur en La_2O_3 (substitué à la place de Na_2O) [19].

Dynamique moléculaire

Sommaire

2.1	Ensemble microcanonique	26
2.1.1	Principe de la méthode	26
2.1.2	Algorithme de Verlet	27
2.2	Ensemble canonique et ensemble NPT	28
2.2.1	Méthode de Nosé-Hoover	29
2.2.2	Dynamique moléculaire à température et pression constantes	30
2.3	Potentiel pour les verres SBN	32
2.4	Modèle des ions polarisables (potentiel PIM)	33
2.4.1	Potentiels de paires	34
2.4.2	Potentiel de polarisation	35
2.5	Conditions aux limites périodiques	37
2.5.1	Conditions aux limites périodiques	37
2.5.2	Rayon de coupure	37
2.5.3	Sommation d'Ewald	38

Les simulations réalisées au cours de ces travaux ont été effectuées par dynamique moléculaire. Souhaitant étudier des propriétés statiques (structure, densité) et dynamiques (viscosité, conductivité électrique), cette méthode nous a semblé la plus adaptée. En effet, ce type de modélisation, couramment utilisé de nos jours, permet de suivre l'évolution d'un système au cours du temps en fonction de conditions thermodynamiques données. Cela permet ainsi d'avoir accès aux propriétés de transport (dépendantes du temps) ce qui n'est pas le cas avec d'autres types de modélisation telles que la méthode de Monte Carlo^a par exemple. Nous le verrons au cours de ce chapitre, un des paramètres les plus important dans ce type de simulation est le potentiel d'interaction. Dans ces travaux, nous avons développé un potentiel de type polarisable, ce qui n'a encore jamais été réalisé pour les systèmes borosilicatés.

2.1 | Ensemble microcanonique

2.1.1 | Principe de la méthode

Pour simuler la dynamique d'un système isolé de N particules classiques en interaction, on considère une boîte parallélépipédique de côtés L_x, L_y, L_z et de volume V à l'intérieur de laquelle chaque particule i est soumise à une force \mathbf{F}_i . La seconde loi de Newton permet de corréler la force exercée sur un atome et son accélération :

$$\mathbf{F}_i(t) = m_i \ddot{\mathbf{r}}_i(t) \quad (2.1)$$

avec \mathbf{r}_i le vecteur position de i et m_i sa masse associée.

Les systèmes étudiés dans ces travaux possèdent un nombre d'atomes de l'ordre de 330 à 2600. Il apparaît donc que l'équation 2.1 ne peut être résolue analytiquement, ce qui justifie l'utilisation de méthodes numériques.

Le temps t est discrétisé en intervalles δt qui doivent être suffisamment courts pour que les forces puissent être considérées constantes entre deux pas de temps. À chaque itération, les forces agissant sur les atomes sont calculées et l'on en déduit les nouvelles positions et vitesses.

La force agissant sur chaque particule est obtenue à partir du gradient du potentiel d'interaction des particules entre elles, par rapport au vecteur de position de la particule considérée.

a. Cette méthode de simulation est un procédé aléatoire où les déplacements des atomes sont déterminés de façon probabiliste. Il est important de noter que le terme "déplacement" ne fait pas référence à un déplacement physique temporel. La notion de temps est exclue de la simulation par la méthode de Monte Carlo. Elle ne donne donc accès qu'aux propriétés statiques.

$$\mathbf{F}_i = -\frac{\partial V(\{\mathbf{r}_i\})}{\partial \mathbf{r}_i} \quad (2.2)$$

où $V(\{\mathbf{r}_i\})$ est le potentiel d'interaction agissant sur les atomes i . Il va régir les différentes interactions atomiques et représente ainsi le paysage énergétique ressenti par les atomes du système. Ce champ de force est donc sans doute le paramètre le plus important pour toute simulation effectuée par dynamique moléculaire.

Le système est conservatif, son hamiltonien est constant au cours de la dynamique. Il est égal à l'énergie interne, E , du système et s'écrit :

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i} + V(\{\mathbf{r}_i\}) \quad (2.3)$$

où le premier terme représente l'énergie cinétique des atomes et le second l'énergie potentielle du système. Dans l'ensemble microcanonique, l'énergie E , le volume V et le nombre de particules N sont conservés au cours de la dynamique. L'échantillonnage de l'espace des phases du système est donc réalisé dans l'ensemble NVE .

2.1.2 | Algorithme de Verlet

En dynamique moléculaire, il s'agit, connaissant la position et la vitesse de chaque particule à l'instant t , de les déterminer à l'instant suivant $t + \delta t$. Pour cela, la méthode d'intégration la plus largement utilisée pour résoudre numériquement les équations du mouvement est l'algorithme de Verlet [41]. Il est simple à programmer, suffisamment précis et offre une bonne stabilité numérique.

La méthode présentée ici est l'algorithme de Verlet-vitesse. Il présente quelques avantages supplémentaires par rapport à l'algorithme de Verlet simple, notamment l'apparition explicite des vitesses (il est ainsi possible de connaître à la fois les positions et les vitesses des atomes à un instant donné). L'algorithme nécessite plusieurs étapes et s'exécute comme suit :

$$\mathbf{r}_i(t + \delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \mathbf{v}_i(t)\delta t + \frac{\mathbf{F}_i(t)}{m_i} \frac{\delta t^2}{2} \quad (2.4)$$

$$\mathbf{v}_i(t + \frac{\delta t}{2}) = \mathbf{v}_i(t) + \frac{1}{2} \frac{\mathbf{F}_i(t)}{m_i} \delta t \quad (2.5)$$

$$\mathbf{F}_i(t + \delta t) = -\frac{\partial V(\{\mathbf{r}_i(t + \delta t)\})}{\partial \mathbf{r}_i(t + \delta t)} \quad (2.6)$$

$$\mathbf{v}_i(t + \delta t) = \mathbf{v}_i(t + \frac{\delta t}{2}) + \frac{1}{2} \frac{\mathbf{F}_i(t + \delta t)}{m_i} \delta t \quad (2.7)$$

On remarque ici que les seules conditions initiales qu'il est nécessaire d'imposer sont les positions et les vitesses à $t = 0$. Les vitesses initiales sont obtenues par tirage au hasard dans la distribution de Maxwell-Boltzmann correspondant à la température initiale.

Les équations de la mécanique doivent être invariantes par rapport au signe du temps ce qui est respecté dans cet algorithme. L'erreur commise à chaque étape est proportionnelle à δt^4 pour les positions et δt^2 pour les vitesses, ce qui assure aux simulations une bonne conservation de l'énergie. Un des autres atouts important ici est que contrairement au premier algorithme de Verlet où l'estimation des vitesses requiert le stockage des positions aux temps $t + \delta t$ et $t - \delta t$, Verlet-vitesse ne mémorise les différentes variables qu'à un seul instant, ce qui est nécessaire, on le verra par la suite, pour l'application au temps t de thermostats et de barostats. D'autre part, cet algorithme ne nécessite le calcul des forces qu'une seule fois par pas d'intégration, ce qui permet une économie de temps puisque l'évaluation des forces est l'étape la plus longue du processus.

2.2 | Ensemble canonique et ensemble NPT

Les simulations par dynamique moléculaire se sont longtemps limitées à l'ensemble microcanonique où N , V et E sont maintenus constants. Cependant, ce ne sont pas des conditions idéales pour contrôler précisément la température et la pression du système. Cet ensemble n'est donc pas adapté pour les simulations destinées à la comparaison avec des expériences de laboratoire pour la plupart menées à température et pression constantes.

Pour y remédier, il faut se placer dans d'autres ensembles dans lesquels la température et/ou la pression sont contrôlées, ce qui nécessite l'utilisation de thermostats et de barostats. Dans ces travaux, les ensembles (NPT) et (NVT) sont utilisés. Le premier, qui permet de maintenir la température et la pression constantes est utilisé au cours des équilibres des systèmes. En effet, il est nécessaire d'équilibrer les systèmes à la température et la pression souhaitées pour obtenir une densité simulée correspondant à l'état thermodynamique étudié. Il est ainsi ensuite

possible de simuler la dynamique du système à la température voulue et la densité obtenue. Pour cela on se place dans l'ensemble (NVT) , aussi appelé ensemble canonique. La pression ne devrait également pas beaucoup varier si l'équilibration a été bien réalisée dans l'ensemble (NPT) .

Dans un premier temps nous nous intéressons à l'ensemble canonique où le système est supposé en équilibre avec un thermostat à la température T . Contrairement à l'ensemble (NVE) , la température du système est ici fixée et non plus son énergie. On parlera alors d'ensemble (NVT) puisque N , V et T sont pris constants. Nous avons choisi la méthode de Nosé [42] [43], reprise par Hoover [44] pour nos simulations de dynamique moléculaire dans l'ensemble canonique. Dans la méthode initiale de Nosé, le Lagrangien du système est augmenté par un degré de liberté supplémentaire η couplé à l'énergie cinétique.

2.2.1 | Méthode de Nosé-Hoover

Le jeu d'équations qui définissent une dynamique où la température est contrôlée est :

$$\dot{\mathbf{r}}_i = \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} \quad (2.8)$$

$$\dot{\mathbf{p}}_i = -\frac{\partial V(\{\mathbf{r}_i\})}{\partial \mathbf{r}_i} - \mathbf{p}_i \frac{p_\eta}{Q} \quad (2.9)$$

$$\dot{p}_\eta = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{m_i} - 3NkT \quad (2.10)$$

$$\dot{\eta} = \frac{p_\eta}{Q} \quad (2.11)$$

où k est la constante de Boltzmann, p_η le moment conjugué du degré de liberté supplémentaire introduit et Q la masse fictive qui lui est associée. On remarque ici que le thermostat agit sur les vitesses, ce qui justifie l'intérêt d'utiliser l'algorithme Verlet-vitesse à la place de Verlet-simple. Est ajouté au terme habituel de forces des équations de Newton, un terme de friction qui assure que l'énergie cinétique moyenne coïncide avec la température du thermostat.

La quantité conservée par la dynamique est l'hamiltonien :

$$\mathcal{H}_N(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i, \eta, p_\eta) = V(\{\mathbf{r}_i\}) + \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i} + \frac{p_\eta^2}{2Q} + 3NkT\eta \quad (2.12)$$

Martyna et coll. [45] ont montré que la dynamique de Nosé-Hoover n'est pas ergodique pour les systèmes petits ou rigides. La méthode proposée par les auteurs introduit non pas un seul thermostat (degré de liberté supplémentaire) mais une chaîne de thermostats successifs. Ils ont

introduit une suite de M degrés de liberté η_j pour $j = 1, \dots, M$. La dynamique est alors décrite par les équations :

$$\dot{\mathbf{r}}_i = \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} \quad (2.13)$$

$$\dot{\mathbf{p}}_i = -\frac{\partial V(\{\mathbf{r}_i\})}{\partial \mathbf{r}_i} - \mathbf{p}_i \frac{p_{\eta_1}}{Q_1} \quad (2.14)$$

$$\dot{\eta}_j = \frac{p_{\eta_j}}{Q_j} \quad (2.15)$$

$$\dot{p}_{\eta_1} = \left[\sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{m_i} - 3NkT \right] - p_{\eta_1} \frac{p_{\eta_2}}{Q_2} \quad (2.16)$$

$$\dot{p}_{\eta_j} = \left[\frac{p_{\eta_{j-1}}^2}{Q_{j-1}} - kT \right] - p_{\eta_j} \frac{p_{\eta_{j+1}}}{Q_{j+1}} \quad (2.17)$$

$$\dot{p}_{\eta_M} = \left[\frac{p_{\eta_{M-1}}^2}{Q_{M-1}} - kT \right] \quad (2.18)$$

où $Q_j, j = 1, \dots, M$ sont les masses fictives des différents thermostats. Le premier thermostat η_1 est en équilibre avec le système étudié et chaque thermostat η_j est thermalisé par le thermostat suivant η_{j+1} . La densité de probabilité obtenue avec cette méthode est bien une distribution canonique ce qui n'était pas le cas avec le formalisme précédent. Le système obtenu à partir de cette chaîne de thermostats est en apparence ergodique. La quantité conservée lors de la dynamique est donnée par :

$$\mathcal{H}_N(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i, \eta, p_\eta) = V(\{\mathbf{r}_i\}) + \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i} + \sum_{j=1}^M \frac{p_{\eta_j}^2}{2Q_j} + 3NkT\eta_1 + \sum_{j=2}^M kT\eta_j \quad (2.19)$$

2.2.2 | Dynamique moléculaire à température et pression constantes

Pour réaliser des simulations à pression constante, des algorithmes permettant d'effectuer des simulations dans l'ensemble isotherme-isobare ont été développés. Martyna et coll. [46] ont notamment introduit une méthode de calcul en dynamique moléculaire dans l'ensemble (NPT) basée sur les équations du mouvement proposées par Hoover [44] proches de celles présentées précédemment pour l'ensemble (NVT). La méthode décrite ici est utilisée dans le cas de relaxations isotropiques. Cela signifie que les longueurs de la boîte de simulation sont autorisées à fluctuer de manière proportionnelle alors que les angles sont figés. Dans nos travaux nous utilisons $L_x=L_y=L_z$ et $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$. Les équations du mouvement s'écrivent :

$$\dot{\mathbf{r}}_i = \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} + \frac{p_\epsilon}{W} r_i \quad (2.20)$$

$$\dot{\mathbf{p}}_i = F_i - \left(1 + \frac{1}{N}\right) \frac{p_\epsilon}{W} \mathbf{p}_i - \mathbf{p}_i \frac{p_{\eta_1}}{Q_1} \quad (2.21)$$

On retrouve ici une chaîne de thermostats introduite précédemment avec les variables η_j , $j = 1, \dots, M$ ainsi que les moments conjugués p_{η_j} et les masses fictives Q_j associées. Le barostat est défini par la variable ϵ , son moment conjugué p_ϵ et sa masse fictive W . On associe aux équations (2.20) et (2.21) une équation de mouvement pour le volume qui conduit à :

$$\dot{V} = \frac{3V p_\epsilon}{W} \quad (2.22)$$

$$\dot{p}_\epsilon = 3V(P_{int} - P_{ext}) + \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{m_i} - p_\epsilon \frac{p_{\eta_1}^2}{Q_1} \quad (2.23)$$

où P_{ext} est la pression extérieure qui est appliquée (pression souhaitée) et P_{int} la pression interne du système.

Les équations de la chaîne à M degrés s'écrivent alors :

$$\dot{\eta}_j = \frac{p_{\eta_j}}{Q_j} \quad (2.24)$$

$$\dot{p}_{\eta_1} = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{m_i} + \frac{p_\epsilon^2}{W} - (3N + 1)kT - p_{\eta_1} \frac{p_{\eta_2}}{Q_2} \quad (2.25)$$

$$\dot{p}_{\eta_j} = \left[\frac{p_{\eta_{j-1}}^2}{Q_{j-1}} - kT \right] - p_{\eta_j} \frac{p_{\eta_{j+1}}}{Q_{j+1}} \quad (2.26)$$

$$\dot{p}_{\eta_M} = \left[\frac{p_{\eta_{M-1}}^2}{Q_{M-1}} - kT \right] \quad (2.27)$$

Enfin, la quantité conservée associée à ce type de dynamique est donnée par :

$$\mathcal{H}_{NPT} = V(\{\mathbf{r}_i\}) + \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i} + \frac{p_\epsilon^2}{2W} + \sum_{j=1}^M \frac{p_{\eta_j}^2}{2Q_j} + (3N + 1)kT\eta_1 + \sum_{j=2}^M kT\eta_j + P_{ext}V \quad (2.28)$$

2.3 | Potentiel pour les verres SBN

Plusieurs potentiels ont déjà été développés pour l'étude des systèmes borosilicatés par dynamique moléculaire. Deux types de champ de force ont majoritairement été utilisés, tous deux empiriques contrairement au potentiel PIM : le potentiel BMH (Born-Mayer-Huggins) [47–50] et le potentiel de type Buckingham [51–54].

Potentiel BMH Le potentiel Born-Mayer-Huggins se compose d'un terme de répulsion et d'un terme d'interaction coulombienne :

$$V_{ij}(r_{ij}) = b \left(1 + \frac{q_i}{n_i} + \frac{q_j}{n_j} \right) \exp \left(\frac{\sigma_i + \sigma_j - r_{ij}}{\rho_{ij}} \right) + \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (2.29)$$

où q_i , σ_i et n_i sont respectivement la charge ionique, le rayon ionique et le nombre d'électron de valence de l'ion i . b et ρ_{ij} sont des paramètres ajustables. Certains angles du système prenant des valeurs particulières (O-Si-O, Si-O-Si et O-B-O) ce qui est lié à la nature partiellement covalente des interactions, il est commun d'ajouter un terme à trois corps à ce type de potentiel. Prenons l'exemple du potentiel à trois corps de type Stillinger-Weber qui s'exprime par :

$$V_{ijk}(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{ijk}) = \lambda_i \exp \left(\frac{\gamma_i}{r_{ij} - r_{ci}} + \frac{\gamma_i}{r_{ik} - r_{ci}} \right) \times (\cos \theta_{ijk} - \cos \theta_0)^2 \quad (2.30)$$

où les paramètres λ_i , γ_i et r_{ci} sont ajustables et dépendent de la nature de l'ion i . θ_0 représente l'angle de référence vers lequel le triplet ijk est contraint.

Potentiel Buckingham Le potentiel Buckingham est défini par trois termes de paire. Comme pour le potentiel BMH, il se compose d'un terme coulombien, d'un terme de répulsion auxquels s'ajoute un terme de dispersion et s'écrit comme suit :

$$V_{ij}(r_{ij}) = \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + A_{ij} e^{-\alpha_{ij} r_{ij}} - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6} \quad (2.31)$$

où q_i est la charge effective associée à l'ion i et où A_{ij} , α_{ij} et C_{ij} sont des paramètres ajustables. Contrairement au potentiel BHM, il n'est pas utile d'avoir recours à un potentiel à trois corps. L'utilisation de charges effectives permet de reproduire la réorganisation de la densité électronique due aux transferts de charges et aux effets de polarisation. Ces charges sont

calculées de manière à respecter l'électroneutralité des différents oxydes.

Ces potentiels ont été utilisés dans le cadre d'études variées. Une des propriétés les plus sondées est la structure à température ambiante des verres $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ [47, 49–51, 54] mais aussi des verres silicatés avec plus d'oxydes [52]. Ils montrent de bons résultats en comparaison avec l'expérience. Ils reproduisent notamment la coordinence particulière du bore. Il faut cependant noter que cette propriété des systèmes SBN est obtenue grâce à une paramétrisation différente du potentiel pour chaque composition. Ils ont également permis l'analyse de composés silicatés sous pression pour identifier les changements structuraux [55] et des anomalies de viscosité [53]. Des simulations de nanoindentations ont été réalisées à partir de ces potentiels pour l'étude des propriétés mécaniques des verres SBN [56, 57]. Enfin, des études sur l'impact de l'auto-irradiation des matrices vitreuses ont été menées par dynamique moléculaire à l'aide de ces champs de force [58–61].

Ces potentiels ont donc été utilisés pour des études variées mais jamais pour sonder l'état liquide des systèmes SBN. Il est notamment possible que les termes à trois corps ajoutés aux potentiels de type BMH contraignent trop la structure des unités boratées du système à haute température. Le champ de force PIM n'imposant pas de contrainte structurale est donc une bonne alternative. Un autre atout de ce type de potentiel est sa transférabilité. Un seul jeu de paramètre est nécessaire pour modéliser les différentes compositions d'un même système, ce qui n'est pas le cas du potentiel Buckingham. Il faut tout de même reconnaître que les potentiels polarisables intègrent plus de termes que ceux utilisés habituellement. Les temps de calcul sont donc plus longs.

2.4 | Modèle des ions polarisables (potentiel PIM)

Le potentiel d'interaction (ou champ de forces) utilisé est de type polarisable, appelé Polarizable Ion Model (PIM) [62]. Le grand atout de ce type de potentiel est d'introduire les effets de polarisation pour se soustraire à l'utilisation de charges effectives et ainsi permettre la transférabilité des paramètres.

Le potentiel d'interaction V_{tot} utilisé peut se diviser en quatre termes :

$$V_{tot} = V_{charge} + V_{rep} + V_{disp} + V_{pol} \quad (2.32)$$

Les trois premiers termes de ce potentiel sont dits "de paires", ils n'impliquent les atomes que deux par deux. En effet, ces interactions ne font intervenir que la distance entre deux atomes et leur charge. Le dernier terme représente la polarisation du nuage électronique d'un ion en réponse à son environnement. Cette composante de polarisation est un potentiel dit à "plusieurs corps" puisqu'il implique à chaque fois plus de deux atomes. Avant de détailler les différents potentiels, il faut préciser que ceux-ci sont définis en unité atomique.

2.4.1 | Potentiels de paires

- Le premier terme V_{charge} correspond à l'interaction charge-charge donnée par la forme usuelle du potentielle de Coulomb entre deux charges ponctuelles q_i et q_j séparées d'une distance r_{ij} :

$$V_{charge} = \sum_{i,j>i} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (2.33)$$

- Le second terme est une composante de répulsion qui est une interaction de très courte portée et s'exprime par :

$$V_{rep} = \sum_{i,j>i} A^{ij} e^{-\alpha^{ij} r_{ij}} \quad (2.34)$$

où les paramètres A^{ij} et α^{ij} sont à déterminer pour chaque type de paires d'atomes.

- Enfin le dernier des potentiels de paires qui représente la composante de dispersion de type Born-Mayer-Huggins incluant des termes de dispersion dipôle-dipôle et dipôle-quadrupôle s'écrit :

$$V_{disp} = - \sum_{i,j>i} \left[f_6^{ij}(r_{ij}) \frac{C_6^{ij}}{r_{ij}^6} + f_8^{ij}(r_{ij}) \frac{C_8^{ij}}{r_{ij}^8} \right] \quad (2.35)$$

où C_6^{ij} et C_8^{ij} sont respectivement les coefficients de dispersion dipolaire-dipolaire et dipolaire-quadrupolaire. Des fonctions d'amortissements $f_6^{ij}(r_{ij})$ et $f_8^{ij}(r_{ij})$ sont ajoutées pour permettre une correction à courte portée. Elles permettent d'annuler l'interaction de dispersion à courte portée. Ce sont des fonctions de Tang-Toennies [63] :

$$f_n^{ij}(r_{ij}) = 1 - e^{-b_n^{ij} r_{ij}} \sum_{k=0}^n \frac{(b_n^{ij} r_{ij})^k}{k!} \quad (2.36)$$

où b_n^{ij} est également un paramètre à déterminer.

2.4.2 | Potentiel de polarisation

Les ions présents dans les matériaux ioniques sont très influencés par leur environnement. La description des interactions au sein des systèmes par des potentiels de paire n'est alors plus suffisante. La répulsion coulombienne a notamment tendance à rigidifier les angles (cf. figure 2.1). Pour palier à cela il est possible d'utiliser des charges effectives non entières dans le potentiel coulombien. Celles-ci sont ajustées en fonction de la composition. Pour notre part, nous avons opté pour l'intégration d'un terme à plusieurs corps sous la forme d'un potentiel polarisable. Il a l'avantage d'être transférable et de conserver les mêmes paramètres pour les différentes compositions d'un système. Ce terme de polarisation prend en compte le déplacement du nuage électronique d'un ion subissant l'effet d'un champ électrique. La déformation de la densité électronique entraîne une polarisation de l'ion qui fait ainsi apparaître un moment multipolaire induit. Dans ces travaux, seuls les moments dipolaires seront pris en compte. Le moment dipolaire induit μ_i^{ind} dépend de la polarisabilité de l'ion i et de l'intensité du champ électrique $E_{ext.}(\mathbf{r}_i)$ ressenti par celui-ci. Il s'exprime de la façon suivante :

$$\mu_i^{ind} = \alpha_i E_{ext.}(\mathbf{r}_i) \quad (2.37)$$

où α_i est la polarisabilité de l'ion i . Elle traduit la capacité du nuage électronique de l'ion i à se déformer sous l'effet d'un champ électrique extérieur. La prise en compte des dipôles induits et donc de la déformation de la densité électronique des ions va permettre de mieux décrire les systèmes ioniques et notamment d'assouplir les angles (cf. figure 2.1).

Dans le modèle des ions polarisables PIM que nous utilisons, chaque particule est considérée comme une charge ponctuelle polarisable dont les interactions électroniques à plusieurs corps sont données par le potentiel de polarisation suivant :

$$V_{pol} = \sum_i \frac{1}{2\alpha^i} |\mu^i|^2 + \sum_{i,j} \left[(q_i \mu_\alpha^j g^{ij}(r_{ij}) - q_j \mu_\alpha^i g^{ji}(r_{ij})) \mathbb{T}_{ij}^\alpha - \mu_\alpha^i \mu_\beta^j \mathbb{T}_{ij}^{\alpha\beta} \right] \quad (2.38)$$

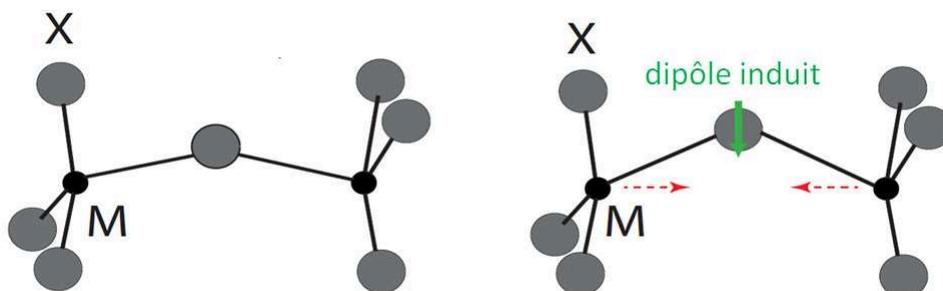


FIGURE 2.1 – Schématisation de la prise en compte des dipôles dans le potentiel d'interaction avec des charges prises égales à la valence de chaque ion. À gauche, on ne tient pas compte du terme de polarisation ce qui entraîne une grande rigidité des liaisons et des angles. À l'inverse, à droite, le terme de polarisation qui traduit la déformation de la densité électronique et l'apparition d'un dipôle induit, permet de mieux reproduire le système en assouplissant les angles.

Les charges q_i sont les mêmes que dans le terme coulombien. où le premier terme correspond à l'énergie nécessaire à la déformation de la densité de charge de l'ion i pour créer le dipôle induit. Les différents autres termes découlent des interactions charge-dipôle et dipôle-dipôle. \mathbb{T}_{ij} sont les tenseurs multipole-multipole et s'expriment de la façon suivante :

$$\mathbb{T}_{ij} = \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.39)$$

$$\mathbb{T}_{ij}^\alpha = \nabla_\alpha \mathbb{T}_{ij} = -\frac{r_{ij,\alpha}}{r_{ij}^3} \quad (2.40)$$

$$\mathbb{T}_{ij}^{\alpha\beta} = \nabla_\alpha \nabla_\beta \mathbb{T}_{ij} = (3r_{ij,\alpha}r_{ij,\beta} - r_{ij}^2\delta_{\alpha\beta})(r_{ij}^{-5}) \quad (2.41)$$

où $\delta_{\alpha\beta}$ est le symbole de Kronecker. La correction à courte portée est effectuée à l'aide d'une fonction de Tang-Toennies modifiée [63] dont la forme est la suivante :

$$g^{ij}(r_{ij}) = 1 - c^{ij}e^{-b^{ij}r_{ij}} \sum_{k=0}^4 \frac{(b^{ij}r_{ij})^k}{k!} \quad (2.42)$$

Cette correction est utilisée pour éviter les effets de pénétration électronique qui interviennent à courte portée. En effet, un phénomène dit de "catastrophe de polarisation" peut survenir à courte distance lorsque les interactions entre dipôles induits sont couplées. Le paramètre b^{ij} correspond à la distance à partir de laquelle le recouvrement des densités électroniques des cations et des anions commence à affecter les multipôles induits. Elle est prise égale pour les cations et les anions. Le paramètre c^{ij} mesure la force de la réponse d'un ion à ces effets et diffère donc d'un ion à l'autre. La correction de courte portée due aux interactions anion-anion

ou cation-cation est négligée.

Connaissant la position des ions i du système à l'instant t , les dipôles induits pour chacun de ces ions μ_i sont calculés par minimisation de l'énergie de polarisation V_{pol} . Réinjectées dans le potentiel total V_{tot} , les forces agissant sur chaque atome vont pouvoir être calculées.

2.5 | Conditions aux limites périodiques

2.5.1 | Conditions aux limites périodiques

Les simulations sont réalisées sur des systèmes de taille finie comprenant quelques centaines ou milliers de particules pour que les temps de calcul restent raisonnables. On remarque alors que le rapport surface/volume du système simulé ($10^{-12} \text{ cm}^2 / 10^{-18} \text{ cm}^3 = 10^6 \text{ cm}^{-1}$) est environ 10^8 fois plus élevé que le système réel que l'on souhaite simuler ($1 \text{ m}^2 / 1 \text{ m}^3 = 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$). Les propriétés calculées seraient donc essentiellement dues à des effets de surface. Afin d'éviter ces effets de bord et d'étudier les propriétés d'une phase condensée (liquide ou solide), on introduit des conditions aux bornes périodiques, également appelées conditions de Born-Von Kármán.

Pour donner une image simple des conditions aux limites périodiques, chaque fois qu'une particule quitte la boîte de simulation par une des faces, on en introduit une autre par la face opposée, avec la même vitesse. Autrement dit, une particule située en $\mathbf{r}(x,y,z)$ possède des homologues dans les boîtes images en $\mathbf{r}(x \pm L_x, y \pm L_y, z \pm L_z)$. Les particules n'interagissent donc pas seulement avec les autres particules de la boîte mais également avec celles des boîtes images. Une particule image est préférée à sa "jumelle" dans la boîte lorsqu'elle est plus proche de la particule dont on détermine l'énergie potentielle. Le cercle pointillé dans la figure 2.2 représente la limite au-delà de laquelle la particule ne peut plus interagir avec les autres particules sans quoi elle verrait deux fois la même particule voire pourrait interagir avec elle-même. Dans le cas d'une boîte cubique, le rayon de ce cercle correspond à la demie longueur de l'arête.

2.5.2 | Rayon de coupure

Les potentiels d'interaction $V(\{\mathbf{r}_i\})$ dont la décroissance est supérieure à r^{-3} sont considérés de courte portée. Pour de tels potentiels, un rayon de coupure peut être défini. Les interactions des particules se trouvant au-delà de ce rayon de coupure ne sont pas prises en compte. Ce procédé permet de limiter le nombre de paires d'atomes en interaction à chaque pas de temps et donc d'accélérer les calculs.

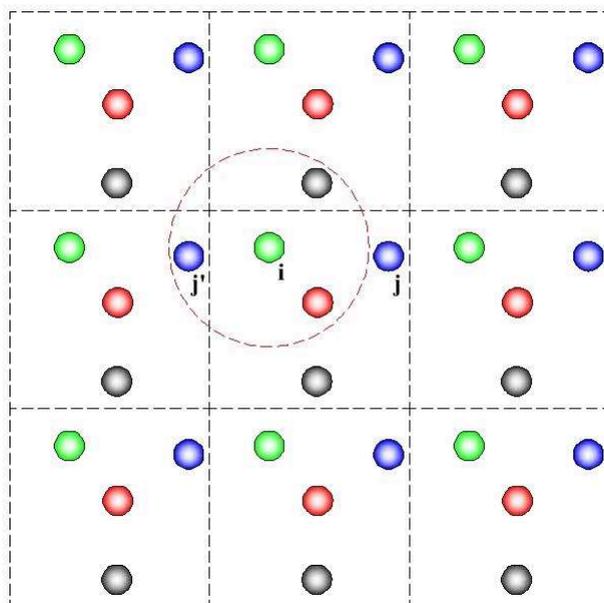


FIGURE 2.2 – Représentation des conditions aux limites périodiques dans un espace à deux dimensions. L'image j' est préférée à l'atome j pour le calcul de l'interaction entre l'atome vert et l'atome bleu, cette première étant plus proche de i .

2.5.3 | Sommation d'Ewald

Pour les systèmes où des interactions dites de longues portées sont présentes, il n'est plus possible de tronquer les interactions au-delà d'un rayon de coupure mais il est nécessaire d'en tenir compte dans l'ensemble de la boîte de simulation et dans ses images périodiques. Il faut notamment tenir compte des interactions de type r^{-n} avec $n \leq 3$, considérées comme des interactions à longue portée, telles que charge-charge, charge-dipôle et dipôle-dipôle [64].

La méthode la plus employée pour traiter les interactions de longue portée est la sommation d'Ewald. Dans ce formalisme, le système simulé est considéré infini et chaque particule interagit avec toutes les autres particules de la boîte centrale et leurs images périodiques. Les interactions à longue portée convergeant trop lentement on utilise une astuce mathématique qui consiste à séparer le potentiel en deux sommes. Une première contenant les interactions à courtes portées écrantées à partir d'un rayon de coupure qui est directement calculée dans l'espace réel. Une seconde contenant les interactions de longue portée dont le calcul est effectué dans l'espace réciproque. L'avantage de cette décomposition est de voir chacune de ces sommes converger rapidement. Pour l'interaction coulombienne qui varie en r^{-1} , il est introduit autour des charges ponctuelles q_i une distribution diffuse (gaussienne) de charges de signe opposé, de sorte que la charge totale de ce nuage annule exactement q_i et l'écrante. Ce nouveau potentiel électrostatique (charge ponctuelle + nuage de charges écran) tend rapidement vers zéro. Il peut donc être calculé

simplement dans l'espace réel en utilisant un rayon de coupure. Cependant, nous ne souhaitons calculer que le potentiel électrostatique de charges ponctuelles. Il est donc nécessaire d'ajouter des charges diffuses de signe opposé à celles introduites précédemment pour obtenir un système électriquement équivalent à notre système initial. L'interaction d'une charge ponctuelle avec ces nouvelles distributions de charges sera exprimée par une somme convergente dans l'espace réciproque et pour laquelle il devient possible d'introduire un rayon de coupure (défini dans l'espace réciproque). La figure 2.3 représente schématiquement la méthode de séparation des interactions calculées dans l'espace réel et l'espace réciproque.

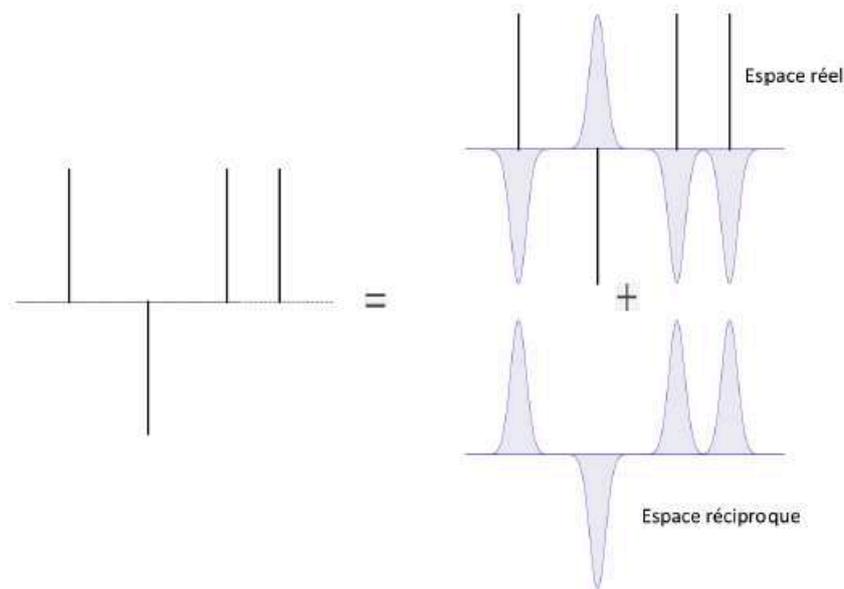


FIGURE 2.3 – Représentation schématique de la méthode de séparation pour les interactions de longue portée.

Il est à noter qu'il conviendra de soustraire l'interaction de la particule i avec la charge diffuse d'écrantage qui lui a été ajoutée par l'introduction d'un terme dit d'énergie "self". En effet il est commode d'inclure la charge d'écrantage de la particule i lors du calcul de la deuxième somme afin d'éviter d'introduire une discontinuité dans la distribution de charge. Le potentiel total peut alors s'écrire :

$$V_{tot} = V_{réel} + V_{récip} - V_{self} \quad (2.43)$$

Les termes du potentiel dans l'espace réel d'un ensemble de charges et de dipôles ponctuels sont donnés par l'expression suivante [64] [65] :

$$V_{réel} = \sum_{i,j>i} \left(q_i \mathbb{T}_{ij}^{réel} q_j - q_i \mathbb{T}_{ij}^{réel,\alpha} \mu_{j\alpha} + q_j \mathbb{T}_{ij}^{réel,\alpha} \mu_{i\alpha} - \mu_{i\alpha} \mathbb{T}_{ij}^{réel,\alpha\beta} \mu_{j\beta} \right) \quad (2.44)$$

où q_i , $\mu_{i\alpha}$ représentent respectivement la charge ponctuelle et la composante α du dipôle induit de la particule i . Le premier terme représente les interactions charge-charge, les second et troisième termes les interactions charge-dipôle et le dernier terme les interactions dipôle-dipôle. Dans la sommation d'Ewald, les calculs dans l'espace réel utilisent ces tenseurs dans leur version écrantée où l'on remplace :

$$\mathbb{T}_{ij}^{réel} = \frac{\hat{1}}{r_{ij}} = \frac{\text{erfc}(\kappa r_{ij})}{r_{ij}} \quad (2.45)$$

et pour les tenseurs $\mathbb{T}^{réel,\alpha}$ et $\mathbb{T}^{réel,\alpha\beta}$ on utilisera :

$$\frac{\hat{1}}{r_{ij}^{2n+1}} = \frac{1}{r_{ij}^2} \left(\frac{\hat{1}}{r_{ij}^{2n-1}} + \frac{(2\kappa^2)^n}{\sqrt{\pi}\kappa(2n-1)} e^{-\kappa^2 r_{ij}^2} \right) \quad (2.46)$$

où $\text{erfc} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^\infty \exp(-t^2) dt$ est la fonction d'erreur complémentaire, κ représente l'étendue de la distribution des charges d'écrantage. Les contributions à l'énergie calculées dans l'espace réciproque sont quant à elles données par les équations [64] :

$$V_{récip}^{charge-charge} = \frac{4\pi}{V} \sum_{h>0} \frac{e^{-h^2/4\kappa^2}}{h^2} \left(\left[\sum_i q_i \cos(\mathbf{h} \cdot \mathbf{r}_i) \right]^2 + \left[\sum_i q_i \sin(\mathbf{h} \cdot \mathbf{r}_i) \right]^2 \right) \quad (2.47)$$

$$V_{récip}^{charge-dipôle} = \frac{8\pi}{V} \sum_{h>0} \frac{e^{-h^2/4\kappa^2}}{h^2} \left(\sum_i q_i \sin(\mathbf{h} \cdot \mathbf{r}_i) \times \sum_i (\boldsymbol{\mu}_i \cdot \mathbf{h}) \cos(\mathbf{h} \cdot \mathbf{r}_i) \right. \\ \left. - \sum_i q_i \cos(\mathbf{h} \cdot \mathbf{r}_i) \times \sum_i (\boldsymbol{\mu}_i \cdot \mathbf{h}) \sin(\mathbf{h} \cdot \mathbf{r}_i) \right) \quad (2.48)$$

$$V_{récip}^{dipôle-dipôle} = \frac{4\pi}{V} \sum_{h>0} \frac{e^{-h^2/4\kappa^2}}{h^2} \left(\left[\sum_i (\boldsymbol{\mu}_i \cdot \mathbf{h}) \cos(\mathbf{h} \cdot \mathbf{r}_i) \right]^2 + \left[\sum_i (\boldsymbol{\mu}_i \cdot \mathbf{h}) \sin(\mathbf{h} \cdot \mathbf{r}_i) \right]^2 \right) \quad (2.49)$$

avec \mathbf{h} les vecteurs de l'espace réciproque définis par $\mathbf{h} = 2\pi(n_x/L_x + n_y/L_y + n_z/L_z)$.

Enfin les termes d'énergie "self" sont calculés de la façon suivante :

$$V_{self}^{charge-charge} = \frac{\kappa}{\sqrt{\pi}} \sum_i (q_i)^2 \quad (2.50)$$

$$V_{self}^{dipôle-dipôle} = \frac{2\kappa^3}{3\sqrt{\pi}} \sum_i (\mu_i)^2 \quad (2.51)$$

À noter que le terme d'énergie "self" pour l'interaction charge-dipôle est nul pour des raisons de symétrie.

Deuxième partie

Propriétés structurales de systèmes

$\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$

Développement d'un champ de force polarisable pour les systèmes $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$

Sommaire

3.1	Systèmes SBN étudiés	46
3.2	Développement d'un potentiel polarisable	46
3.2.1	Procédure d'ajustement du potentiel	46
3.2.2	Calculs de référence	47
3.2.3	Validation de l'ajustement des potentiels	49
3.3	Détails des champs de force développés	51
3.3.1	Impact sur la coordinence du bore	53
3.3.2	Impact sur la densité	53
3.4	Conclusion	55

3.1 | Systèmes SBN étudiés

Nous l'avons vu dans le chapitre précédent (paragraphe 1.4), il est très compliqué de simuler des systèmes comportant un grand nombre d'oxydes (une trentaine dans le cas du verre nucléaire R7T7) (tableau 1.1). Le choix a été fait de se limiter aux principaux oxydes constituant le verre de confinement de déchets nucléaires, à savoir : SiO_2 , B_2O_3 et Na_2O . Cinq compositions ont été retenues pour réaliser cette étude et sont présentées dans le tableau 3.1. Elles ont été prises dans la littérature [2] pour faciliter la comparaison de nos résultats avec l'expérience. Il est à noter que le système se rapprochant le plus de la composition du verre industriel R7T7 est SBN70-14.

%mol	% SiO_2	% B_2O_3	% Na_2O	R	K
SBN60-16	59,6	23,9	16,5	0,69	2,49
SBN70-14	70,1	15,5	14,43	0,93	4,52
SBN52-27	52,5	20,7	26,8	1,29	2,53
SBN47-35	47,0	18,5	34,5	1,86	2,54
SBN58-29	58,0	13,0	29,0	2,23	4,46

TABLE 3.1 – Compositions des systèmes $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ étudiés, données en pourcentage molaires.

Les compositions choisies ont toutes un rapport $R = [\text{Na}_2\text{O}]/[\text{B}_2\text{O}_3]$ différents pour balayer différentes zones du modèle de Dell et Bray. Seules deux valeurs de K sont prises en compte. Ce choix permet ainsi d'étudier l'impact du sodium sur les systèmes SBN pour un rapport $[\text{SiO}_2]/[\text{B}_2\text{O}_3]$ constant, en ne faisant varier que la teneur en sodium. Cela permet également d'observer les différences entre les compositions avec $K = 2,5$ et $K = 4,5$ et donc de faire ressortir l'impact du réseau borosilicaté sur les propriétés étudiées. Le travail décrit ici sur les verres $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ est la première étape conduisant à la simulation des verres $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-La}_2\text{O}_3$.

3.2 | Développement d'un potentiel polarisable

3.2.1 | Procédure d'ajustement du potentiel

La méthode d'obtention de potentiels d'interaction développée par Madden et coll. [66, 67] a été utilisée avec succès sur des oxydes [62, 68, 69] en particulier dans l'état solide. Cette technique se base sur un ajustement des potentiels avec des calculs *ab initio* utilisant la DFT (technique décrite dans de nombreux livres [70] [71] [72]) pour seules références. Les paramètres

de nos potentiels sont ajustés de manière à reproduire au mieux les valeurs des forces et des dipôles obtenus par calculs *ab initio*. Les données expérimentales ne sont pas utilisées pour la paramétrisation du champ de force. Elles n'interviennent qu'à posteriori pour la validation des potentiels. Cela peut être un atout important lorsque les systèmes étudiés ont été peu analysés expérimentalement, ce qui est le cas pour certaines compositions de verre traitées dans nos travaux. Cette méthode nous a donc semblé la plus adaptée à cette étude.

La procédure d'ajustement des potentiels se déroule en plusieurs temps. Comme nous venons de le voir, cette méthode se base sur des résultats *ab initio*. Plusieurs calculs de dynamique moléculaire *ab initio* sont donc effectués à la fois sur des compositions différentes et dans des états thermodynamiques différents (température, pression, composition). Ceci permet d'avoir un large spectre de configurations pour l'ajustement et donc d'obtenir des potentiels plus performants avec une meilleure transférabilité. Une fois les systèmes équilibrés en DFT, en sont extraits les forces et les dipôles induits agissant sur chacun des atomes. Ces données récoltées, les paramètres du champ de forces vont pouvoir être ajustés de façon à reproduire au mieux les calculs *ab initio*. Un premier jeu de paramètres est alors choisi pour réaliser un pas de simulation de dynamique moléculaire classique. Cela permet de calculer les forces et les dipôles induits agissant sur les atomes du système. Ces dernières données "classiques" sont alors comparées aux résultats des calculs de DFT. Si l'accord est estimé comme bon, on considère que le jeu de paramètres du champ de force est sélectionné et peut être testé. À l'inverse, si l'écart entre les données "classiques" et les données *ab initio* est trop important, un nouveau jeu de paramètres est choisi pour notre potentiel. Un grand nombre d'itérations peut être nécessaire avant d'obtenir une bonne convergence des résultats suivant la complexité du potentiel à ajuster. La figure 3.1 récapitule la procédure d'ajustement du potentiel polarisable.

3.2.2 | Calculs de référence

Comme nous venons de le voir, l'utilisation de la DFT est nécessaire à l'obtention des configurations de référence ainsi que des forces et des dipôles induits agissant sur les atomes de celles-ci. Nous allons ici présenter rapidement les caractéristiques principales des calculs *ab initio* des forces et des dipôles.

Théorie de la fonctionnelle de la densité Le calcul de la structure électronique est traditionnellement réalisé à partir de méthodes basées sur la fonction d'onde électronique à plusieurs corps. Celles-ci consistent à résoudre l'équation de Schrödinger à N électrons. La

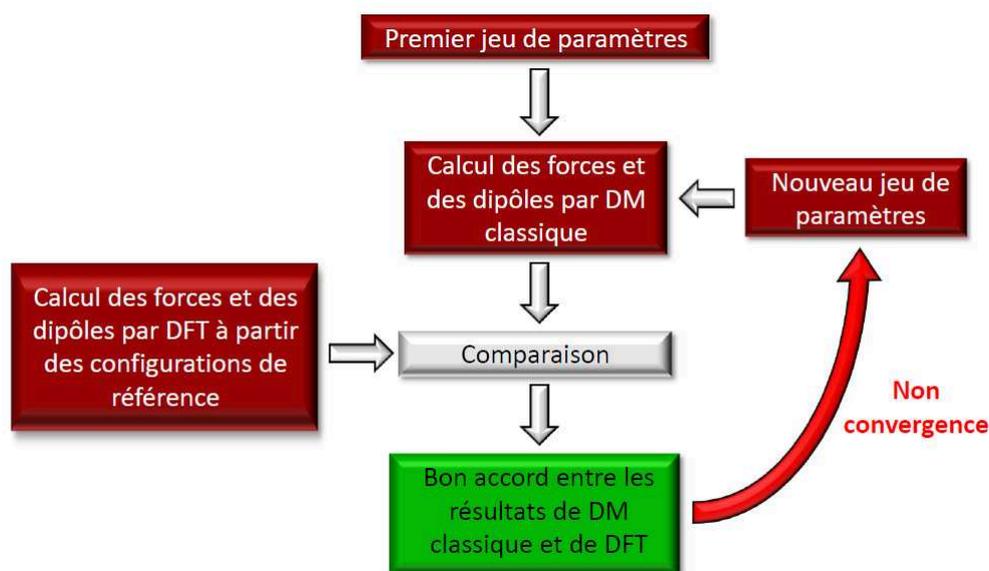


FIGURE 3.1 – Procédure utilisée pour l’ajustement des potentiels.

fonction d’onde électronique dépend donc de $3N$ variables, c’est-à-dire 3 variables spatiales pour chacun des N électrons. Ces méthodes sont beaucoup trop coûteuses en temps de calcul. La densité électronique ne dépendant elle que de 3 variables, elle est donc plus facile à manipuler. Le principe de la théorie de la fonctionnelle de la densité est de remplacer cette fonction d’onde par la densité électronique.

Les bases de la DFT s’appuient sur les théorèmes de Kohn et Hohenberg [73]. Le premier nous dit qu’il existe une unique fonction d’onde de l’état fondamental dont il en résulte une unique densité électronique due au potentiel externe des noyaux agissant sur les électrons. Le second théorème de Kohn et Hohenberg prouve que l’énergie électronique totale du système est minimisée par la densité électronique de l’état fondamental.

L’implémentation la plus répandue de la DFT se fait à travers la méthode de Kohn-Sham [74]. Elle consiste à étudier plusieurs électrons non-interagissant placés dans un potentiel effectif à la place de l’étude de plusieurs électrons interagissant. Ce potentiel effectif contient le potentiel externe et les effets des interactions coulombiennes entre les électrons, comportant un terme d’échange et corrélation. Ce formalisme de la DFT est exact. Cependant il reste inapplicable car le potentiel d’échange et corrélation est inconnu. Ce potentiel doit donc être approximé. Deux types d’approximations existent : l’approximation de la densité locale (*local density approximation*, LDA) et l’approximation du gradient généralisé (*generalized gradient approximation*, GGA). Dans nos travaux, nous avons utilisé la GGA et la fonctionnelle hybride PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) [75] pour le calcul des forces et des dipôles des configurations de référence. Les calculs

ont été réalisés à l'aide du code CPMD (Car-Parrinello Molecular Dynamics).

La DFT est une technique très utilisée de nos jours pour l'étude de la matière condensée et donne des résultats très satisfaisants dans l'étude d'un grand nombre de systèmes. Cependant, elle rencontre encore quelques problèmes pour traiter convenablement les phénomènes de dispersion.

Calculs *ab initio* des forces Les forces sont obtenues à partir du théorème de Hellmann-Feynmann. La densité électronique et l'énergie totale associée sont obtenues en calculant $\min_{\Phi_i}[E^{KS}\Phi_i; \mathbf{R}^N]$. Les forces sont alors données par [76] :

$$\mathbf{F}_I = -\frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_I} \min_{\Phi_i}[E^{KS}\Phi_i; \mathbf{R}^N] \quad (3.1)$$

Calculs *ab initio* des dipôles Les fonctions d'onde obtenues sont des orbitales de Kohn-Sham délocalisées dans toute la boîte de simulation et périodiques. Or pour le calcul des propriétés atomiques et notamment des moments dipolaires associés aux ions, il est préférable d'avoir des orbitales localisées. Il faut donc trouver une méthode permettant de localiser les orbitales autour de chaque atome. Nous avons donc appliqué une transformation de Wannier sur les vecteurs propres de Kohn-Sham qui permet de localiser les densités électroniques. Elle consiste à optimiser la distance entre les centres de chacune des orbitales afin de produire des orbitales très localisées autour des atomes du système. Elles sont appelées fonctions de Wannier localisées au maximum (MLWF) [77–80]. Ces orbitales vont donner une image de la distribution électronique autour de chaque ion polarisé. Le centre de chacune des MLWF (appelé centre de Wannier) est calculé pour localiser au mieux le doublet électronique que chaque orbitale représente (en bleu clair sur la figure 3.2). Cette méthode permet ainsi de déterminer la position des électrons de valence de chacun des ions. Leur dipôle est alors calculé à partir du barycentre des centres de Wannier et de la position du noyau.

3.2.3 | Validation de l'ajustement des potentiels

La procédure d'ajustement du potentiel est considérée comme ayant convergé lorsque les forces et les dipôles calculés à partir des dynamiques *ab initio* sont reproduits au mieux. La détermination des paramètres du potentiel va donc se dérouler en deux étapes :

- Il s'agit dans un premier temps d'ajuster les paramètres intervenant dans le terme de polarisation du potentiel. Cela concerne donc la polarisabilité dipolaire et les paramètres

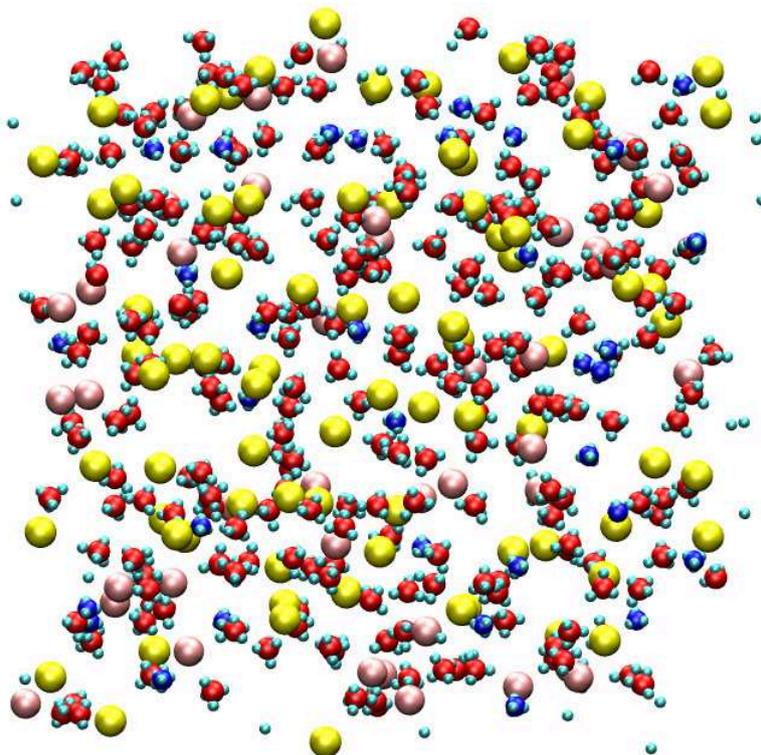


FIGURE 3.2 – Représentation des centres de Wannier (bleu clair) dans un verre SBN, autour des O (rouge) et des Na (bleu foncé). Les atomes de silicium et de bore sont respectivement en jaune et rose.

des fonctions de Tang-Toennies correspondantes. Seuls les dipôles sont utilisés dans cette étape. La fonction minimisée au cours de cette étape est :

$$A_P(\{\chi_P\}) = \frac{1}{N_{dip}} \sum_i \frac{|\mu_i(\{\chi_P\}) - \mu_i^{ai}|^2}{|\mu_i^{ai}|^2} \quad (3.2)$$

où N_{dip} est le nombre de dipôles et $\{\chi_P\}$ représente les paramètres que l'on fait varier et que l'on compare aux valeurs calculées en *ab initio* désignées par l'exposant *ai*.

- Les paramètres du terme de répulsion sont ensuite ajustés sur les forces. La DFT rencontrant quelques problèmes pour traiter les phénomènes de dispersion, les paramètres de ce terme ne sont donc pas ajustés et sont ajoutés au champ de forces après l'ajustement. Au cours de cette étape, la fonction minimisée concernant les forces est donnée par :

$$A_F(\{\chi\}) = \frac{1}{N} \sum_i \frac{|\mathbf{F}_i(\{\chi\}) - \mathbf{F}_i^{ai}|^2}{|\mathbf{F}_i^{ai}|^2} \quad (3.3)$$

où $\{\chi\}$ représente ici les paramètres du terme de répulsion du potentiel. Il est à noter que cette étape intervient en second puisque les termes de polarisation ajustés précédemment interviennent dans le calcul des forces, l'inverse n'étant pas vrai.

En pratique, un très bon ajustement est obtenu lorsque les fonctions de minimisation A_P et A_F atteignent des valeurs inférieures à 0,05. L'utilisation d'un grand nombre de configurations permet de réduire le nombre d'itérations à effectuer car la statistique s'améliore et les paramètres sont obtenus avec moins d'ambiguïté.

Il ne faut cependant pas perdre de vue que le potentiel obtenu doit représenter la physique du système et reproduire correctement les données expérimentales pour que sa validité soit complète. Il est donc nécessaire de le tester en comparant les données de simulations aux résultats expérimentaux disponibles. Plusieurs types de données peuvent être reproduites par la simulation :

- Propriétés structurales mesurées par diffraction de neutrons, diffraction de rayons X, spectroscopie RMN.
- Densité
- Des mesures de grandeurs dynamiques sont également possibles comme les coefficients d'auto-diffusion, la conductivité électrique ou encore la viscosité.

Une fois les paramètres du potentiel en bon accord avec les résultats des dynamiques *ab initio* et les données expérimentales correctement reproduites, le potentiel est considéré comme validé.

3.3 | Détails des champs de force développés

Dans le but d'obtenir un potentiel d'interaction reproduisant au mieux les systèmes $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$, cinq champs de force ont été développés en suivant la procédure précédemment présentée. Ils ont été successivement ajustés pour tenter de reproduire de plus en plus fidèlement les données expérimentales. Ils se différencient d'un côté par les configurations de référence utilisées et d'un autre côté par les termes de dispersion utilisés. Ces derniers n'étant pas ajustés sur les calculs *ab initio*, ils sont pris dans la littérature.

Le tableau 3.2 recense la totalité des configurations de référence utilisées au cours de ces travaux. Trois types de verre sont utilisés : $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$, $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ et $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}$ pour favoriser la transférabilité et l'adaptabilité du potentiel. Elles ont été respectivement obtenues

Systèmes	Configurations	%SiO ₂	%B ₂ O ₃	%Na ₂ O	%Li ₂ O
SBN68-14	7	68	18	14	-
SBN70-15	2	69,4	15,3	15,3	-
SBN68-19	2	68,3	12,6	19,1	-
SBN55-30	3	55	15	30	-
SiO ₂ -B ₂ O ₃	20	83,3	16,7	-	-
Li ₂ O-B ₂ O ₃	1	-	90	-	10
Li ₂ O-B ₂ O ₃	1	-	70	-	30

TABLE 3.2 – Compositions des configurations de référence utilisées pour l'ajustement des potentiels, données en pourcentages molaires.

par S. Ispas, T. Charpentier et A. Baroni. Pour chaque composition plusieurs configurations de référence différentes peuvent être utilisées. Elles sont précisées dans la colonne "Configurations" du tableau 3.2. Les différents potentiels se caractérisent de la façon suivante (ils sont donnés dans l'ordre chronologique de leur obtention) :

- **potentiel_1** : pour ce potentiel seules sept configurations de références ont été utilisées : 3 SBN68-14, 2 SBN70-15 et 2 SBN68-19. Les termes de dispersion ont été repris d'un potentiel existant pour les systèmes SiO₂-Na₂O (non publiés dans la littérature).
- **potentiel_2** : ici, les trente-six configurations présentées dans le tableau 3.2 sont utilisées pour l'ajustement. Les termes de dispersion sont les mêmes que dans potentiel_1.
- **potentiel_3** : trente-six configurations sont également utilisées ici. Les termes de dispersion sont les mêmes que précédemment à la différence des paramètres C_6 et C_8 de l'interaction O-O qui sont multipliés par deux.
- **potentiel_4** : les trente-six configurations sont utilisées pour l'ajustement. Ici les termes de dispersion sont pris dans la littérature [68].
- **potentiel_5** : ce potentiel est identique à potentiel_4 à l'exception des paramètres C_6 et C_8 de l'interaction O-O qui sont divisés par deux.

Le détail des paramètres de chaque potentiel est donné dans l'annexe A. Les paramètres étant différents pour chaque potentiel, les résultats des simulations seront différents pour les propriétés étudiées, comme la coordinence du bore ou la densité. Si l'on souhaite observer l'impact du choix des références sur ces propriétés il faudra donc comparer les simulations effectuées avec

potentiel_1 et potentiel_2. L'impact du choix des termes de dispersion peut quand à lui être étudié en comparant les résultats obtenus d'un côté entre potentiel_2 et potentiel_3, et d'un autre côté entre potentiel_4 et potentiel_5. Les paramètres utilisés pour le potentiel de dispersion ont été extraits de la littérature Ils ont été utilisés tels quels dans les potentiel_1, potentiel_2 et potentiel_4. Ils ont été modifiés manuellement pour les potentiel_3 et potentiel_5. Il n'a pas été possible d'optimiser ces paramètres plus précisément en raison du trop grand nombre de calculs à faire et de la durée importante de ces derniers.

Pour obtenir le potentiel qui reproduit au mieux les données expérimentales des verres SBN, une étude de la coordinence du bore et de la densité à température ambiante a été menée après l'obtention de chaque champ de force. Les compositions SBN étudiées sont présentées dans le chapitre 4.1. Pour réaliser ces études, des trempes ont été simulées sur des systèmes composés d'environ 2600 atomes. Ils ont dans un premier temps été équilibrés en NPT à 3000 K pendant 0,1 ns puis refroidis avec une vitesse de 1 K/ps toujours en NPT. Une fois la température de 300 K atteinte, une trajectoire d'une durée de 1 ns est réalisée en NVT et permettra d'effectuer les différentes analyses.

3.3.1 | Impact sur la coordinence du bore

Nous l'avons vu précédemment, la teneur en B^{IV} des systèmes SBN est une particularité que le champ de force développé doit pouvoir reproduire. C'est pourquoi, la quantité de bore en coordinence quatre a été calculée à température ambiante, pour chaque composition SBN simulée avec les différents potentiels. Le tableau 3.3 recense tous ces résultats ainsi que les données expérimentales. On peut voir que le potentiel ajusté avec sept configurations de référence (potentiel_1) a tendance à produire une quantité de B^{IV} légèrement inférieure à celle obtenue avec les autres potentiels quelle que soit la composition. Les termes de dispersion semblent également jouer un rôle sur cette propriété. Les potentiels ayant des paramètres C_6 et C_8 plus élevés que leur homologue (potentiel_3 avec potentiel_2 et potentiel_4 avec potentiel_5) donnent une coordinence du bore plus élevée. En moyenne sur toutes les compositions, le champ de force reproduisant au mieux la coordinence du bore est potentiel_5.

3.3.2 | Impact sur la densité

À partir des mêmes simulations que précédemment, une étude de la densité à température ambiante a été effectuée (cf. tableau 3.4). La première remarque que l'on peut faire est que tous les potentiels ajustés sous-estiment légèrement la densité expérimentale. Comme pour la

%B ^{IV}	potentiel_1	potentiel_2	potentiel_3	potentiel_4	potentiel_5	exp.
SBN60-16	55	56	59	63	60	60
SBN70-14	54	58	64	75	63	72
SBN52-27	68	72	77	82	74	71
SBN47-35	67	73	78	86	76	62
SBN58-29	67	70	80	88	80	78
Ecart moyen (%)	11,8	11	9,8	15,2	8,8	

TABLE 3.3 – Pourcentage de bore en coordinence quatre dans les différents systèmes étudiés à température ambiante, pour les cinq potentiels ajustés. Les résultats sont comparés aux données expérimentales [2] et les écarts moyens des résultats de simulation avec l'expérience sont donnés dans la dernière ligne.

coordinence du bore, on note un impact des termes de dispersion pour les potentiels similaires ayant pour seule différence C_6 et C_8 . Ceux dont les paramètres sont les plus élevés permettent l'obtention d'une densité plus importante et sont donc plus proches de l'expérience. En analysant les écarts entre les densités simulées et expérimentales, on voit que potentiel_4 donne les meilleurs résultats. Cependant, c'est ce même champ de force qui reproduit le moins bien la coordinence du bore.

C'est pourquoi le choix final s'est porté sur le potentiel_5. Les résultats présentés dans la suite de ce manuscrit ont été obtenus à partir de simulations réalisées avec ce champ de force.

densité (g/cm ³)	potentiel_1	potentiel_2	potentiel_3	potentiel_4	potentiel_5	exp.
SBN60-16	2,29	2,24	2,33	2,42	2,31	2,46
SBN70-14	2,22	2,23	2,27	2,41	2,25	2,47
SBN52-27	2,38	2,38	2,45	2,52	2,41	2,55
SBN47-35	2,41	2,41	2,48	2,55	2,45	2,54
SBN58-29	2,36	2,36	2,42	2,51	2,41	2,54
Ecart moyen (%)	7,2	7,6	4,8	1,2	5,6	

TABLE 3.4 – Densité des différents systèmes étudiés à température ambiante pour les cinq potentiels ajustés. Les résultats sont comparés aux données expérimentales [2], et les écarts moyens des résultats de simulation avec l'expérience sont donnés dans la dernière ligne.

3.4 | Conclusion

Nous avons vu dans ce chapitre la procédure de paramétrisation des potentiels PIM. L'ajustement des paramètres de ces champs de force s'effectue uniquement à partir de configurations de référence relaxées en DFT à la différence des potentiels empiriques déjà existants pour les systèmes SBN. Cette procédure consiste à faire varier les paramètres du potentiel jusqu'à ce que celui-ci permette de reproduire au mieux les forces et les dipôles induits agissant sur les atomes des configurations de référence. Cinq champs de force ont ainsi été développés au cours de ces travaux. Leurs différences se caractérisent par le nombre et la composition des configurations de référence mais également par les paramètres du terme de dispersion utilisés. Ces derniers ont été fixés après l'ajustement, la DFT reproduisant mal les effets de dispersion. Après l'étude de la coordinence du bore et de la densité à température ambiante sur cinq compositions de verre SBN, le potentiel_5 a été choisi pour la suite de ces travaux. Il s'agit du champ de force se rapprochant au mieux des données expérimentales, en moyenne sur toutes les compositions.

Structure des systèmes

$\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$

Sommaire

4.1	Présentation des simulations	58
4.2	Structure des verres $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$	61
4.2.1	Facteurs de structure	61
4.2.2	Structure locale	63
4.3	Coordinance du bore	68
4.3.1	Influence de la composition	68
4.3.2	Spéciation du bore	69
4.4	Rôle du sodium	70
4.5	Conclusion	72

Comme nous l'avons vu précédemment, la structure des systèmes SBN est sensible à la composition et la température, notamment la concentration en unités boratées. Des trempes ont donc été effectuées pour suivre l'évolution de la structure des systèmes en fonction de la température. Ces simulations ont également permis de confronter la validité du champ de force développé à l'expérience en comparant nos résultats aux données expérimentales à température ambiante. Dans ce chapitre nous détaillerons dans un premier temps les différentes procédures de trempes réalisées. L'analyse de la structure des verres SBN à courte et longue portée sera ensuite réalisée. Enfin, une attention particulière sera portée sur la coordinence du bore ainsi que l'impact de l'ajout d'ions sodium sur la structure des systèmes borosilicatés.

4.1 | Présentation des simulations

Trois procédures différentes ont été utilisées pour simuler les trempes. La première consiste à réaliser les simulations sur des systèmes composés d'environ 330 atomes avec une vitesse de trempe (v_t) égale à 0,1 K/ps. À la différence de cette méthode, les deux autres simulent une trempe plus rapide avec une vitesse égale à 1 K/ps. Ces deux dernières procédures se différencient par la taille des systèmes étudiés. L'une intègre des systèmes d'environ 330 atomes et l'autre des systèmes d'environ 2600 atomes. Le détail de ces méthodes est donné dans les paragraphes suivants.

$v_t = 0,1$ K/ps, 330 atomes (trempe_1) : Ces trempes ont été réalisées sur des systèmes d'environ 330 atomes pour lesquels une seule configuration initiale est utilisée (donc une seule trempe par composition). Tout d'abord les systèmes sont équilibrés à 3000 K dans l'ensemble NPT pendant 10 ns. La température est ensuite abaissée à raison de 0,1 K/ps. Une fois la température de 300 K atteinte (soit après 27 ns de trempe) une trajectoire de 10 ns est réalisée dans l'ensemble NVT.

$v_t = 1$ K/ps, 330 atomes (trempe_2) : Pour ce type de trempe des systèmes d'environ 330 atomes ont également été utilisés. À la différence des trempes précédentes, cinq configurations par composition sont équilibrées dans l'ensemble NPT à 3000 K. Cette méthode permet, malgré la petite taille des systèmes utilisés d'avoir une meilleure statistique sur les données obtenues. Il est ainsi possible de quantifier l'erreur faite sur les résultats de simulation. Une fois l'équilibration de 1 ns à 3000 K effectuée, les configurations sont refroidies avec une vitesse de 1 K/ps pour

atteindre 300 K. Des trajectoires de 10 ns sont ensuite réalisées dans l'ensemble NVT à cette dernière température pour calculer les différentes propriétés étudiées.

$v_t = 1 \text{ K/ps}$, **2600 atomes (trempe_3)** : Le dernier type de trempe se différencie des autres principalement par la taille des systèmes utilisés qui compte environ 2600 atomes chacun. Ici, une seule configuration par composition est étudiée. En effet, la taille de ces systèmes implique un temps de calcul plus important que le type de trempe précédent, ce qui ne permet pas de réaliser une large statistique. Comme précédemment, les configurations sont équilibrées à 3000 K mais cette fois-ci pendant 0,1 ns, encore une fois pour des raisons de temps de calcul. Les trempes sont ensuite effectuées avec une vitesse de 1 K/ps pour atteindre 300 K. Une fois la température ambiante obtenue, des trajectoires de 1 ns sont réalisées.

La figure 4.1 illustre les schémas de trempe dont la vitesse est de 1 K/ps.

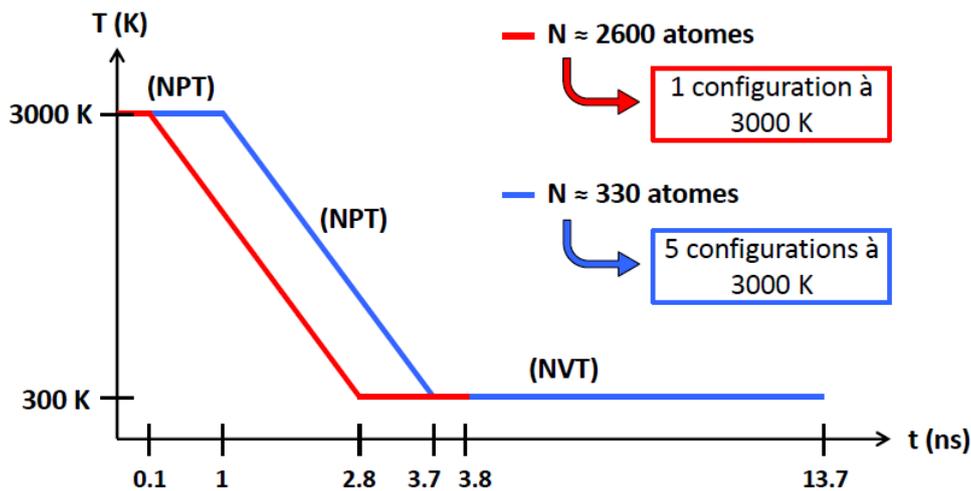


FIGURE 4.1 – Schéma récapitulatif des trempes réalisées sur les systèmes SBN composés d'environ 330 (bleu) et 2600 (rouge) atomes avec une vitesse de trempe égale à 1 K/ps.

Une rapide estimation des températures de transition vitreuse (T_g) a été effectuée à partir des différentes trempes. Elles ont été déterminées en évaluant la température à laquelle l'énergie interne des systèmes présente un changement de pente. Pour cela une régression linéaire est réalisée sur les deux parties de la courbe présentant des pentes différentes. Un exemple est donné avec la figure 4.2. Le tableau 4.1 donne les différents résultats obtenus pour les cinq systèmes et les trois types de trempe. On remarque tout d'abord que les températures estimées sont supérieures aux données expérimentales. Cela est dû aux vitesses de trempe qui sont plus élevées de plusieurs ordres de grandeur que celles pratiquées expérimentalement. On voit également que les résultats de simulation sont assez étendus entre les trois trempes, pour un système donné. La

méthode utilisée pour déterminer ces températures caractéristiques ne permet pas d'obtenir des résultats très précis comme nous pouvons le voir avec les barres d'erreur obtenues avec trempe_2. Il est donc assez difficile d'estimer l'écart entre les températures de transition vitreuse obtenues et les données expérimentales mais également d'observer un impact net de la vitesse de trempe sur T_g . Les vitesses de refroidissement avec trempe_1 sont plus lentes, elles nécessitent donc des temps de calcul plus longs. C'est pour cette raison que dans la suite du manuscrit, seuls les résultats obtenus avec trempe_2 et trempe_3 sont présentés.

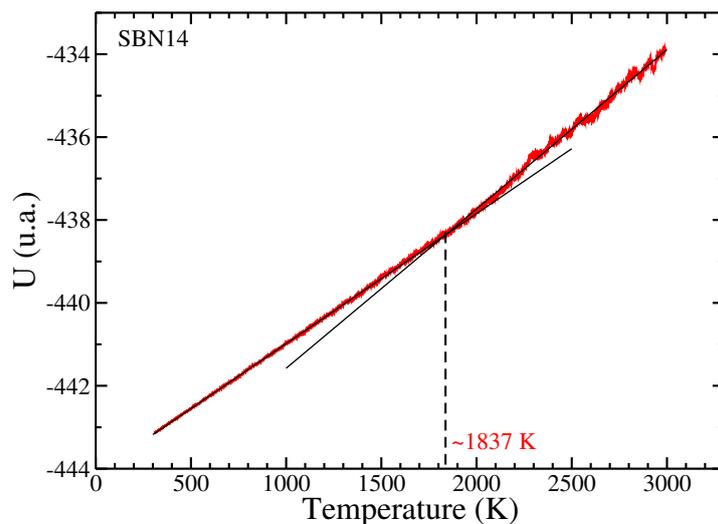


FIGURE 4.2 – Estimation de la température de transition vitreuse pour le système SBN70-14 simulé avec trempe_1.

T_g (K)	trempe_1	trempe_2	trempe_3	exp.
SBN60-16	1818	1888 ± 106	1748	816
SBN70-14	1837	1787 ± 142	1766	861
SBN52-27	1782	1716 ± 91	1721	808
SBN47-35	1514	1333 ± 124	1142	740
SBN58-29	1657	1574 ± 218	1517	778

TABLE 4.1 – Températures de transition vitreuse (K) des différents systèmes SBN calculées pour les trois types de trempes et comparées aux valeurs expérimentales [3].

4.2 | Structure des verres $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$

4.2.1 | Facteurs de structure

Une première approche pour évaluer la capacité du champ de force à prédire correctement la structure des systèmes étudiés consiste à calculer les facteurs de structure $S(q)$. Il est ainsi possible de sonder les arrangements atomiques au sein du verre à moyenne et longue distance. Les facteurs de structure ont ici été calculés à température ambiante et comparés avec des données expérimentales obtenues par diffraction de neutrons. Les résultats des simulations ont été calculés à partir des facteurs de structure partiels $S_{ij}(q)$. Ces derniers sont obtenus à l'aide des fonctions de distribution de paires $g_{ij}(r)$ (détaillées dans le paragraphe 4.2.2) comme suit :

$$S_{ij}(q) = 1 + \rho \int_0^\infty 4\pi r^2 [g_{ij}(r) - 1] \frac{\sin(qr)}{qr} dr \quad (4.1)$$

le facteur de structure total peut alors être calculé de la manière suivante :

$$S(q) = \frac{\sum_{i,j} c_i c_j b_i b_j S_{ij}(q)}{\sum_{i,j} c_i c_j b_i b_j} \quad (4.2)$$

où c_i et b_i sont respectivement la fraction et la longueur de diffusion neutronique des atomes de l'espèce i .

La figure 4.3 présente les facteurs de structure des différents systèmes à température ambiante, obtenus par la simulation (en vert pour `trempe_2` et en bleu pour `trempe_3`) et par l'expérience (en rouge). On peut tout d'abord remarquer que les résultats de simulation sont en bon accord avec l'expérience. Les données expérimentales présentent un premier pic à $1,52 \text{ \AA}^{-1}$ pour SBN60-16 et SBN70-14 qui se divise en deux sous-pics pour les deux compositions aux teneurs en sodium les plus élevées. Ils sont localisés à $1,50 \text{ \AA}^{-1}$ et $2,12 \text{ \AA}^{-1}$ pour SBN47-35 et $1,35 \text{ \AA}^{-1}$ et $2,29 \text{ \AA}^{-1}$ pour SBN58-29. Ces deux sous-pics sont présents également dans les facteurs de structure obtenus par simulation mais avec une légère différence d'amplitude. Ce dernier résultat est une réelle amélioration par rapport au potentiel de type Buckingham développé par Kieu (résultats non publiés pour le moment) qui ne reproduit pas ces sous-pics.

L'analyse des facteurs de structure partiels peut permettre de mieux comprendre l'origine des sous-pics observés pour les compositions à plus haute teneur en sodium. Les facteurs de structure neutroniques partiels du système SBN47-35 sont donnés dans la figure 4.4 pour l'intervalle des vecteurs d'onde où les deux sous-pics se situent. Nous avons alors séparé le facteur de structure

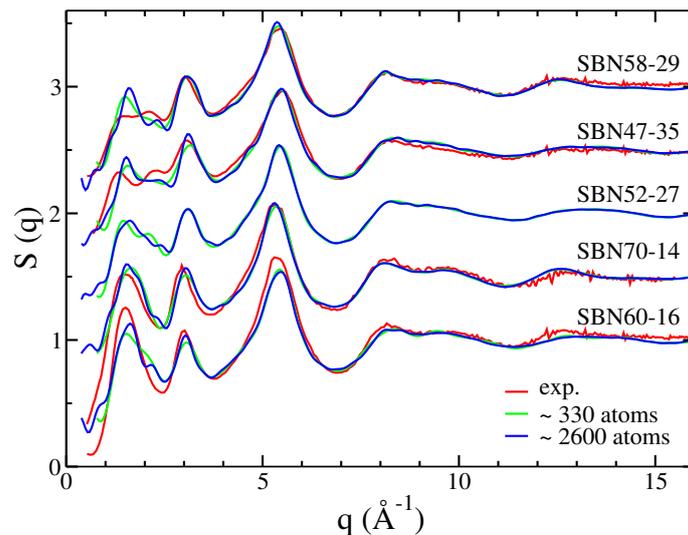


FIGURE 4.3 – Comparaison des facteurs de structure neutroniques expérimentaux (rouge, non publiés au moment de la rédaction de ce manuscrit) à ceux obtenus par simulation avec une vitesse de trempe égale à 1 K/ps (systèmes d'environ 330 atomes en vert et 2600 en bleu), pour les verres SBN à température ambiante. Le facteur de structure du système SBN52-27 n'a pas été déterminé expérimentalement. Les spectres des différents systèmes sont décalés en ordonnée pour faciliter la lecture des résultats.

total en deux parties. La première fait intervenir tous les S_{ij} comportant des interactions avec Na et la deuxième est constituée de tous les autres facteurs de structure partiels (cf. figure 4.5). Le second pic localisé à $2,15 \text{ \AA}^{-1}$ est clairement dû à l'impact du sodium. Cet effet est plus important pour SBN52-27, SBN47-35 et SBN58-29 puisqu'ils contiennent un plus grand nombre de sodium, ce qui exacerbe chez eux l'apparition de deux sous-pics dans le facteur de structure total.

Une analyse des facteurs de structure a également été réalisée en fonction de la température. La figure 4.6 présente les données de simulation du système SBN70-14 à 300 K et dans le liquide (2000 K, 2500 K et 3000 K) comparées aux résultats expérimentaux à température ambiante et à 1373 K. Cette étude a été réalisée avec les systèmes composés d'environ 2600 atomes et la trempe_3. Les résultats à haute température ont été obtenus de la même façon que ceux à 300 K, à savoir à partir d'une trajectoire de 1 ns. On note, expérimentalement, que les intensités du deuxième pic et du pic principal diminuent avec l'augmentation de la température. À l'inverse le premier pic semble avoir une intensité plus importante à haute température. Les résultats de simulation reproduisent bien la baisse d'intensité du pic principal lorsque la température augmente. On note également l'augmentation et la diminution respective du premier et du second pic mais de façon moins marquée.

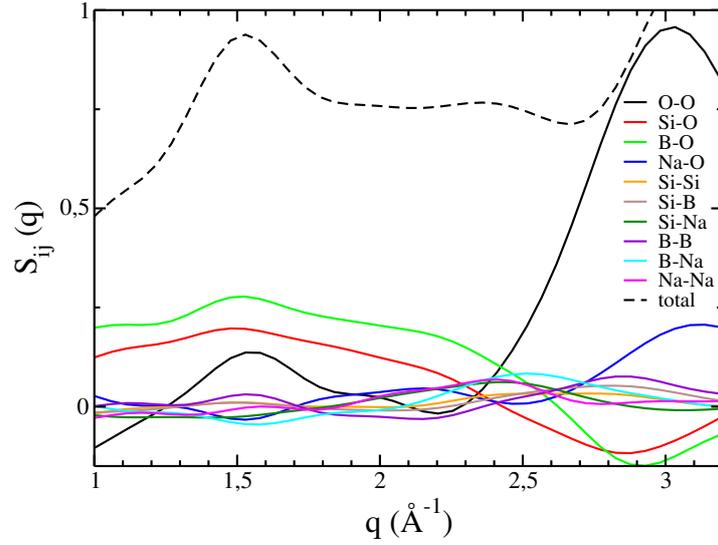


FIGURE 4.4 – Facteurs de structure neutronique partiels (traits pleins) et total (trait pointillé) à 300 K pour le système SBN47-35. L'intervalle des vecteurs d'onde considéré est restreint à celui des deux sous-pics

4.2.2 | Structure locale

La structure locale des verres peut également être sondée grâce à l'étude des fonctions de distribution de paires. Elles représentent la variation de la densité atomique d'une espèce donnée en fonction de la distance r de l'atome étudié. On les définit par $g_{ij} = \rho_j(r_{ij})/\rho_{j,0}$ où $\rho_j(r_{ij})$ est le nombre d'atome d'espèce j se trouvant à une distance r_{ij} de l'atome i et $\rho_{j,0}$ est la densité totale d'atome j . Elles permettent de définir la première sphère de coordination pour chaque paire. Il sera alors possible de calculer la coordinence de chaque espèce (nombre de premiers voisins) et la distance qui les sépare. Les fonctions de distribution de paires partielles g_{ij} sont obtenues facilement au cours des simulations puisque la position des atomes est connue à chaque pas de temps. La figure 4.7 présente ces fonctions calculées pour les différents systèmes simulés à température ambiante pour les paires : Si-O, B-O, O-O et Na-O.

À partir des fonctions de distributions de paire représentées dans la figure 4.7 il est possible de calculer la coordinence moyenne n_{ij} de chaque espèce. Cette propriété est directement donnée par l'intégrale du premier pic (sphère de coordination) des g_{i-O} où i est une des espèces cationiques :

$$n_{ij} = \int_0^{\text{Rc}} 4\pi r^2 \rho_j g_{ij}(r) dr \quad (4.3)$$

où Rc est le rayon de la sphère de coordination et ρ_j est la densité atomique d'espèce j .

Le tableau 4.2 présente les coordinences des atomes de silicium et de bore dans les systèmes

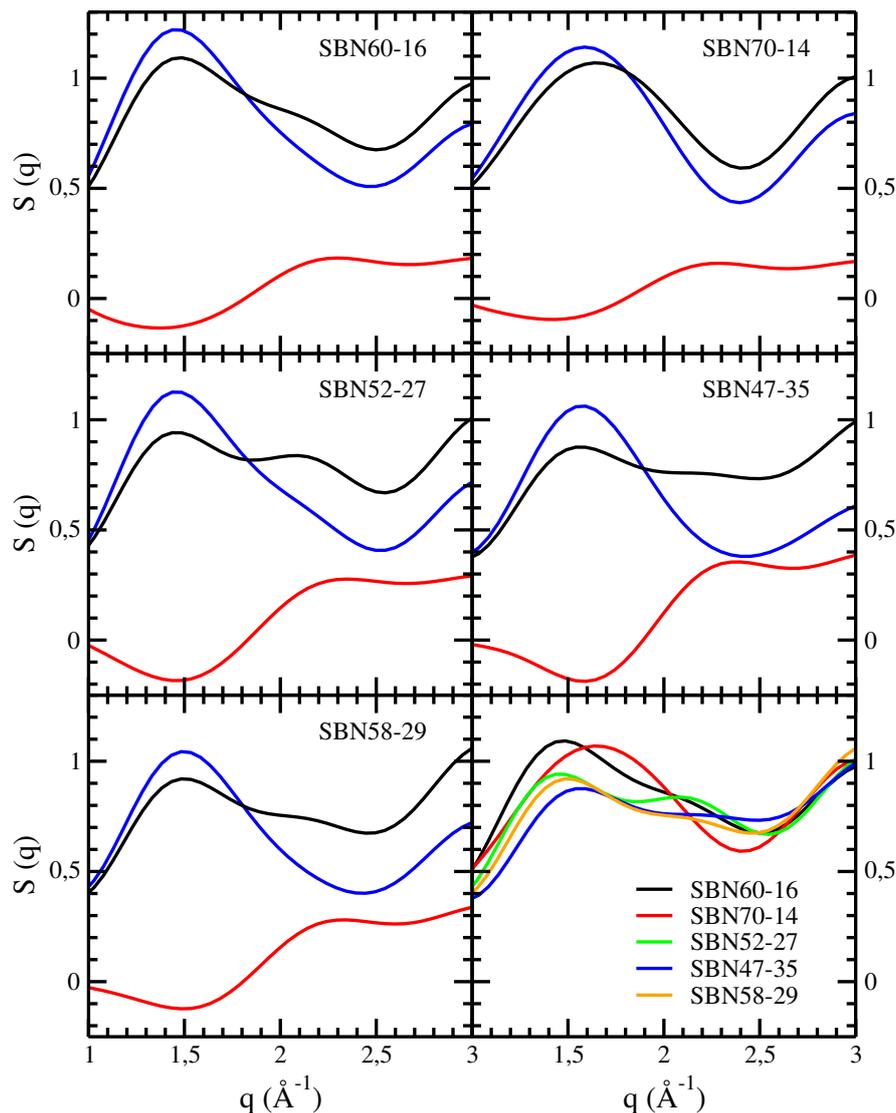


FIGURE 4.5 – Facteur de structure total (noir) comparé à la somme des S_{ij} impliquant des interactions avec Na (rouge) et la somme des autres (bleu). Les facteurs de structure des différents systèmes sont rappelés dans le panneau en bas à droite.

SBN à température ambiante. La coordinence des ions sodium n'est pas donnée ici mais sera traitée ultérieurement (cf. section 4.4), cette propriété dépendant du comportement de chaque ion alcalin (compensateur de charge ou modificateur de réseau). On voit que les Si sont entourés par quatre atomes d'oxygène ce qui correspond à des unités tétraédriques SiO_4 . Les coordinences du bore ne sont pas entières à cause de la répartition en B^{III} et B^{IV} qui dépend de la composition. Cette particularité des systèmes SBN sera développée dans la section 4.3.

Les fonctions de distribution O-O présentent un double pic dont les intensités dépendent de la composition. Elles sont tracées de nouveau dans le panel en bas à droite de la figure 4.8 gauche. Les g_{OO} des différentes compositions obtenues à 1500 K sont également tracées dans le

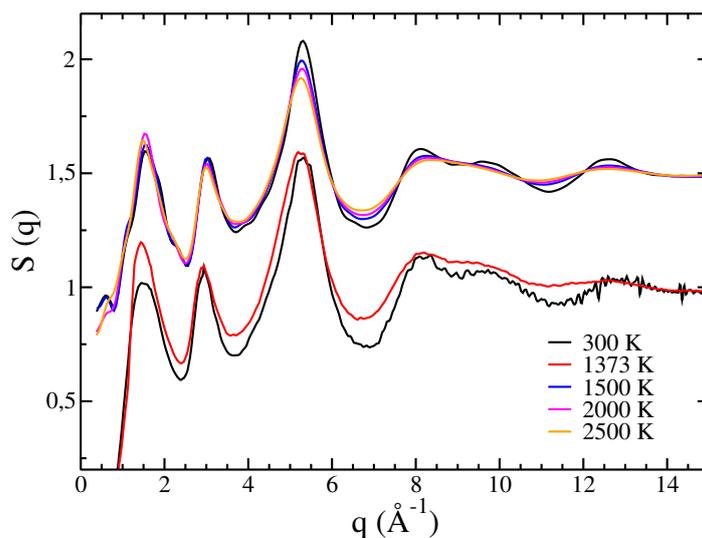


FIGURE 4.6 – Facteurs de structure neutronique de SBN70-14 à 300 K et dans le liquide pour les simulations comparés à ceux obtenus expérimentalement à température ambiante et à 1373 K. Les résultats de simulation sont décalés sur l'axe des ordonnées pour une meilleure visualisation.

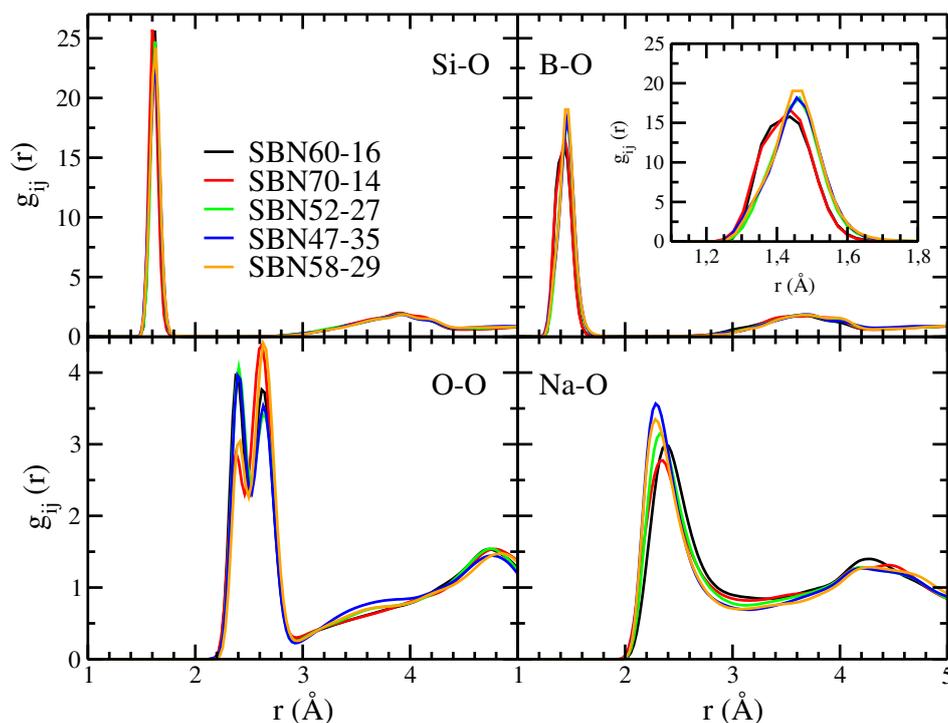


FIGURE 4.7 – Fonctions de distribution de paires partielles Si-O, B-O, O-O et Na-O dans les systèmes SBN à température ambiante.

panel en bas à droite de la figure 4.8 droite. On remarque qu'à plus haute température le double pic présent à 300 K n'existe plus et laisse place à un unique pic. Le calcul des distances O-O dans les unités SiO_4 , BO_3 et BO_4 à 300 K et 1500 K nous a permis de déterminer les raisons de l'apparition du double pic de g_{OO} à température ambiante. Les figures 4.8 gauche et droite

coordinence	Si	Si exp.	B	B exp.
SBN60-16	4	4	3,57	3,6
SBN70-14	4	4	3,62	3,72
SBN52-27	4	4	3,77	3,71
SBN47-35	4	4	3,78	3,62
SBN58-29	4	4	3,78	3,78

TABLE 4.2 – Coordinences moyennes des atomes de silicium et de bore à température ambiante au sein des systèmes SBN simulés. Les résultats de simulation présentés ici ne sont pas exactement les mêmes que dans le tableau 3.3 puisqu’il s’agit ici des coordinences obtenues avec la statistique des trempe_2 à environ 300 atomes. Les données précédentes correspondaient aux trempe_3 avec environ 2600 atomes.

représentent respectivement les distributions des distances O-O à 300 K et à 1500 K dans les cinq systèmes SBN pour les unités SiO_4 , BO_3 et BO_4 . À température ambiante, les oxygènes des deux types d’unités boratées sont éloignées d’environ 2,4 Å et 2,65 Å pour les unités silicatées. Le double pic observé dans g_{OO} à 300 K est donc la conséquence de ces distributions fines localisées à des distances différentes. À 1500 K, ces distributions présentent un pic aux mêmes distances qu’à 300 K mais élargi, dû à l’agitation thermique. Cela entraîne un recouvrement des trois distributions et donc la disparition du double pic de g_{OO} observé à 300 K.

Pour sonder la structure locale des unités SiO_4 , BO_3 et BO_4 , une étude a été menée sur les distances des premiers voisins et des angles locaux. En effet, nous avons vu que la coordinence quatre des unités silicatées est bien reproduite et que les coordinences non-entières des unités boratées laisse apparaître une répartition $\text{BO}^{\text{III}}/\text{BO}^{\text{IV}}$ (étude qui sera détaillée par la suite). Il faut s’assurer maintenant que les structures tétraédriques (SiO_4 et BO_4) et triangulaire (BO_3) sont correctes. Le tableau 4.3 compare les distances moyennes des premiers voisins Si-O, $\text{B}^{\text{III}}\text{-O}$, $\text{B}^{\text{IV}}\text{-O}$ obtenues par simulation aux données expérimentales [4, 5] à température ambiante. Les distances calculées après simulation sont légèrement supérieures aux données expérimentales. Cependant on retrouve bien que les distances B-O sont plus faibles dans les triangles BO_3 que dans les tétraèdres BO_4 avec une différence comparable à celle obtenue expérimentalement. Les atomes de silicium et d’oxygène sont séparés en moyenne de 1,63 Å dans les systèmes simulés et de 1,61 Å expérimentalement. Il apparaît en DFT, et plus particulièrement avec les fonctionnelles GGA (PBE et BLYP), que cet écart existe déjà (1,63 pour les systèmes SBN [81] et 1,65 pour des composés silicatés fondus [82]). Les paramètres du champ de force étant ajustés à partir de configurations équilibrées en DFT, l’écart avec l’expérience trouvé en dynamique moléculaire classique peut directement provenir des données *ab initio* utilisées lors du développement du

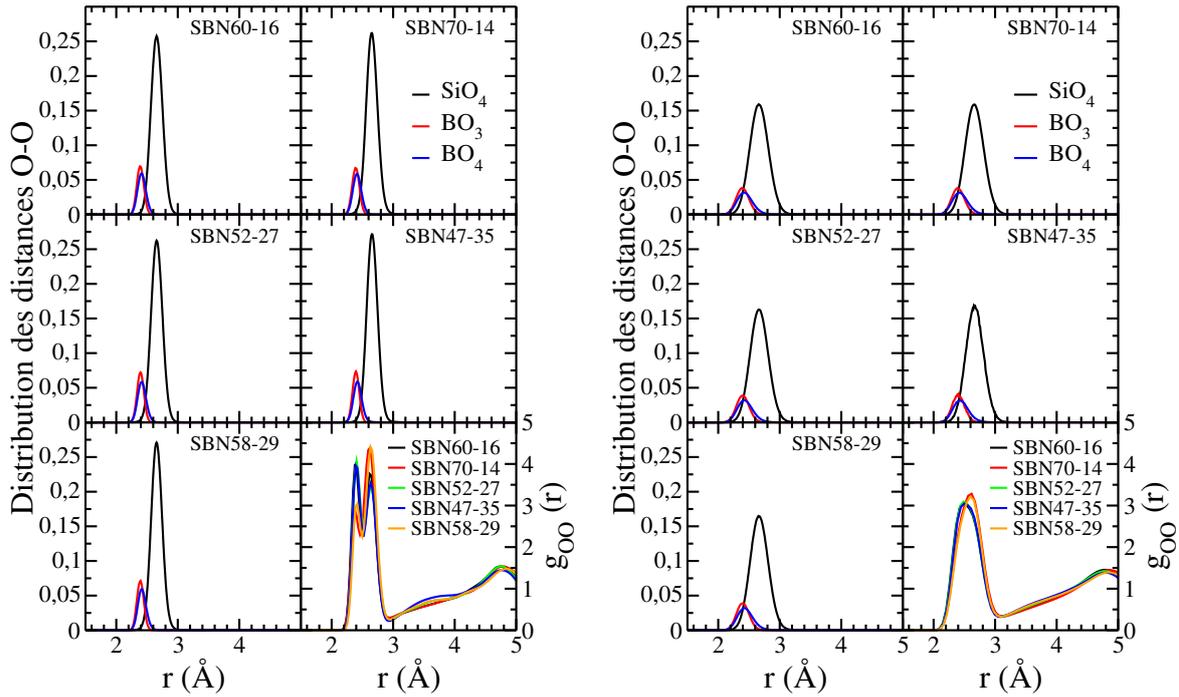


FIGURE 4.8 – Distributions des distances O-O pour les unités SiO_4 , BO_3 et BO_4 à 300 K (gauche) et 1500 K (droite). Les fonctions de distribution de paires g_{OO} des différents systèmes sont données dans les panneaux en bas à droite pour les deux températures.

potentiel.

Les angles moyens formés au sein et entre les unités SiO_4 , BO_3 et BO_4 sont reportés dans le tableau 4.4. Ceux centrés sur des atomes de bores sont en bon accord avec les données expérimentales [8, 9] pour les deux types de structure boratées. Il en est de même pour les angles centrés sur des oxygènes liant les différentes structures locales. Pour ce qui est des angles dans les tétraèdres silicatés, ils sont légèrement plus faibles que ceux donnés par l'expérience, ce qui peut également être remarqué en DFT comme pour les distances Si-O.

distance(Å)	SBN60-16	SBN70-14	SBN52-27	SBN47-35	SBN58-29	exp.
Si-O	1,63	1,63	1,63	1,63	1,63	1,61
B ^{III} -O	1,38	1,38	1,38	1,39	1,38	1,37
B ^{IV} -O	1,48	1,48	1,48	1,49	1,49	1,48

TABLE 4.3 – Distances moyennes entre Si-O, B^{III}-O et B^{IV}-O dans la première sphère de coordination à 300 K, à partir des simulations et de l'expérience [4, 5].

angle	SBN60-16	SBN70-14	SBN52-27	SBN47-35	SBN58-29	exp.
O-Si-O	108,9	108,8	108,9	108,7	108,7	109,5-109,7
O-B ^{III} -O	117,3	119,2	119,4	119,6	119,5	120
O-B ^{IV} -O	109,6	109,4	109,3	109,3	109,2	109,4
Si-O-Si	143	142	144	140	142	142-144
Si-O-B	135	135	136	135	135	135,6

TABLE 4.4 – Angles moyens au sein des structures silicatées et boratées ainsi que les angles entre ces structures, calculés à partir des simulations et donnés par l’expérience [4, 6–10].

4.3 | Coordinence du bore

4.3.1 | Influence de la composition

Comme évoqué précédemment, la coordinence du bore varie de manière significative en fonction de la composition des verres. Une étude a donc été menée, ici à température ambiante, pour déterminer la quantité de bore en coordinence quatre dans chaque système. Ce calcul n’est pas directement réalisable à partir des fonctions de distribution de paires. Pour cela, nous avons recensé, tout au long des trajectoires, le nombre d’atomes de bore ayant quatre atomes d’oxygène en tant que premiers voisins. Le rayon de coupure définissant la première sphère de coordination est donné par le minimum entre le premier et le deuxième pic des fonctions de distribution de paires partielles ($g_{ij}(r)$). Le tableau 4.5 donne les résultats obtenus par simulation à 300 K sur les systèmes issus de la trempe_2, ce qui a permis d’estimer l’erreur faite sur ces données. Ils sont comparés aux résultats expérimentaux obtenus par RMN MAS du ^{11}B [2].

%B ^{IV}	simulation	expérience
SBN60-16	57 ± 4	60
SBN70-14	62 ± 7	72
SBN52-27	77 ± 3	71
SBN47-35	78 ± 3	62
SBN58-29	78 ± 7	78

TABLE 4.5 – Pourcentages de bore en coordinence quatre dans les systèmes SBN simulés à température ambiante et comparés aux résultats expérimentaux obtenus par RMN MAS du ^{11}B [2]. Les erreurs sur les résultats de simulation sont données par la statistique des cinq configurations (330 atomes) par composition.

Pour une meilleure appréhension de ces résultats, nous les avons également reportés dans le modèle de Dell et Bray tracé pour $K = 2,5$ et $K = 4,5$ (cf. figure 4.9). Y sont également représentés

les résultats expérimentaux obtenus par RMN MAS du ^{11}B . On peut tout d'abord remarquer une certaine dispersion des données expérimentales pour des compositions similaires, notamment pour SBN70-14. On peut ensuite voir que les quantités de B^{IV} obtenues par simulation sont en bon accord avec l'expérience pour les systèmes SBN60-16, SBN70-14, SBN52-27 et SBN58-29. L'influence de la teneur en sodium sur la coordinence du bore est bien reproduite. Une des premières remarques que l'on peut alors faire, est la bonne transférabilité du champ de force développé. En effet, celui-ci adapte correctement la coordinence du bore en fonction de la composition des systèmes, avec une exception pour SBN47-35. Pour ce verre, le potentiel a tendance à surestimer la teneur en B^{IV} . Or, le modèle de Dell et Bray prédit une présence plus élevée de B^{III} pour ces valeurs de R et de K, due à une composition riche en sodium. Les ions Na^+ favorisant l'apparition d'oxygènes non-pontant et d'unités BO_3 , diminuent ainsi le nombre d'ions sodium compensateurs de charge autour des BO_4 . Il semblerait donc que le potentiel développé peine à modifier ce comportement des Na pour ces gammes de compositions, mais continue plutôt à favoriser la présence des ions alcalins à proximité des tétraèdres boratés.

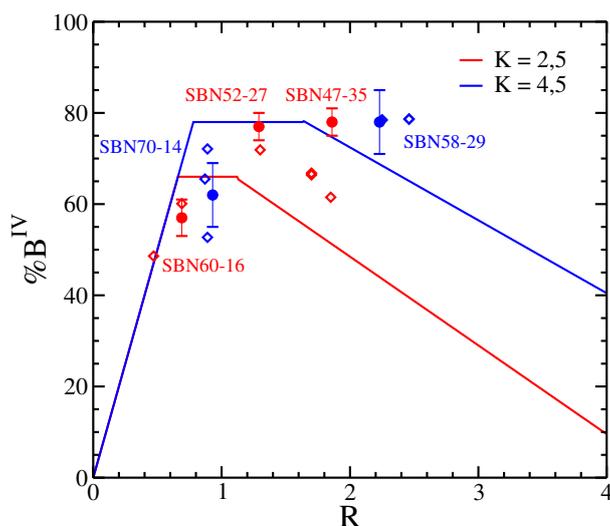


FIGURE 4.9 – % B^{IV} en fonction du rapport R. Le modèle de Dell et Bray est tracé pour $K = 2,5$ (ligne rouge) et $K = 4,5$ (ligne bleue). Les résultats de simulations sont représentés par les points et les barres d'erreurs sont dues à la statistique des cinq configurations par compositions. Ils sont comparés aux données expérimentales représentées par les losanges.

4.3.2 | Spéciation du bore

Dans les systèmes $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$, il semble que la composition ne soit pas le seul facteur à avoir un impact sur la coordinence du bore. De récentes études de diffraction de neutrons en température couplées à des simulations de reverse Monte Carlo [27] ont montré que la teneur

en B^{IV} diminue lorsque la température augmente. Ces travaux sont menés sur un système SBN de rapports $R = 3,2$ et $K = 6,5$. La coordinence du bore est extraite de la fonction de distribution g_{BO} , mesurée grâce aux simulations RMC, à 300K et dans le liquide à 1273 K. Les résultats obtenus donnent une quantité de B^{IV} égale à 70% dans le verre et 30% dans le liquide. Les travaux d'Alderman et coll. ont montré que ce phénomène est également présent dans les systèmes $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ [83]. Cette étude se base sur des mesures de diffraction de neutrons et sur un modèle thermodynamique. Pour observer si la spéciation du bore en température est bien reproduite par notre champ de force dans les simulations, la quantité de B^{IV} a donc été calculée au cours des trempes (cf. 4.10). On observe bien qu'à haute température les unités BO_3 sont favorisées pour ensuite laisser place progressivement aux unités boratées tétraédriques lors de la baisse en température. L'équilibre se déplace vers la droite dans la relation $\text{BO}_4 \leftrightarrow \text{BO}_3 + \text{NBO}$ lorsque la température augmente.

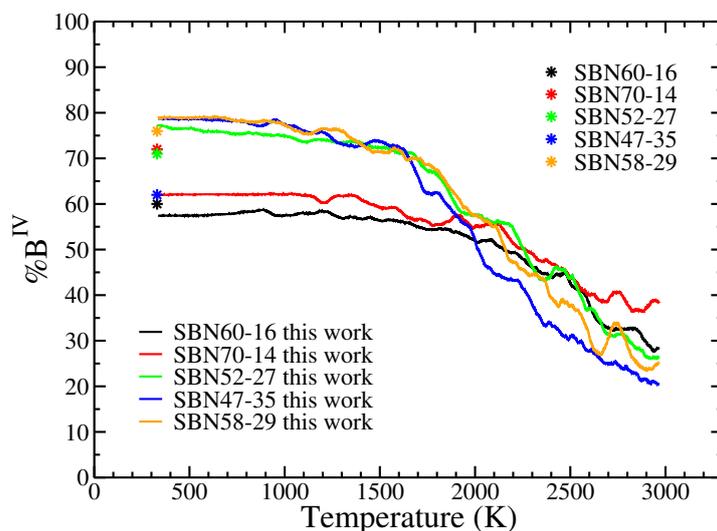


FIGURE 4.10 – Evolution du nombre de bore en coordinence quatre au sein des systèmes SBN, au cours des trempes (moyennes faites sur les 5 configurations d'environ 330 atomes par composition à $v_t = 1$ K/ps). Les étoiles représentent les données expérimentales à température ambiante [2].

4.4 | Rôle du sodium

Nous venons de voir que la coordinence du bore est impactée, de manière non triviale, par la teneur en sodium présente dans les systèmes. Les ions Na^+ jouent donc un rôle différent suivant leur localisation. Lorsqu'ils sont situés près d'un tétraèdre BO_4 ils ont un rôle de compensateur de charge alors qu'ils sont considérés comme modificateurs de réseau lorsqu'ils sont à proximité d'unités SiO_4 ou BO_3 .

Une étude sur la position des ions sodium nous a permis de déterminer la quantité de chaque type de sodium présent au sein des différents systèmes. Pour identifier et séparer les deux types de Na, nous avons suivi la procédure suivante. Dans un premier temps, tous les oxygènes non-pontants sont localisés. Un oxygène est considéré comme non-pontant lorsqu'au maximum un formateur de réseau (Si ou B) est situé dans sa première sphère de coordination. Le rayon de coupure utilisé est donné par le minimum entre le premier et le second pic des fonctions de distribution de paires g_{SiO} et g_{BO} . Ils se situent respectivement à environ 2,20 Å et 2,00 Å. Une fois chaque NBO localisé, l'atome de sodium le plus proche d'un NBO est considéré comme modificateur de réseau. Nous considérons qu'un seul Na est lié à un NBO et par conséquent que $n_{\text{NBO}} = n_{\text{Na}_{\text{modificateur}}}$. Par défaut, les autres Na sont définis comme compensateurs de charge.

Le tableau 4.6 présente la quantité de NBO ainsi que le pourcentage d'ions sodium compensateurs et modificateurs présents dans chaque système simulé à température ambiante. On note que la quantité de sodium compensateur diminue lorsque le ratio R augmente. Le modèle de Dell et Bray peut permettre de mieux comprendre ce phénomène. Dans l'intervalle de compositions où $0,5+K/16 < R < 0,5+K/4$, pour un rapport K donné, la quantité de B^{IV} a atteint son maximum et ne varie pas. Tout atome de sodium ajouté, dans cette gamme de compositions, prendra le rôle de modificateur. Pour un R plus élevé, le modèle prédit une nette augmentation du nombre de sodium modificateurs liée à la baisse du nombre de bore en coordination quatre.

	R	% B^{IV}	%NBO	% Na_{comp}	% Na_{mod}	d $\text{Na}_{\text{comp}}\text{-O}$	d $\text{Na}_{\text{mod}}\text{-O}$
SBN60-16	0,69	57	2,0	87	13	2,42	2,22
SBN70-14	0,93	62	4,3	70	30	2,40	2,22
SBN52-27	1,29	77	11,7	58	42	2,38	2,26
SBN47-35	1,86	78	22,3	41	59	2,38	2,26
SBN58-29	2,23	78	19,8	37	63	2,38	2,26

TABLE 4.6 – Pourcentage de sodium jouant le rôle de compensateur de charge et de modificateur de réseau à température ambiante ainsi que leur distance moyenne respective aux atomes d'oxygène les entourant.

Les résultats de simulation peuvent donc être interprétés de la façon suivante. Les systèmes SBN60-16 et SBN70-14 ont tous les deux un rapport R faible. Les ions sodium vont donc, en grande majorité, jouer le rôle de compensateur de charge, ce qui explique notamment le taux faible de NBO. Les trois dernières compositions semblent toutes se situer sur le plateau où le nombre de B^{IV} n'évolue plus. Le nombre de Na modificateurs est donc plus élevé que pour ces compositions et augmente avec R. SBN47-35 a une teneur en NBO plus élevée que SBN58-29 malgré son rapport R plus faible. Cela vient du fait que SBN47-35 possède une quantité plus

importante de Na que SBN58-29 pour un nombre équivalent d'atomes d'oxygènes. Il y aura donc plus de NBOs créés par des sodium modificateurs. Il faut cependant relativiser les résultats de simulation de la composition SBN47-35 qui ont montré précédemment que le nombre de B^{IV} est surestimé par rapport à l'expérience. Il est donc légitime de penser que les quantités de NBO et de sodium modificateurs soient en réalité plus élevées dans ce système.

Les quantités de NBO et de BO (pour bridging oxygen) doivent varier pendant la trempe. Puisque, comme nous l'avons vu, la relation $\text{BO}_4 \leftrightarrow \text{BO}_3 + \text{NBO}$ voit son équilibre se modifier au cours de la trempe. L'augmentation du nombre de NBO due au changement de comportement des atomes de sodium (compensateur de charge en modificateur) lorsque la température augmente est visible dans le panneau en bas à droite de la figure 4.11. Ces oxygènes non-pontants semblent avoir une localisation préférentielle. Les autres courbes de la figure 4.11 présentent la répartition des NBOs proches des Si, B^{III} ou B^{IV} en fonction de la température pour les cinq compositions étudiées. On peut notamment voir qu'ils ont une plus grande affinité avec les Si et les B^{III} . On voit également que le champ de force utilisé permet aux atomes d'oxygène d'adapter leur comportement aux différentes compositions et à la température. SBN60-16 et SBN70-14 n'ont pas de NBO proche de BO_4 contrairement aux autres systèmes. Le champ de force développé ici prédit que les NBO sont équitablement répartis entre les Si et les B^{III} excepté pour SBN47-35 pour qui ce n'est le cas qu'à haute température. À plus basse température les B^{III} semblent être légèrement privilégiés.

4.5 | Conclusion

Une fois le champ de force développé, nous avons étudié la structure des systèmes simulés pour analyser la validité du potentiel et mieux comprendre les caractéristiques structurales des verres SBN. Plusieurs types de trempes ont été réalisées pour obtenir des systèmes équilibrés à température ambiante et ainsi les comparer aux données expérimentales. Dans un premier temps, une étude des facteurs de structure neutroniques a permis d'observer que le potentiel reproduit une structure globale en bon accord avec l'expérience. On a pu notamment remarquer l'apparition d'un double pic à bas vecteurs q pour les compositions à haute teneur en sodium. Après analyse des facteurs de structure partiels, cette séparation du premier pic des $S(q)$ a été attribuée à la composition et plus précisément à la quantité de Na_2O présent dans les systèmes. Une étude de la structure locale a ensuite été réalisée à partir des fonctions de distribution de paire. L'objectif a ici été de vérifier si les structures des entités silicatées et boratées étaient bien

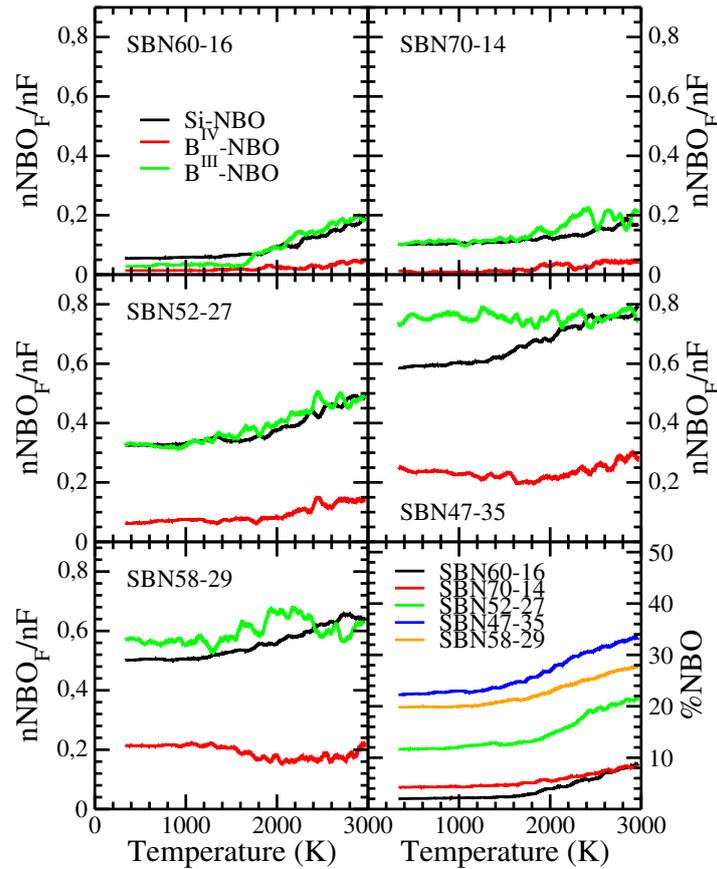


FIGURE 4.11 – Quantité de NBOs situés près d’un formateur de réseau F avec $F = \text{Si}, \text{B}^{\text{IV}}$ ou B^{III} (respectivement en noir, rouge et bleu) normalisée par la quantité de formateurs, en fonction de la température. Le panneau en bas à droite représente le pourcentage de NBOs présents dans chaque système au cours de la trempe.

reproduites. On a pu voir que le champ de force reproduit des distances Si-O et B-O ainsi que des angles entre et au sein des différentes entités proches des valeurs données par l’expérience. Une étude approfondie de la coordinence du bore a également été menée à température ambiante et en température. Elle a permis de mettre en évidence l’impact de la structure et notamment du sodium sur cette propriété particulière des verres SBN. Il a été vu que lorsque la température augmente une grande partie des unités BO_4 laissent place aux BO_3 . Les atomes d’oxygène qui entouraient précédemment les B^{IV} deviennent alors non-pontant. Pour finir, l’étude du comportement des ions sodium a montrée une répartition des compensateurs de charge et des modificateurs en lien direct avec la composition des systèmes et la coordinence du bore. L’étude des distances cation-anion a mis en évidence la différence des distances Na-O selon que Na soit compensateur de charge ou modificateur de réseau. Ce dernier type de sodium, impliquant la présence de NBO, nous a amené à constater que ces oxygènes sont principalement situés à proximité de Si et de B^{III} . La hausse de la température induisant la diminution du nombre de

B^{IV} et l'augmentation du nombre de NBO entraîne la dépolymérisation des systèmes.

Pour clore ce chapitre, on voit après ces différentes analyses que le champ de force développé possède une bonne transférabilité. Il s'adapte aux différentes compositions étudiées dans la zone du modèle de Dell et Bray où la décroissance du nombre B^{IV} due à une teneur en sodium importante n'est pas observée. En effet, pour des compositions avec un rapport R trop élevé, le potentiel semble trop favoriser la structure tétraédrique du bore. Pour les autres compositions, il reproduit les structures locales et à plus longue portée en accord avec l'expérience.

Etude de la densité

Sommaire

5.1	Densité du verre et du liquide	76
5.2	Etude du gonflement	77
5.3	Conclusion	81

Une autre propriété qu’il est intéressant d’analyser est la densité. Nous avons vu précédemment que les structures locale et à longue portée des systèmes simulés sont en bon accord avec l’expérience. Il convient de vérifier s’il en est de même pour la densité. Ce chapitre présente donc les résultats obtenus par simulation pour cette propriété, à température ambiante et au cours des trempes. Il a été vu précédemment (cf. section 4.3) que les concentrations des structures boratées BO_3 et BO_4 , le comportement des atomes de sodium ainsi que le nombre de NBO présents varient avec la température. Une analyse sera donc menée pour déterminer l’impact des changements structuraux sur la densité au cours des trempes.

5.1 | Densité du verre et du liquide

Les trempes simulées ayant été réalisées dans l’ensemble NPT, il est facile de suivre l’évolution de la densité en fonction de la température. La figure 5.1 représente la variation de la densité des différents systèmes SBN au cours de ces simulations. Les résultats expérimentaux à température ambiante sont donnés par les étoiles et sont repris dans le tableau 5.1 pour les confronter aux densités simulées à 300 K (ici avec les erreurs dues à la statistique des cinq configurations par composition). On peut remarquer que les résultats de simulation des systèmes SBN60-16, SBN70-14, SBN52-27 et SBN58-29 sous-estiment d’environ 5% en moyenne les densités obtenues expérimentalement. Une des principales explications à cela peut être la distance Si-O légèrement longue par rapport à l’expérience. En effet, la figure 5.2 montre que l’écart des densités simulées avec les données expérimentales s’accroît lorsque la teneur en silicium augmente. On voit cependant que la densité simulée du système SBN47-35 est proche de la valeur expérimentale. Cela vient du fait que cette composition a une teneur en B^{IV} plus élevée que celle trouvée expérimentalement ce qui lui confère une densité plus élevée.

densité (g/cm^3)	simulation	expérience
SBN60-16	$2,30 \pm 0,06$	2,46
SBN70-14	$2,30 \pm 0,07$	2,47
SBN52-27	$2,44 \pm 0,04$	2,55
SBN47-35	$2,48 \pm 0,04$	2,54
SBN58-29	$2,40 \pm 0,03$	2,54

TABLE 5.1 – Densités (g/cm^3) des systèmes SBN simulés à température ambiante et comparées aux données expérimentales [2]. Les erreurs sur les résultats de simulation sont données par la statistique des cinq configurations (~ 330 atomes) par composition.

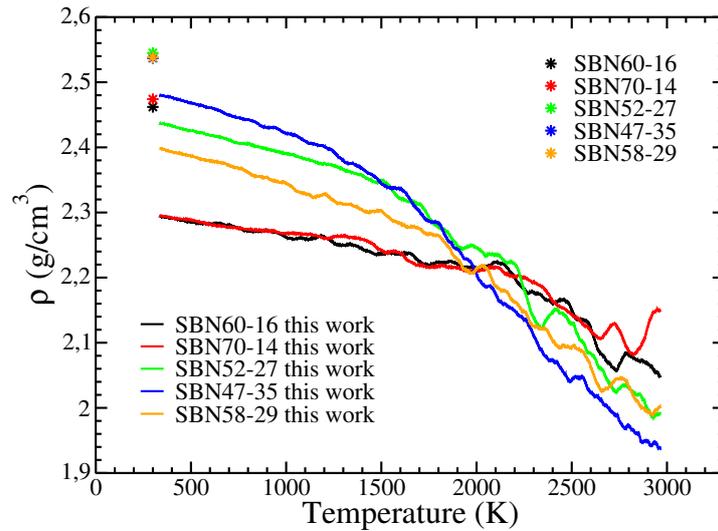


FIGURE 5.1 – Variation de la densité au cours des trempes simulées des systèmes SBN. Les données expérimentales à température ambiante sont représentées par les étoiles.

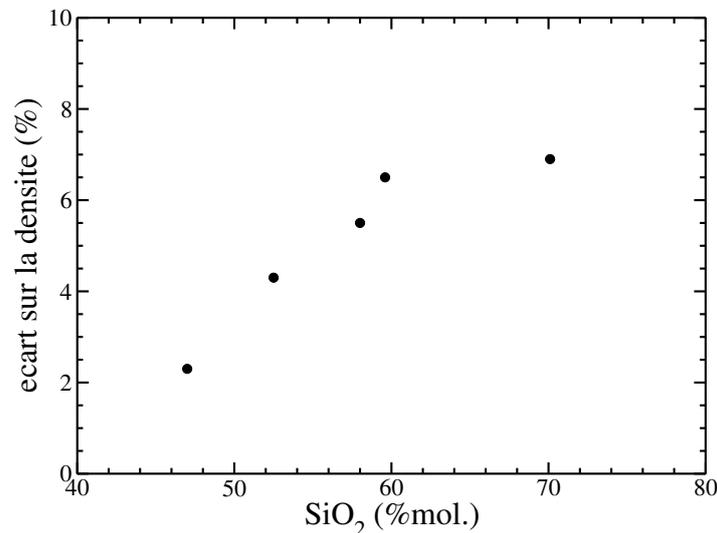


FIGURE 5.2 – Écart de la densité simulée avec les mesures expérimentales (en pourcentage) en fonction de la teneur en silicium

5.2 | Etude du gonflement

Il a été montré sur la figure 5.1 que la densité des systèmes SBN augmente au cours des trempes. Ce phénomène est dû à l'agitation thermique et aux changements structuraux apparaissant avec la baisse de la température. Nous avons donc essayé de séparer et de quantifier ces deux contributions. Pour cela nous avons suivi le processus suivant. Tout d'abord, un jeu de dix configurations à température ambiante est considéré pour chaque composition. Elles sont prises parmi les configurations de la dernière trajectoire réalisée en NVT à 300 K. Elles sont appelées

configurations de référence et caractérisées par le nombre et la nature des entités locales qu'elles contiennent. Il a été observé que ces entités de référence sont au nombre de dix-sept ; elles sont données dans le tableau 5.2. Les sodiums modificateurs et compensateurs de charge sont identifiés de la même façon que dans la section 4.4.

Entités de référence	N°	Volumes des entités (Å ³)				
		SBN60-16	SBN70-14	SBN52-27	SBN47-35	SBN58-29
BO ₃ sans NBO	1	30,34	31,83	28,03	26,91	29,12
BO ₃ avec 1 NBO	2	37,91	39,91	35,39	34,28	35,04
BO ₃ avec 2 NBO	3	-	-	-	43,27	43,93
BO ₃ avec 3 NBO	4	-	-	-	-	-
BO ₄ sans NBO	5	31,88	32,91	30,12	29,09	30,45
BO ₄ avec 1 NBO	6	38,58	45,66	36,03	35,31	36,13
BO ₄ avec 2 NBO	7	-	-	-	41,22	-
BO ₄ avec 3 NBO	8	-	-	-	-	-
BO ₄ avec 4 NBO	9	-	-	-	-	-
SiO ₄ sans NBO	10	38,96	41,14	36,46	35,35	37,02
SiO ₄ avec 1 NBO	11	48,77	48,94	44,41	42,77	44,40
SiO ₄ avec 2 NBO	12	-	60,07	52,10	50,03	50,88
SiO ₄ avec 3 NBO	13	-	-	-	-	-
SiO ₄ avec 4 NBO	14	-	-	-	-	-
SiO ₅	15	39,49	41,34	39,09	38,25	38,16
Na modificateur	16	21,54	21,25	18,67	17,62	18,23
Na compensateur	17	19,41	20,48	18,35	17,58	18,16

TABLE 5.2 – Les 17 entités de référence utilisées pour caractériser les structures des configurations de référence à température ambiante. Les "-" signifient que ces entités n'ont pas été observées.

Une fois que le nombre des entités de référence a été listé dans une configuration de référence, leur volume peut être estimé. Pour cela, le volume de Voronoï de chaque atome est calculé. Le volume local de chaque type d'entité FO_{n-m}, *i.e.* d'un formateur F (Si ou B) entouré par *n* atomes O incluant *m* NBO, est alors mesuré comme suit :

$$V(FO_{n-m}) = V(F) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n-m} V(O_{BO}) + \sum_{i=1}^m V(O_{NBO}) \quad (5.1)$$

où $V(F)$ est le volume du formateur, $V(O_{BO})$ et $V(O_{NBO})$ sont respectivement les volumes des oxygènes pontant (BO) et non-pontant. Le volume des BOs est divisé par deux puisque ces atomes d'oxygène participent à deux entités locales.

À ce stade, le volume total d'une configuration de référence $V_{confref}$ peut être calculé comme la somme des volumes de toutes les entités locales, donnés par l'équation 5.1 pour les formateurs de réseau et calculés directement pour les sodium modificateurs et compensateurs de charge. Le

volume moyen (V_{avg}) de chaque entité est calculé sur la base des dix configurations de référence de chaque composition.

Pour une température différente de l'ambiante, une configuration est caractérisée par son volume $V_{conf}(T)$. Connaissant la quantité de chaque entité présente dans cette configuration, il est facile d'estimer la part du volume due à la structure $V_{struct}(T)$. En effet, si cette configuration contient C_i entités locales de type T_i , le volume associé à la structure est donné par :

$$V_{struct}(T) = \sum_{i=1}^{17} C_i V_{avg,i}(T) \quad (5.2)$$

Le volume restant étant associé à l'agitation thermique :

$$V_{agitation-thermique} = V_{conf}(T) - V_{struct}(T) \quad (5.3)$$

Cette méthode, appliquée aux systèmes SBN étudiés, nous a permis de déterminer, pour chaque configuration, au cours des trempes (trempe_3), la part du volume associée aux changements structuraux et à l'agitation thermique. Les différents gonflements (Gonflement total, Gonflement structural) sont alors donnés par la différence entre le volume moyen de référence $V_{confref}$ (à 300 K) et leur volume respectif ($V_{conf}(T)$, $V_{struct}(T)$) à la température souhaitée.

$$\text{Gonflement total}(T) = \frac{V_{conf}(T) - V_{confref}}{V_{confref}} \quad (5.4)$$

$$\text{Gonflement structural}(T) = \frac{V_{struct}(T) - V_{confref}}{V_{confref}} \quad (5.5)$$

$$\text{Gonflement thermique}(T) = \text{Gonflement total}(T) - \text{Gonflement structural}(T) \quad (5.6)$$

La figure 5.3 représente le gonflement total et le gonflement dû aux changements structuraux en fonction de la température. On peut tout d'abord remarquer que le gonflement total est principalement dû à l'agitation thermique, les changements structuraux n'ont ici qu'un effet secondaire (visible en comparant les échelles des figures 5.3). La figure 5.4 détaille les variations des volumes de toutes les unités BO_3 , BO_4 , BO_3+BO_4 et SiO_4 en fonction de la température. On remarque bien la diminution du nombre de BO_4 au profit des unités BO_3 . Cependant, on peut voir dans le tableau 5.2 que le volume de référence des entités BO_4 et BO_3 sans NBO sont très proches. Il semble donc que le gonflement dû aux unités boratés (BO_3+BO_4) soit essentiellement

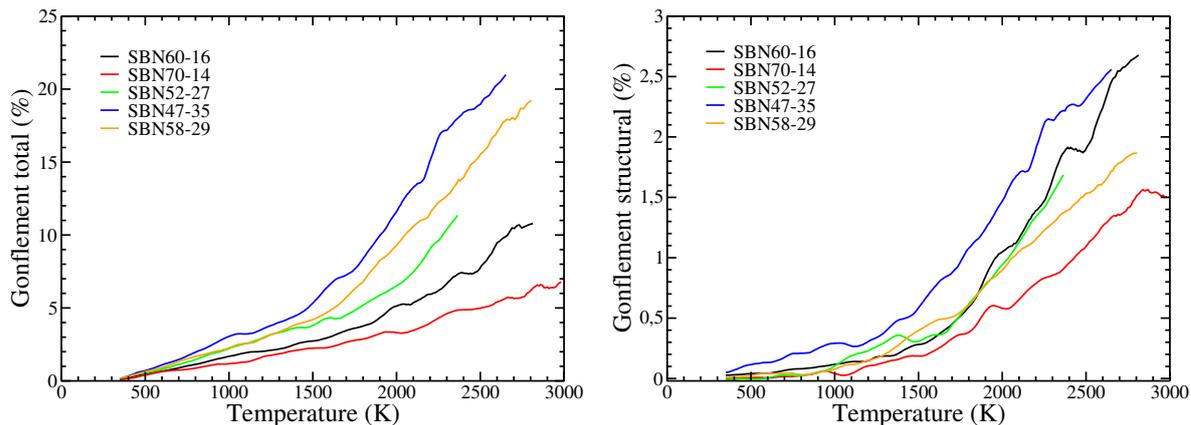


FIGURE 5.3 – Gonflement total (gauche) et gonflement dû aux changements structuraux (droite) calculés au cours de la trempe de chaque système SBN.

influencé par l'apparition de NBO lorsque la température augmente. L'augmentation du volume des unités silicatés est également dû à la création de NBO avec la température. On voit donc que le passage de B^{IV} en B^{III} avec l'augmentation de la température n'impacte pas directement le gonflement mais ces changements structuraux font apparaître des NBO qui eux ont une influence directe sur cette propriété. Il faut tout de même préciser que la dépolymérisation des systèmes due à l'agitation thermique lors que l'augmentation de la température joue également un rôle dans l'apparition des NBO.

La figure présentant le gonflement structural (5.3) montre également que celui-ci dépend du rapport K . Pour des températures supérieures à T_g , les compositions ayant un $K = 2,5$ ont une augmentation plus importante de leur gonflement structural par rapport aux autres systèmes. Les pentes de ces variations ont été quantifiées et reportées dans le tableau 5.3. Cela peut s'expliquer par une teneur plus importante en B_2O_3 dans les systèmes ayant un $K = 2,5$. Il y a alors un plus grand nombre de passage B^{IV} - B^{III} avec la hausse de la température, et par conséquent une plus grande quantité de NBO sont créés.

	K	pente
SBN60-16	2,49	0,0020
SBN70-14	4,52	0,0011
SBN52-27	2,53	0,0019
SBN47-35	2,54	0,0019
SBN58-29	4,46	0,0012

TABLE 5.3 – Pentes des courbes de gonflement structural (figure 5.3) pour des températures supérieures à T_g .

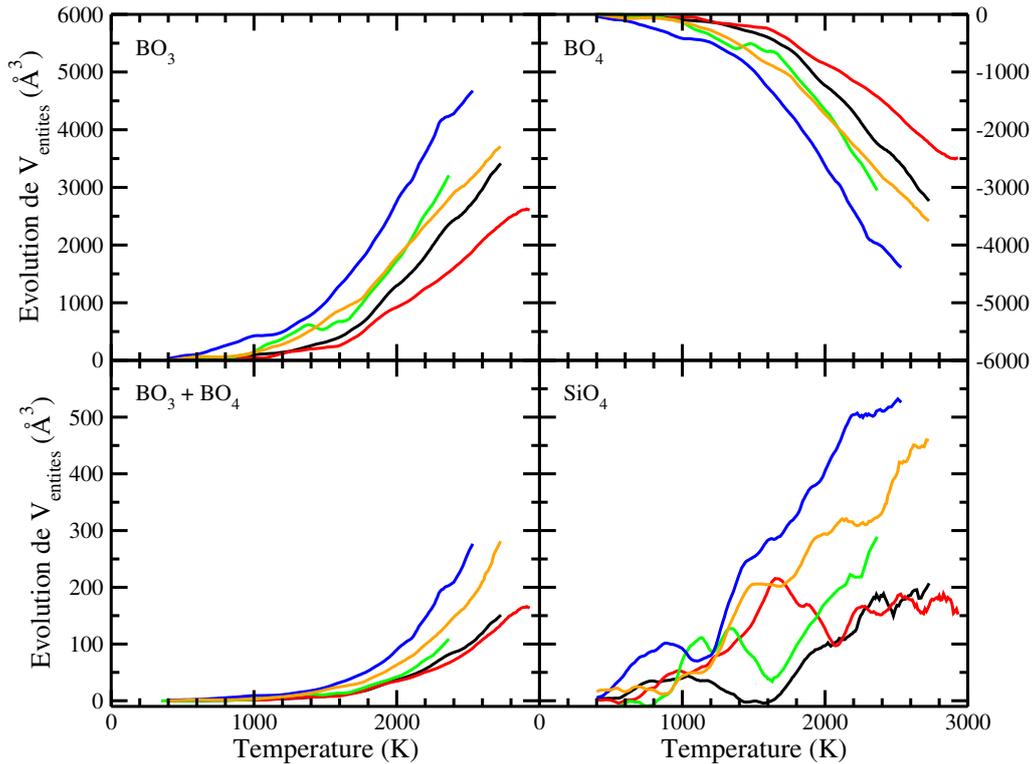


FIGURE 5.4 – Variations des volumes de toutes les unités BO_3 (en haut à gauche), BO_4 (en haut à droite), BO_3+BO_4 (en bas à gauche) et SiO_4 (en bas à droite) en fonction de la température dans les cinq systèmes étudiés.

Une dernière remarque peut être faite sur le comportement particulier de SBN47-35. Les modifications structurales semblent avoir un impact sur le gonflement plus important que les autres systèmes à basse température. La plasticité de SBN47-35, associée à la dépolymérisation de ce verre explique pourquoi une réorganisation structurale apparaît à basse température. Il est possible de faire un lien entre ce comportement particulier et une étude récente sur la fissuration par corrosion sous contrainte [84]. Ces travaux montrent que SBN47-35 a un comportement particulier au contact de l'eau. Dans ce système, l'eau semble pénétrer plus facilement au sein du réseau vitreux ce qui implique une plus grande dépolymérisation que les autres compositions, même à température ambiante.

5.3 | Conclusion

Dans ce chapitre nous avons étudié la densité des verres SBN simulés. Elles présentent des valeurs légèrement inférieures aux données expérimentales. On peut supposer que cela soit dû aux distances Si-O surestimées. Dans le chapitre précédent il a été mis en évidence la présence

de changements structuraux avec la variation de la température, ce qui entre en jeu dans l'évolution de la densité. Pour mieux comprendre l'impact de ces modifications structurales, une étude du gonflement en fonction de la température a été menée. On remarque tout d'abord que l'agitation thermique est le principal facteur de la diminution de la densité lorsque la température augmente, l'impact de l'évolution de la structure n'étant que secondaire. En isolant l'évolution du gonflement dû aux changements structuraux on peut voir qu'il n'est pas directement dû aux passages B^{IV}-B^{III} mais résulte de l'apparition de NBOs lors de l'augmentation de la température (qui sont dû en partie aux changements de coordinence des atomes de bore). C'est notamment pour cette raison que l'on remarque que l'impact de la structure est plus importante pour les systèmes dont le rapport K est égale à 2,5 dû à leur teneur en bore plus importante.

Troisième partie

Propriétés dynamiques des systèmes

$\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$

Viscosité

Sommaire

6.1	Présentation des simulations	86
6.2	Méthode de calcul	87
6.3	Résultats obtenus	88
6.4	Conclusion	92

La viscosité du liquide est une propriété importante à maîtriser lors de la réalisation d'un colis de verre. Elle peut être la cause de la détérioration prématurée du four ou de la sédimentation de certains éléments du système vitreux. Nous proposons, dans ce chapitre, une étude de la viscosité des verres SBN dans le liquide à partir de simulations atomistiques. Les résultats sont comparés aux données expérimentales et permettent de mieux comprendre les mécanismes influençant cette propriété.

6.1 | Présentation des simulations

Plusieurs études expérimentales menées sur les propriétés dynamiques sont disponibles dans la littérature [11, 26, 85–93]. Les compositions théoriques des verres utilisés par A. Grandjean et coll. [11] sont similaires à celles étudiées par M. Barlet [2] et qui ont été reprises au cours de notre étude structurale des verre SBN (cf. partie II). Il existe cependant quelques différences entre ces deux références provenant de l'élaboration des verres au cours de laquelle la volatilisation de certains éléments peut survenir, impliquant une légère modification des compositions réelles. Les systèmes utilisés pour les études de simulation ont donc été repris des travaux de A. Grandjean [11] et sont donnés dans le tableau 6.1. Ces compositions étant très proches de celles étudiées dans la partie précédente, nous avons gardé la même nomenclature à laquelle nous avons ajouté un "l" pour préciser qu'il s'agit des systèmes SBN étudiés dans le liquide pour l'analyse des propriétés dynamiques. Ils sont composés d'environ 2600 atomes.

%mol	%SiO ₂	%B ₂ O ₃	%Na ₂ O	R	K
SBN60-16-1	59,6	28,2	12,2	0,43	2,11
SBN70-14-1	68,0	18,0	14,0	0,78	3,75
SBN52-27-1	51,0	24,0	25,0	1,04	2,13
SBN47-35-1	44,0	20,5	35,5	1,73	2,15
SBN58-29-1	55,0	15,0	30,0	2,00	3,67

TABLE 6.1 – Compositions des systèmes SiO₂-B₂O₃-Na₂O étudiés pour l'analyse des propriétés dynamiques, données en pourcentages molaires. La nomenclature est la même que pour les compositions étudiées dans la partie II auxquelles nous avons ajouté un "l" pour préciser qu'il s'agit des compositions étudiées dans le liquide.

Pour réaliser l'étude des propriétés dynamiques, des simulations ont été effectuées à quatre températures différentes : 2000 K, 2500 K, 2750 K et 3000 K. Le choix de ces températures élevées s'est basé sur la longueur des trajectoires nécessaires pour le calcul de la viscosité. En effet, plus la viscosité est élevée et plus les trajectoires simulées doivent être longues. C'est

pourquoi il a été difficile d'obtenir des résultats pour des viscosités supérieures à 10 Pa.s pour des temps de calcul raisonnables.

Pour réaliser ces simulations une première équilibration de 1 ns est effectuée à 3000 K en NPT pour chaque composition. Les trois températures plus basses sont atteintes par trempe NPT avec une vitesse de 1 K/ps à partir des équilibrations à 3000 K. Elles sont également suivies par une équilibration NPT de 1 ns. Une fois les systèmes équilibrés aux différentes températures, des trajectoires NVT (à la densité obtenue après équilibration) sont réalisées pour le calcul des différentes propriétés dynamiques. Les durées de celles-ci varient en fonction de la température et de la composition. Elles sont stoppées lorsque la viscosité a pu être calculée (voir la méthode de calcul dans le paragraphe 6.2).

Pour chaque composition quatre configurations initiales sont utilisées pour obtenir une statistique sur quatre trajectoires par système et par température. Malheureusement certaines de ces simulations ayant échouées^a ou n'ayant pas permis d'obtenir des résultats faute de temps de calcul, cette statistique n'est pas toujours obtenue à partir des quatre trajectoires.

6.2 | Méthode de calcul

Une fois les différentes trajectoires obtenues, la viscosité est calculée à partir de l'intégrale temporelle de la fonction d'auto-corrélation des composantes du tenseur des contraintes :

$$\eta = \lim_{t \rightarrow \infty} \eta(t) \quad (6.1)$$

où

$$\eta(t) = \beta V \int_0^t \langle \sigma^{\alpha\beta}(0) \sigma^{\alpha\beta}(\tau) \rangle d\tau \quad (6.2)$$

Ici, $\sigma^{\alpha\beta}$ représente une composante du tenseur des contraintes avec $(\alpha, \beta) = (x, y, z)$. Elle est calculée comme suit :

$$\sigma^{\alpha\beta} = \sum_{i=1}^N m_i v_i^\alpha v_i^\beta + \sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^N F_{ij}^\alpha r_{ij}^\beta \quad \alpha \neq \beta \quad (6.3)$$

a. Pour certaines compositions le calcul des dipôles n'a pas convergé au cours de la trajectoire. Ce problème n'est pas encore bien compris et n'a pas pu être résolu durant cette thèse. Nous avons cependant remarqué qu'il survenait essentiellement à 3000 K pour les systèmes SBN.

avec m_i la masse de l'atome i et F_{ij}^α la composante α de la force s'appliquant entre l'atome i et l'atome j . r_{ij}^β et v_i^β sont respectivement la composante β du vecteur $r_i - r_j$, et de la vitesse de l'atome i . Les fonctions d'autocorrélation des différentes composantes tensorielles restent très bruitées, même après plusieurs millions de pas de simulation. Pour améliorer la statistique et réduire les incertitudes nous utilisons la moyenne des fonctions d'autocorrélation de cinq composantes du tenseur des contraintes qui sont : σ^{xy} , σ^{xz} , σ^{yz} , $\sigma^{xx} - \sigma^{yy}$ et $2\sigma^{zz} - \sigma^{xx} - \sigma^{yy}$. L'intégrale temporelle de cette moyenne atteint un plateau lorsque la durée de la simulation est suffisante. La valeur donnée par ce plateau correspond à la viscosité du système. Un exemple est donnée par la figure 6.1 pour le système SBN70-14-1 à 2750 K. Elle représente la fonction d'autocorrélation des composantes du tenseur des contraintes, leur moyenne (courbe pleine noire) ainsi que l'intégrale temporelle de cette dernière (courbe pointillée noire) où l'on peut voir l'obtention du plateau avec une trajectoire de 2 ns.

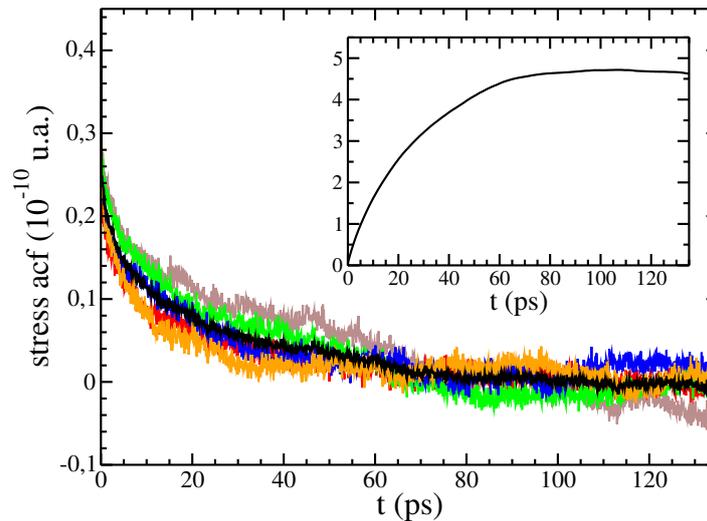


FIGURE 6.1 – Fonction d'autocorrélation des composantes du tenseur des contraintes du système SBN70-14-1 à 2750 K. La courbe pleine noire dans le panel principal représente la moyenne de toutes les composantes. L'intégrale de cette dernière, permettant de calculer la viscosité, est donnée dans l'insert.

6.3 | Résultats obtenus

Les résultats des calculs de viscosité sont présentés dans la figure 6.2. Ils sont comparés aux données expérimentales données dans la littérature [11] ou déterminées par le laboratoire Spevetro^b pour SBN70-14-1, à plus basse température. Les expériences ont été menées avec

b. Spevetro également nommé Stazione Sperimentale del Vetro est un laboratoire d'analyse de matériaux vitreux situé à Murano en Italie

un rhéomètre de type Couette avec cylindre tournant. Il a été vu dans le chapitre 4.1 que les températures de transition vitreuse obtenues par simulation sont plus élevées que celles obtenues expérimentalement. Cela a un effet direct sur les calculs de viscosité. L'augmentation brutale de la viscosité se produit à des températures plus élevées dans les simulations qu'expérimentalement. Une comparaison directe de nos données et des mesures expérimentales n'est donc pas possible, c'est pourquoi nous nous limiterons à une comparaison qualitative. C'est également pour cette même raison que les viscosités des systèmes SBN60-16-1 et SBN70-14-1 n'ont pas pu être calculées à 2000 K, même après des trajectoires de 15 ns. Des temps de calculs plus longs sont nécessaires pour que la viscosité (équation 6.1) converge, ce qui n'a pas été possible, dans un délai raisonnable, dans le cadre de ces travaux. Il a donc été décidé de ne pas poursuivre ces derniers calculs.

Malgré le fait que les températures simulées ne soient pas les mêmes on remarque que qualitativement les viscosités obtenues par simulation sont en bon accord avec l'expérience. L'ordre et les écarts de viscosité entre les différents systèmes sont bien reproduits. On voit que les compositions possédant une plus grande quantité de sodium ont une viscosité plus basse dû à l'influence de cet élément sur la dépolymérisation des systèmes. On peut cependant remarquer que le rapport K semble également avoir un effet sur cette propriété. Les systèmes avec un K plus élevé ont également une viscosité plus élevée. On peut alors faire le lien avec l'étude réalisée sur le gonflement structural développée dans le chapitre 5. Il y avait été montré que le gonflement structural devient plus important lorsque le rapport K diminue et que la quantité d'ions sodium augmente. Nous avons alors fait le lien avec la dépolymérisation qui favorise également une baisse de la viscosité. Un autre effet de l'écart des températures de transition vitreuse est l'apparition d'un décalage en température des résultats de viscosité entre la simulation et l'expérience. Nous allons donc essayer de déterminer ce décalage.

Les données expérimentales ont été ajustées (figure 6.3 gauche) avec l'expression de Vogel-Fulcher-Tammann (VFT) [11] qui décrit la viscosité en fonction de la température de la façon suivante :

$$\eta(T) = \eta_0 \exp\left(\frac{E_\eta}{R(T - T_{0\eta})}\right) \quad (6.4)$$

avec η_0 un facteur pré-exponentiel, R la constante des gaz parfait et E_η une pseudo énergie d'activation. Le paramètre $T_{0\eta}$ représente la température où la viscosité diverge et peut être considérée comme une température de transition vitreuse idéale. Les paramètres obtenus par A. Grandjean et coll. [11] sont donnés dans le tableau 6.2 et représentés dans la figure 6.3.

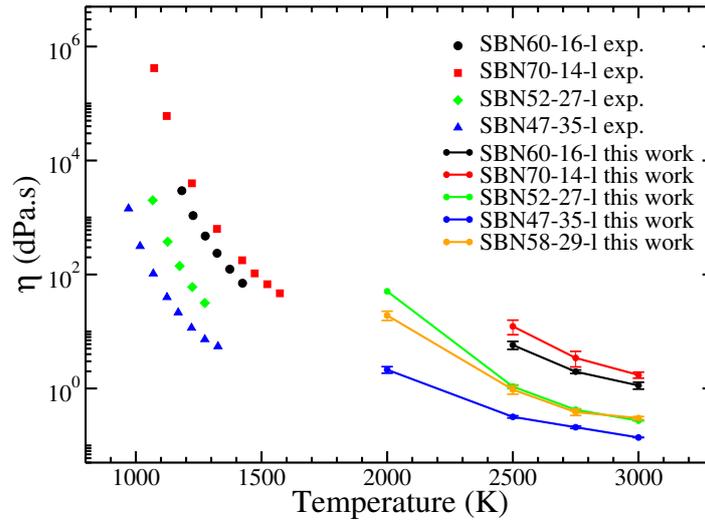


FIGURE 6.2 – Résultats des calculs de viscosité obtenus par simulation (traits et points avec barres d’erreur) comparés aux données expérimentales [11] (symboles à plus basse température). Les barres d’erreur présentent pour les valeurs calculées à partir des simulations sont dues aux statistiques des différentes configurations par composition. Il est à noter que les données expérimentales de viscosité du système SBN58-29-1 ne sont pas disponibles dans la littérature et n’ont pas pu être mesurées au cours de cette thèse.

L’ajustement du systèmes SBN70-14-1 a été effectué au cours de nos travaux. Les courbes VFT obtenues montrent que les écarts entre les valeurs des viscosités des différents systèmes SBN tendent à diminuer lorsque la température augmente. Ce phénomène est également constaté avec les données de simulation. Ils semblent donc que les résultats obtenus au cours de ces travaux reproduisent qualitativement l’évolution de la viscosité des systèmes SBN en fonction de la température et de la composition qui est observée expérimentalement.

	η_0 (dPa.s)	E_η (eV)	$T_{0\eta}$ (K)
SBN60-16-1	0,031	0,49	677
SBN70-14-1	0,0667	0,46	718
SBN52-27-1	0,0686	0,27	759
SBN47-35-1	0,0895	0,22	711

TABLE 6.2 – Résultats des ajustements VFT sur les données expérimentales de viscosité. Ils proviennent de la littérature [11] et ont été obtenus au cours de ces travaux pour SBN70-14-1.

Dans le but d’estimer si nos résultats correspondent aux viscosités des systèmes SBN à très haute température, nous avons réalisé de nouveau des ajustements VFT mais cette fois-ci en tenant compte de toutes les données disponibles (expérimentales et simulées). Il faut noter que cette comparaison est effectuée dans un cas idéal où il serait possible d’avoir des verres SBN liquides aux températures simulées. Les résultats des ajustements sont représentés en pointillé

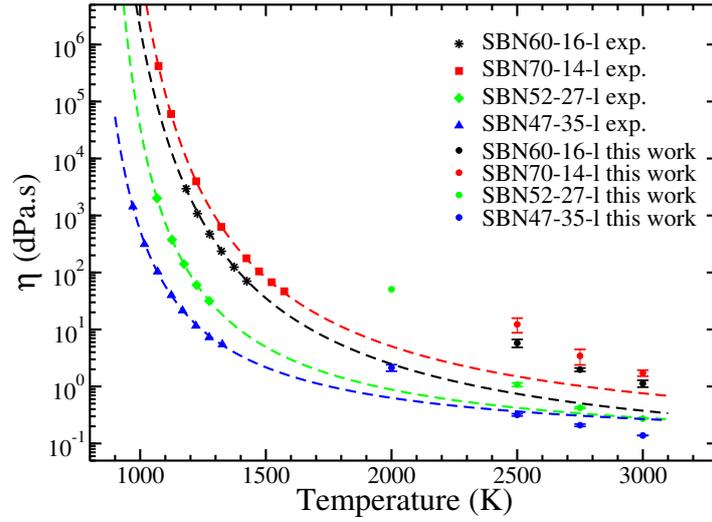


FIGURE 6.3 – Ajustements VFT de la viscosité (courbes pointillées) réalisés dans les travaux d’A. Grandjean [11]. Les codes couleurs sont conservés entre les ajustements et les données expérimentales (symboles à plus basse température). Les résultats de simulation (aux plus hautes températures) sont donnés pour comparaison.

dans la figure 6.4 et les paramètres obtenus sont donnés dans le tableau 6.3. Seuls les résultats de simulation au plus hautes températures ont été conservés pour ne pas perturber l’ajustement avec des viscosités trop élevées dues au décalage en température. Il faut noter que certaines données expérimentales n’ont pas été prises en compte pour ne pas pénaliser les viscosités simulées au cours de l’ajustement.

Ces derniers ajustements semblent montrer que les viscosités des systèmes simulés dans l’état liquide sont cohérentes avec les données expérimentales pour les systèmes SBN52-27-1 et SBN47-35-1. Il semble que les compositions simulées SBN60-16-1 et SBN70-14-1 soit un peu trop visqueuses par rapport à l’expérience.

	η_0 (dPa.s)	E_η (eV)	$T_{0\eta}$ (K)
SBN60-16-1	0,076	0,39	737
SBN70-14-1	0,075	0,45	722
SBN52-27-1	0,06	0,27	753
SBN47-35-1	0,056	0,24	690

TABLE 6.3 – Résultats des ajustements VFT de la viscosité obtenus à partir des données expérimentales (laboratoire Spevetro et [11]) et des résultats de simulation.

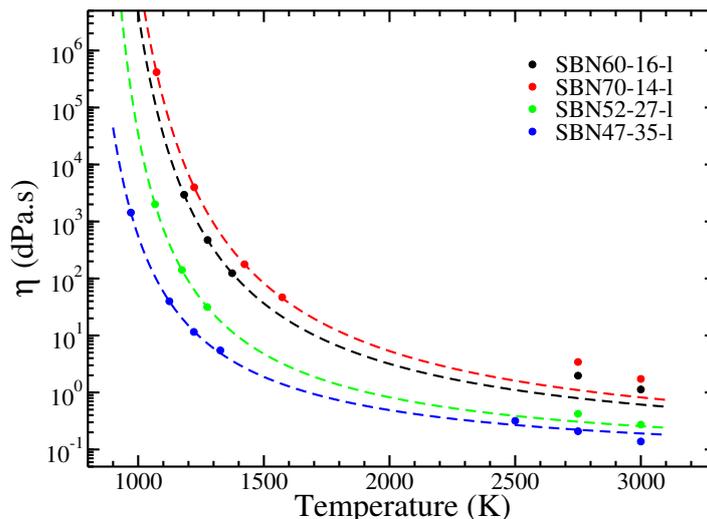


FIGURE 6.4 – Ajustements VFT (pointillés) de la viscosité en fonction de la température en tenant compte à la fois des données expérimentales et des résultats de simulation.

6.4 | Conclusion

L'étude de la viscosité à été menée sur cinq systèmes SBN dont les compositions ont été prises dans la littérature [11]. Les températures sondées expérimentalement sont trop basses pour obtenir des résultats de simulation. Nous avons donc effectué nos calculs à plus haute températures : 3000 K, 2750 K, 2500 K et 2000 K. Les résultats obtenus ont été comparés aux données expérimentales et montrent un bon accord qualitatif. Il a été remarqué que la teneur en sodium joue un rôle important pour cette propriété dynamique. Plus les systèmes possèdent une quantité importante d'alcalins, plus leur viscosité est faible.

Il apparaît également que le rapport K impacte la viscosité des systèmes SBN. En effet, les résultats semblent montrer que les K faibles abaissent la viscosité. Nous avons vu dans le chapitre 5 que la dépolymérisation des systèmes entraîne un gonflement structural qui est plus important lorsque K est faible. Or la dépolymérisation tend à rendre les systèmes moins visqueux, ce que nous observons donc bien ici.

Diffusion dans les systèmes $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$

Sommaire

7.1	Calcul des coefficients d'auto-diffusion	94
7.2	Découplage de la diffusion des $\text{Na}_{\text{modificateurs}}$ et des $\text{Na}_{\text{compensateurs}}$. .	97
7.3	Conclusion	99

Lors de la réalisation de colis de verre par la technologie du creuset froid, il est important de bien connaître la conductivité électrique du liquide qui sera refroidi. Avant de nous intéresser à cette propriété de transport nous avons souhaité étudier la diffusion des ions dans les systèmes SBN à haute température.

7.1 | Calcul des coefficients d'auto-diffusion

Nous avons débuté cette étude par le calcul des déplacements carrés moyens (*mean square displacement* MSD) des quatre éléments composant les systèmes SBN. Nous voulons ainsi déterminer si un ou plusieurs types d'ion sont plus mobiles que les autres. Ces calculs sont réalisés pour les quatre températures utilisées dans le chapitre précédent (2000 K, 2500 K, 2750 K et 3000 K). Le calcul du déplacement carré moyen d'un atome i est défini par la formule suivante :

$$\text{MSD}(t) = \langle |\delta \mathbf{r}_i(t)|^2 \rangle \quad (7.1)$$

avec $\delta \mathbf{r}_i(t)$ le déplacement de l'ion i donné à t .

La figure 7.1 représente les déplacements carrés moyens des quatre types d'ions présents dans le système SBN47-35-1 pour les quatre températures étudiées. On voit que le régime diffusif (partie linéaire des MSD aux temps longs) est atteint pour les quatre types d'atomes et pour toutes les températures étudiées. Il apparaît nettement que les ions sodium sont les plus mobiles, ce qui était attendu puisqu'ils ne sont pas formateurs de réseau. Ils vont donc jouer un rôle important pour la conductivité électrique que nous aborderons par la suite. À mesure que la température baisse, la mobilité des atomes O, Si, et B semble diminuer plus rapidement que celle des Na. On voit donc que le réseau borosilicaté se rigidifie lorsque la température diminue laissant encore une grande mobilité aux ions sodium.

Les ions Na^+ étant les plus mobiles au sein des systèmes SBN, il semble intéressant d'étudier un peu plus en détail leur diffusion en fonction de la température et de la composition. Les déplacements carrés moyen du sodium ont donc été tracés dans la figure 7.2 pour les cinq systèmes à 2000 K. Les coefficients d'auto-diffusion ont ensuite été déterminés à partir de ces courbes en utilisant l'expression suivante :

$$D_{\text{Na}} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6t} \langle |\delta \mathbf{r}_i(t)|^2 \rangle \quad (7.2)$$

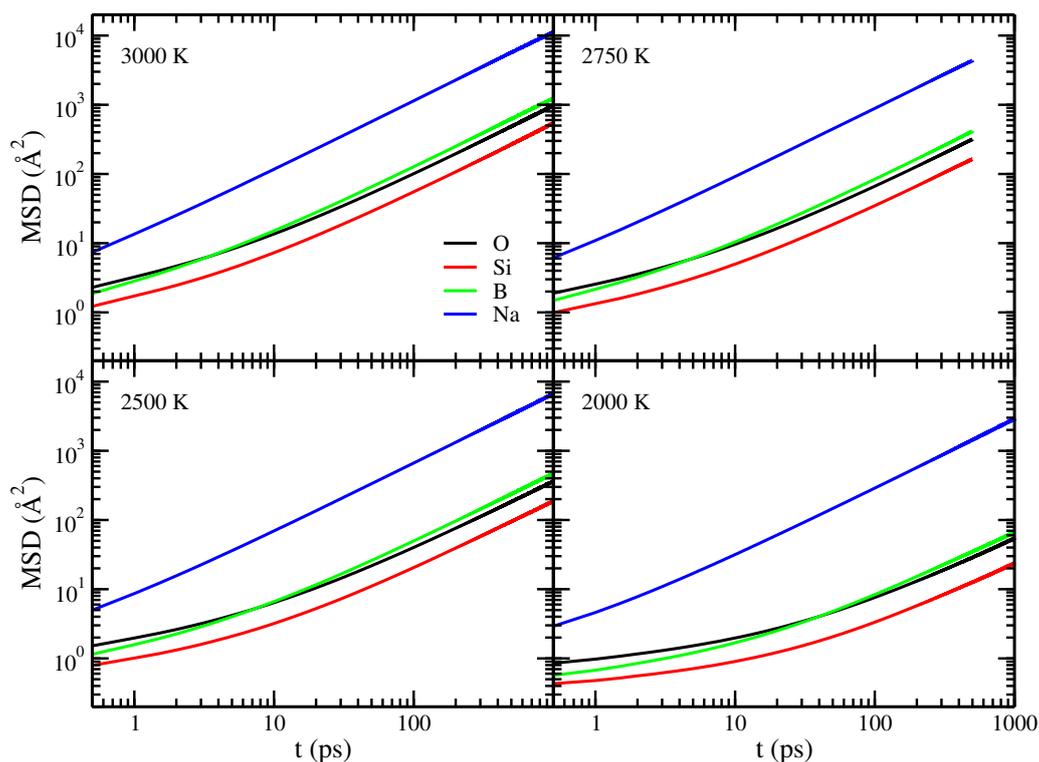


FIGURE 7.1 – MSD des ions O^{2-} , Si^{4+} , B^{3+} , Na^+ calculés à différentes températures pour le système SBN47-35-1.

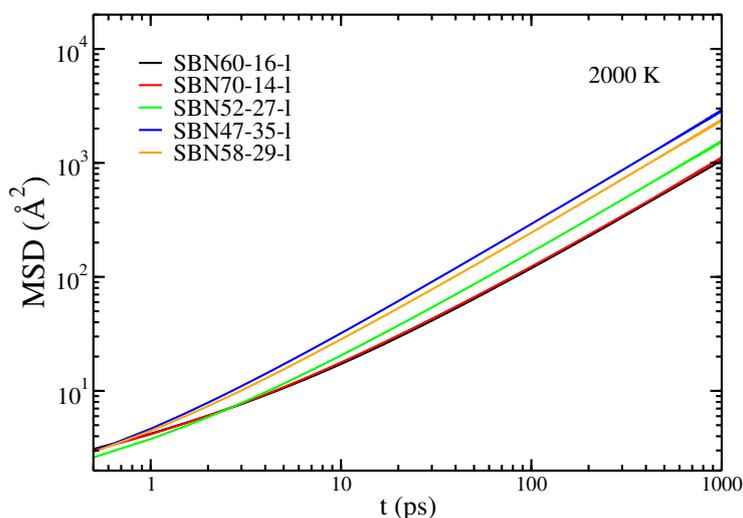


FIGURE 7.2 – MSD des ions sodium dans les systèmes étudiés à 2000 K.

Les résultats des calculs de coefficient d'auto-diffusion du sodium présentés dans le tableau 7.1 montrent que la mobilité des ions Na^+ dépend de la composition. En effet, plus la teneur en sodium est importante et plus ces ions diffusent rapidement quelle que soit la température. Il semble également que le rapport $[\text{SiO}_2]/[\text{B}_2\text{O}_3]$ joue un rôle dans la diffusion des ions sodium. Les systèmes ayant un K élevé ont un coefficient d'auto-diffusion plus faible pour les Na. Il est

D_{Na} ($10^{-5}\text{cm}^2/\text{s}$)	2000 K	2500 K	2750 K	3000 K
SBN60-16-1	$1,73 \pm 0,28$	$5,26 \pm 0,19$	$7,98 \pm 0,16$	$12,07 \pm 0,65$
SBN70-14-1	$1,82 \pm 0,14$	$5,00 \pm 0,31$	$7,68 \pm 0,52$	$10,22 \pm 0,40$
SBN52-27-1	$2,55 \pm 0,07$	$8,10 \pm 0,68$	$10,98 \pm 0,45$	$16,33 \pm 0,26$
SBN47-35-1	$4,80 \pm 0,05$	$11,28 \pm 0,28$	$14,51 \pm 0,11$	$18,96 \pm 0,68$
SBN58-29-1	$4,09 \pm 0,54$	$9,70 \pm 0,74$	$13,39 \pm 0,38$	$16,50 \pm 0,49$

TABLE 7.1 – Coefficients d’auto-diffusion du sodium dans les systèmes SBN pour différentes températures. Les barres d’erreur sont dues à la statistique obtenue avec les différentes configurations pour chaque composition.

possible de calculer une énergie d’activation qui représente l’énergie qu’il faut fournir aux ions sodium pour l’éloigner de l’atome auquel il est lié. Nous avons calculé ces énergies d’activation pour les ions sodium à partir de la loi d’Arrhenius en utilisant leurs coefficients d’auto-diffusion :

$$D_{\text{Na}}(T) = A \exp\left(-\frac{E_{\text{act.}}^{\text{Na}}}{kT}\right) \quad (7.3)$$

avec A un facteur pré-exponentiel et k la constante de Boltzmann. La formule 7.3 a donc été utilisée pour ajuster les variations des coefficients d’auto-diffusion tracés en fonction de la température (cf. figure 7.3).

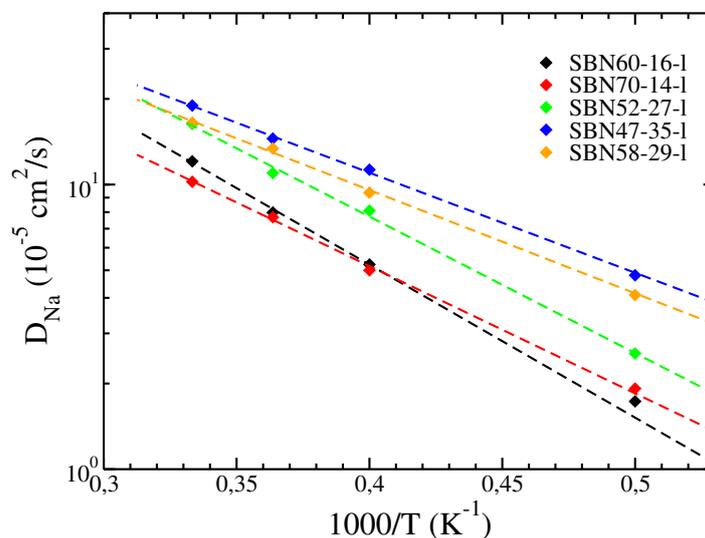


FIGURE 7.3 – Coefficients d’auto-diffusion des Na^+ en fonction de la température. Ces valeurs ont été ajustées avec la formule 7.3 pour chaque système SBN dans le but d’en déduire l’énergie d’activation des sodiums.

Les résultats obtenus pour le calcul des énergies d’activation sont donnés dans le tableau 7.2. On remarque bien que les valeurs obtenues dépendent de la composition. L’énergie d’activation

	$E_{act.}^{\text{Na}}$ (eV)	R	K
SBN60-16-1	$1,070 \pm 0,085$	0,43	2,11
SBN70-14-1	$0,854 \pm 0,072$	0,78	3,75
SBN52-27-1	$0,951 \pm 0,030$	1,04	2,13
SBN47-35-1	$0,698 \pm 0,022$	1,73	2,15
SBN58-29-1	$0,722 \pm 0,044$	2,00	3,67

TABLE 7.2 – Energies d’activation des ions sodium pour les cinq systèmes SBN étudiés par simulation. Les rapports R et K sont également rappelés.

diminue lorsque la teneur en sodium augmente. Le rapport K semble également avoir un impact. En effet, il semble que l’évolution des énergies d’activation des sodiums ne soient pas la même pour différents K. Cela pourrait être vérifié avec l’étude d’un plus grand nombre de compositions différentes. Ces résultats peuvent ouvrir la question de savoir si les ions modificateurs de réseaux et les ions compensateurs de charge diffusent de la même façon.

7.2 | Découplage de la diffusion des $\text{Na}_{\text{modificateurs}}$ et des $\text{Na}_{\text{compensateurs}}$

Nous venons d’étudier la diffusion des ions Na^+ ainsi que leur énergie d’activation mais une autre approche peut être envisagée. En effet, il serait intéressant de découpler la diffusion des modificateurs de réseau et des compensateurs de charge notamment pour observer si leur comportement est le même ou non. Une étude expérimentale sur ce sujet a notamment été menée par A. Grandjean [88]. Les énergies d’activation des sodiums au sein de systèmes SBN ont été calculées à partir de mesures d’impédance. Les températures sondées dans ces travaux sont inférieures à T_g . Ne connaissant pas expérimentalement la quantité de $\text{Na}_{\text{compensateur}}$, en se basant sur le modèle de Dell et Bray [18], il a été fait l’hypothèse qu’au delà d’un ratio $R > 0,5$, les atomes de sodium en excès sont considérés comme modificateurs de réseau. La fraction de ces ions liés à un NBO est égale à $(R-0,5)/R$. À partir de cela les auteurs de ces travaux ont défini l’énergie d’activation totale des Na comme suit :

$$\begin{aligned}
 E_{act} &= \left(1 - \frac{\Delta R}{R}\right) E_{act}^{comp} + \frac{\Delta R}{R} E_{act}^{mod} \\
 &= E_{act}^{comp} + \left(E_{act}^{mod} - E_{act}^{comp}\right) \frac{\Delta R}{R}
 \end{aligned} \tag{7.4}$$

avec $\Delta R = R - 0,5$, E_{act}^{mod} et E_{act}^{comp} sont respectivement les énergies d'activation des modificateurs de réseau et des compensateurs de charge. Les données expérimentales des énergies d'activation des Na sont représentées dans la figure 7.4 ainsi que la régression linéaire qui leur a été appliquée. À partir de cet ajustement et de l'équation 7.4 il a été déduit les énergies d'activation des compensateurs et des modificateurs qui sont respectivement égales à 0,92 eV et 0,55 eV.

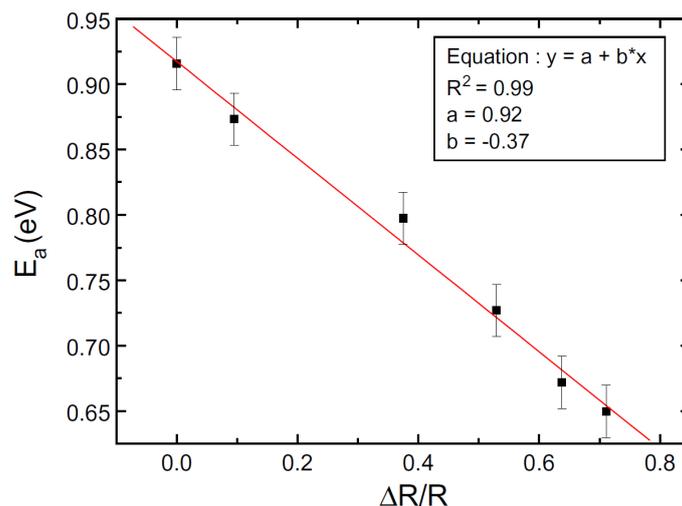


FIGURE 7.4 – Energies d'activation des ions sodium (noir) en fonction du ratio $\Delta R/R$ calculées à partir de mesures d'impédance et un ajustement linéaire (rouge).

Il serait tentant d'appliquer cette procédure à nos données de simulation. Nous pourrions tout d'abord tenter d'affiner le modèle proposé en séparant les compositions ayant des rapports K différents en définissant $\Delta R = R - (0,5 + K/16)$. En effet, Dell et Bray [18] prédisent, dans leur modèle, l'apparition de sodiums modificateurs pour un ratio $R > 0,5 + K/16$. Malheureusement, les hypothèses faites dans les travaux d'A. Grandjean et coll. ne peuvent pas s'appliquer pour nos résultats. Celle-ci n'est valable qu'à température ambiante ou du moins en dessous de T_g où le comportement des Na varie très peu. Or le nombre d'atomes sodium modificateurs augmente avec la température dû au passage des B^{IV} en B^{III} (cf. 4.3). Nous l'avons notamment remarqué avec l'augmentation du nombre de NBO à haute température (cf. 4.4). Nos systèmes étant simulés à haute température, le nombre de modificateurs de réseau varie en fonction de la température. Donc si on considère que les Na modificateurs et compensateurs de charge ont une énergie d'activation différente, nous devrions trouver une énergie d'activation totale, pour les atomes de sodium, qui varie en fonction de la température. Ce qui ne semble pas être le cas d'après la figure 7.3. De plus, il est probable que les mécanismes de diffusion ne soient pas

forcément identiques à basse et haute température.

Pour déterminer les énergies d'activation des modificateurs de réseau et des compensateurs de charge, il est possible de calculer les coefficients de diffusion des deux types d'ion sodium à partir de leur déplacement carré moyen respectif. Il faut, pour cela, identifier le comportement de chaque Na au cours des différentes trajectoires. Nous avons essayé de réaliser ces calculs mais malheureusement les temps de vie caractéristiques des deux types d'ion sodium sont trop faibles (inférieur ou du même ordre de grandeur que le pas de temps d'écriture des données de simulation soit 1 ps) pour pouvoir calculer des déplacements carrés moyens. Il pourrait être intéressant de réaliser des trajectoires en écrivant les positions des atomes toutes les fs (c'est-à-dire à tous les pas de temps de simulation). Cela n'a pas été réalisé au cours de ces travaux faute de temps et d'espace de stockage pour les données. Dans le liquide, les ions sodium alternent rapidement entre compensateur de charge et modificateur de réseau au cours des simulations. Il n'est donc possible ici de conclure que sur une énergie d'activation globale des ions sodium sans distinction des compensateurs de charge et des modificateurs.

7.3 | Conclusion

Le calcul des déplacements carrés moyens et des coefficients d'auto-diffusion a montré que les ions sodium sont plus mobiles dans les systèmes à forte teneur en alcalin mais également du rapport $[\text{SiO}_2]/[\text{B}_2\text{O}_3]$. En effet, les Na^+ semblent se déplacer plus facilement dans les compositions à fort rapport K. Ces observations peuvent laisser penser que les Na modificateurs sont plus mobiles que les compensateurs de réseau. Des études expérimentales ont validé cette hypothèse pour des températures en dessous de T_g . Nous avons tenté de séparer la diffusion de ces deux types de sodium en calculant séparément leur déplacements carrés moyens. Cela n'a pas été possible puisque les Na changent trop rapidement de comportement pour pouvoir réaliser ces calculs. Nous verrons cependant, dans le chapitre suivant, que les résultats de conductivité électrique tendent à montrer que les Na modificateurs de réseau sont plus mobiles que les compensateurs de charge.

Conductivité électrique

Sommaire

8.1	Calculs et résultats obtenus	102
8.2	Dynamique coopérative	105
8.3	Canaux de diffusion	107
8.4	Conclusion	112

Dans le cas de la technologie du creuset froid, le chauffage du bain est réalisé par induction directe. Il est donc nécessaire que le verre en fusion ait une conductivité électrique suffisante pour atteindre les températures souhaitées. Nous proposons ici une étude de la conductivité électrique par simulation atomistique des verres simplifiés SBN à haute température, l'objectif étant de mieux comprendre les mécanismes prenant part à l'évolution de la conductivité. Nous venons de voir que les Na^+ sont les plus mobiles dans les systèmes SBN et doivent donc jouer un rôle important dans l'étude de la conductivité électrique. Des mesures expérimentales de la conductivité électrique ont déjà été menées sur les systèmes étudiés ici [11, 88] et serviront de référence pour comparer nos résultats.

8.1 | Calculs et résultats obtenus

La conductivité électrique est généralement calculée à partir de la relation de Nernst-Einstein :

$$\sigma^{NE} = \frac{\beta e^2}{V} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6t} \sum_{\alpha} N_{\alpha} q_{\alpha}^2 \langle |\delta \mathbf{r}_{i,\alpha}(t)|^2 \rangle \quad (8.1)$$

Cette méthode n'est cependant valide que pour les systèmes faiblement corrélés. En effet, la conductivité électrique est une propriété collective où des phénomènes coopératifs entre atomes peuvent exister, particulièrement dans le cas de systèmes fortement corrélés, ce qui est le cas ici. Il est donc nécessaire d'utiliser une définition de la conductivité électrique plus rigoureuse tenant compte des effets collectifs. Nous avons donc calculé cette propriété à partir de la pente aux temps longs de l'équation suivante :

$$\sigma = \frac{\beta e^2}{V} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6t} \left\langle \left| \sum_{\alpha} q_{\alpha} \sum_{i \in \alpha} \delta \mathbf{r}_{i,\alpha}(t) \right|^2 \right\rangle \quad (8.2)$$

où V est le volume du système et $\beta = 1/kT$. q_{α} représente la charge des ions de types α . Les résultats de conductivité électrique ont été obtenus pour les mêmes températures que pour l'étude de la viscosité et sont présentés dans la figure 8.1. Ils sont comparés aux données expérimentales [11] (les données expérimentales pour le système SBN70-14-1 ont été obtenues par l'entreprise Spevetro). On peut voir, qualitativement, que les tendances sont bien respectées ainsi que l'ordre des différentes compositions. Les systèmes ayant une teneur plus importante en sodium ont une conductivité électrique plus grande. Ces résultats sont tout à fait cohérents avec l'étude sur la diffusion des ions Na^+ (cf. chapitre 7), principaux acteurs de la conductivité

électrique. Cependant, on peut remarquer que le prolongement de nos résultats de simulation, vers de plus basses températures, ne rejoindrait pas exactement les données expérimentales. Cela vient du fait qu'il existe un décalage en température entre les deux types d'étude, comme pour la viscosité (cf. 6.3).

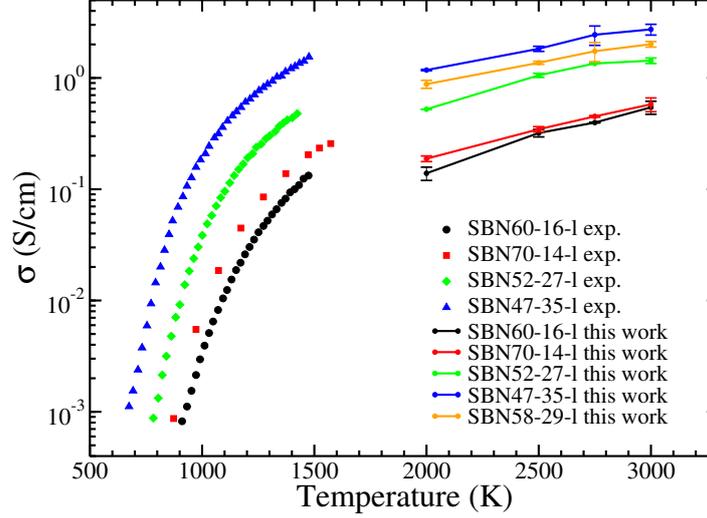


FIGURE 8.1 – Conductivités électriques des systèmes SBN en fonction de la température, calculées à partir de simulations (de 2000 K à 3000 K) et comparées aux données expérimentales [11] (plus basses températures).

Comme la viscosité, l'évolution de la conductivité électrique en fonction de la température peut être décrite par une loi VFT :

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_\sigma}{R(T - T_{0\sigma})}\right) \quad (8.3)$$

Les paramètres σ_0 , E_σ et $T_{0\sigma}$ sont donnés dans la littérature [11] pour les systèmes SBN60-16-1, SBN52-27-1 et SBN47-35-1. Ils sont donnés dans le tableau 8.1 et les courbes obtenues sont représentées en pointillés dans la figure 8.2. L'ajustement n'étant pas disponible pour SBN70-14-1, nous l'avons effectué au cours de ces travaux. Ils font apparaître que les courbes de conductivités électriques des systèmes SBN60-16-1 et SBN70-14-1 se croisent. Ce phénomène n'est pas observé avec les résultats de simulation mais on note tout de même un rapprochement lorsque la température augmente.

À haute température la conductivité atteint un plateau (en échelle logarithmique). Si la conductivité électrique des systèmes simulés à haute température est en accord avec l'expérience, il devrait être possible d'ajuster les mesures expérimentales et les résultats de simulation. Ces ajustements ont été réalisés et sont représentés en pointillés dans la figure 8.3. On voit qu'ils

	σ_0 (S/cm)	E_σ (eV)	$T_{0\sigma}$ (K)
SBN60-16-1	12,7	0,42	419
SBN70-14-1	2,28	0,16	680
SBN52-27-1	7,8	0,22	528
SBN47-35-1	14,6	0,20	450

TABLE 8.1 – Paramètres des ajustements VFT obtenus pour les conductivités électriques expérimentales des systèmes SBN. Ils proviennent de la littérature [11] et ont été calculés au cours de ces travaux pour SBN70-14-1.

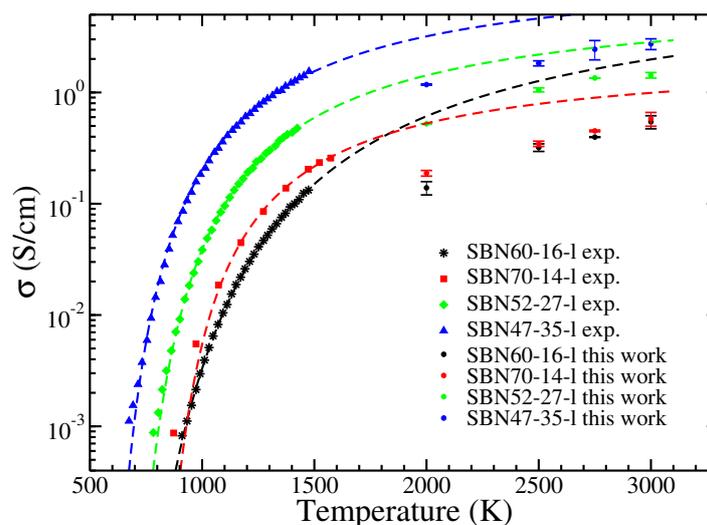


FIGURE 8.2 – Ajustements VFT (courbes pointillées) de la conductivité électrique des systèmes SBN en fonction de la température. Les codes couleurs sont conservés entre les ajustements et les données expérimentales (symboles à plus basse température). Les résultats de simulation (aux plus hautes températures) sont donnés pour comparaison.

sont bien moins bons que les précédents. Cela montre que les conductivités électriques calculées à partir des simulations sont plus faibles que ce qui est prévu par l'expérience.

Nous avons remarqué dans le chapitre précédent, traitant de la diffusion des ions dans les systèmes SBN, l'augmentation des coefficients de diffusion des ions sodium lorsque la teneur en modificateurs est plus importante. Pour vérifier si cette observation a un impact sur la conductivité électrique, nous avons tracé l'évolution de cette propriété en fonction de la teneur en alcalin modificateur (figure 8.4 gauche) et compensateur de charge (figure 8.4 droite) pour les cinq compositions SBN. On peut nettement voir l'influence du premier type d'ion. En effet, la conductivité électrique augmente lorsque la quantité de modificateur s'accroît, ce qui n'est pas le cas pour les compensateurs de charge. Il semble donc y avoir une corrélation entre la quantité d'ions sodium modificateurs et la conductivité électrique. Une tendance à l'augmentation de cette propriété se dessine clairement lorsque le nombre de modificateurs de réseau s'accroît.

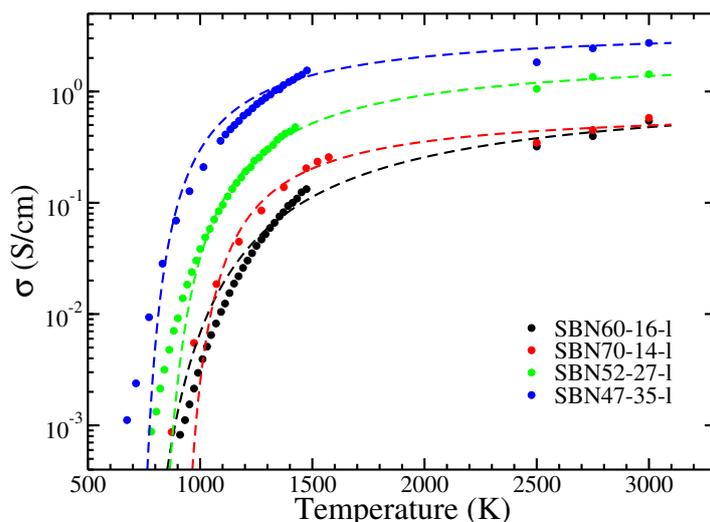


FIGURE 8.3 – Ajustements VFT (courbes pointillées) de la conductivité électrique en fonction de la température en tenant compte à la fois des données expérimentales et des résultats de simulation.

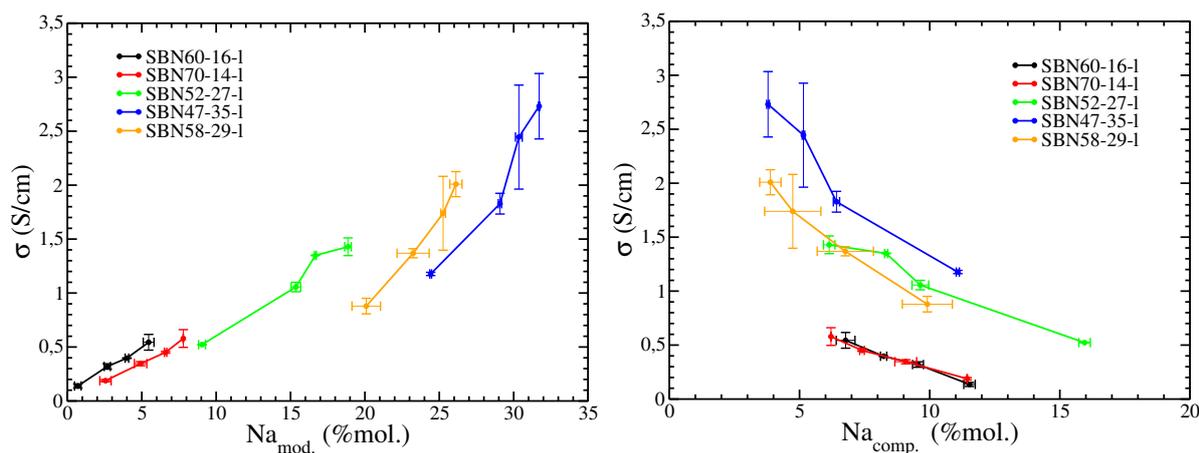


FIGURE 8.4 – Conductivité électrique en fonction de la quantité d’atomes de sodium modificateurs de réseau (en % mol.) (figure de gauche) et de sodium compensateurs de charge (en % mol.) (figure de droite) présents dans chaque système à différentes températures.

8.2 | Dynamique coopérative

D’après les résultats présentés dans le chapitre 7, la conductivité électrique est en grande partie due à la mobilité des ions sodium. Il peut être intéressant de regarder si ces atomes ont une influence indépendante les uns des autres ou au contraire collective. L’avantage du calcul effectué pour déterminer la conductivité électrique en fonction de la température (équation 8.2) est qu’il tient justement compte des phénomènes coopératifs entre les ions contrairement à la relation de Nernst-Einstein (8.1) pour laquelle les déplacements des atomes sont considérés

comme indépendants les uns des autres. En comparant les résultats obtenus avec l'équation 8.2 et l'équation 8.1 il est alors possible de déceler si des effets coopératifs interviennent dans la conductivité électrique. Si $\sigma = \sigma^{NE}$ il n'y a aucune corrélation entre les mouvements des ions. En revanche, si on observe que $\sigma > \sigma^{NE}$, des effets coopératifs interviendront de façon à accroître la conductivité électrique, notamment lorsque des ions dont la charge est de même signe se déplacent dans le même sens. À l'inverse lorsque $\sigma < \sigma^{NE}$ une diffusion collective des ions aura tendance à la faire diminuer. La figure 8.5 présente les résultats des calculs σ/σ^{NE} en fonction de la température pour les cinq systèmes SBN étudiés. On voit que pour les températures supérieures ou égales à 2500 K les systèmes se trouvent dans le cas $\sigma \leq \sigma^{NE}$. Les différents ions semblent alors se déplacer de façon à abaisser la conductivité électrique par rapport au calcul ne tenant pas compte des phénomènes coopératifs. À ces températures élevées, le réseau polymérisé formé par les Si et les B n'a pas encore commencé à se figer. Les quatre types d'atome sont mobiles et des effets collectifs peuvent avoir lieu entre des ions dont la charge est de signe opposé et ainsi avoir tendance à abaisser σ . À 2000 K on peut nettement voir un autre type de comportement. À cette température, les ions sodium sont toujours les plus mobiles mais le réseau borosilicaté commence à se figer et les atomes le composant perdent en mobilité. On peut donc penser qu'à des températures approchant de T_g les déplacements des ions Na^+ ne sont pas indépendants et permettent ainsi d'obtenir une conductivité électrique plus importante qu'en l'absence de phénomène coopératif.

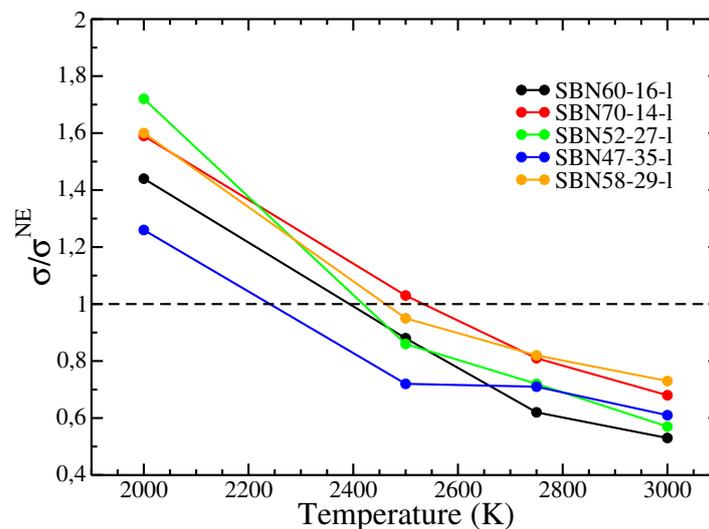


FIGURE 8.5 – Illustration des phénomènes coopératifs au sein des systèmes SBN. σ correspond à la conductivité électrique tenant compte des contributions collectives des ions. σ^{NE} est donnée par l'approximation de Nernst-Einstein pour laquelle les déplacements des atomes sont considérés indépendants les uns des autres.

8.3 | Canaux de diffusion

Nous venons de voir que des effets coopératifs peuvent intervenir dans le déplacement des ions Na^+ . Ces phénomènes peuvent mettre en évidence la présence de chemins préférentiels de diffusion tels que des canaux, notamment pour ces ions alcalins encore très mobiles (contrairement au réseau borosilicaté) à la plus basse température étudiée (2000 K). Une méthode permettant de caractériser ce type de canaux a été développée par Lammert et coll. [94,95] pour l'étude de silicates de sodium. Nous l'avons appliquée à nos systèmes pour déterminer les sites les plus visités par des ions sodium (modificateur et compensateur). Cette méthode consiste à définir des cellules cubiques, ici d'environ 0,25 Å de côté pour diviser la boîte de simulation en $125 \times 125 \times 125$ cellules élémentaires. Pour chacune nous comptabilisons le nombre d'atome de sodium N_{Na} les traversant pendant 2 ns. Il s'agit pour cela d'identifier, à chaque pas de temps les ions sodium intégrant respectivement une cellule dans laquelle ils ne se trouvaient pas au pas de temps précédent. La figure 8.6 représente les distributions du nombre de cellules visitées par N_{Na} atomes de sodium, pour les cinq systèmes SBN à différentes températures. On peut en déduire qu'à 3000 K tous les atomes de sodium ont des déplacements homogènes au sein des différents systèmes. Le terme homogène signifie ici que les ions sodium ont visité, pendant un intervalle de temps donné (ici 2 ns), un nombre de cellules proche de la quantité maximale qu'ils leur étaient permis. À cette température, toutes les distributions présentent un pic proche de la valeur attendue si tous les Na se distribuent de manière équiprobable sur la totalité des cellules. Cette valeur est obtenue en multipliant le nombre de Na au nombre de pas de temps considérés (ici 20000 pas) et divisé par le nombre de cellules. On obtient respectivement les valeurs suivantes : 1,9 ; 2,3 ; 4,1 ; 5,8 ; 4,9 pour les systèmes SBN60-16-1, SBN70-14-1, SBN52-27-1, SBN47-35-1 et SBN58-29-1. Lorsque la température diminue, on remarque des comportements différents suivant les compositions. La figure 8.7 présente les mêmes résultats que précédemment mais cette fois les systèmes sont comparés pour les mêmes températures. L'axe des abscisses a été normalisé par le nombre d'ions sodium présents respectivement dans chaque système. Pour les systèmes SBN60-16-1 et SBN70-14-1 on voit que le nombre de cellules visitées par plusieurs Na diminue rapidement avec la température. Seules quelques cellules vont donc être privilégiées pour le passage de ces alcalins. Pour les systèmes SBN52-27-1 et SBN58-29-1 ce phénomène n'apparaît qu'à partir de 2000 K. Au dessus de cette température, la diffusion des ions sodium semble encore homogène (pic de la distribution situé autour de la même valeur qu'à 3000 K). Quant au système SBN47-35-1, on voit que même à 2000 K la distribution représentée sur la

figure 8.6 montre toujours un pic mais pour une valeur plus basse. Les atomes de sodium n'ont plus une diffusion parfaitement homogène mais ne semblent pas privilégier certains sites. On peut penser qu'à plus basse température, le comportement des ions sodium tendra vers celui des autres systèmes.

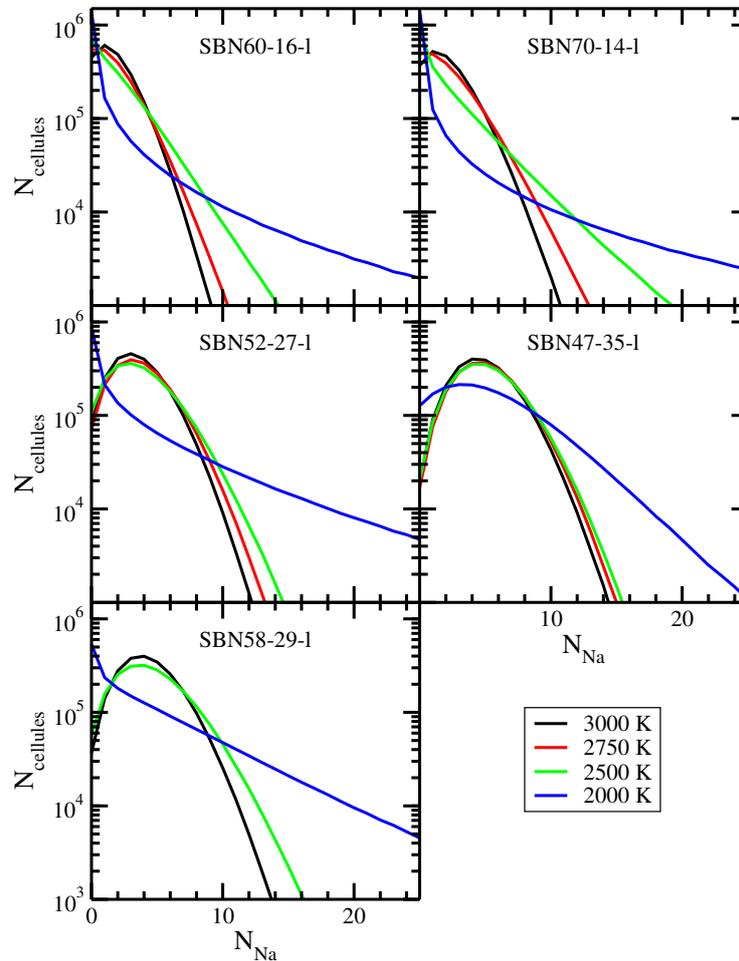


FIGURE 8.6 – Distribution de probabilité pour qu'une cellule soit visitée par N_{Na} atomes de sodium au cours d'une trajectoire de 2 ns aux différentes températures.

Une visualisation des boîtes de simulation du système SBN70-14 à différentes températures est présentée dans la figure 8.8. Les atomes O, Si, B et Na sont respectivement représentés en rouge, jaune, rose et bleu. Les isosurfaces bleu clair localisent les zones traversées par au moins cinq sodiums au cours d'une trajectoire de 2 ns. On voit clairement qu'à 3000 K et 2750 K ces zones sont réparties de façon assez homogène ne laissant pas apparaître de site privilégié. À 2500 K, la répartition des isosurfaces est beaucoup moins bonne et laisse apercevoir quelques zones préférentielles (cf. figure 8.8 (c)). Enfin à 2000 K, il apparaît clairement que les atomes de sodium ne diffusent plus de manière homogène mais privilégient certains sites. En observant ces

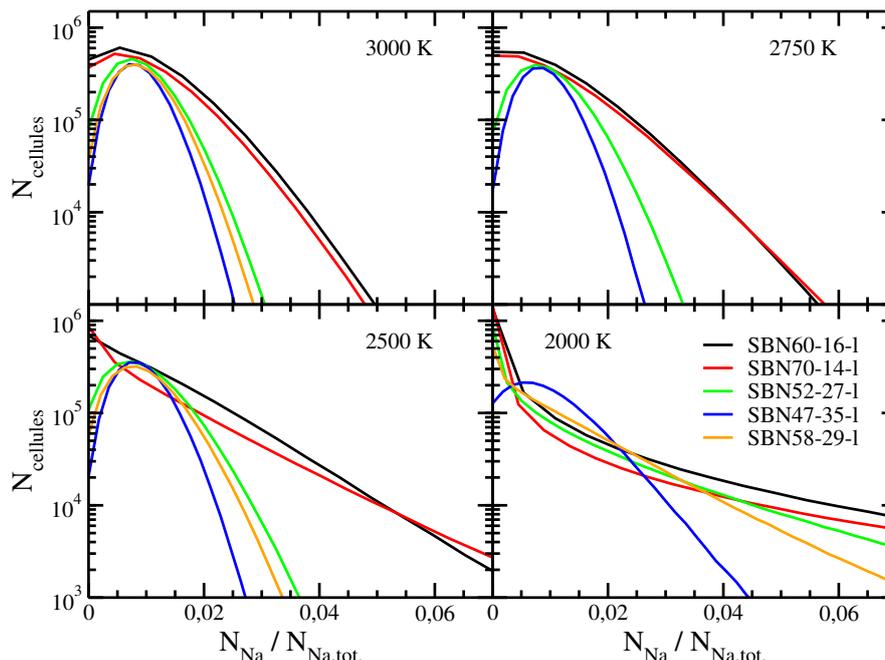


FIGURE 8.7 – Distribution de probabilité pour qu'une cellule soit visitée par N_{Na} atomes de sodium au cours d'une trajectoire de 2 ns. Le nombre de sodium N_{Na} est normalisé par le nombre total $N_{\text{Na,tot}}$ présent respectivement dans chaque système pour pouvoir les comparer.

derniers (cf. figure 8.8 (d)), on peut voir qu'il ne s'agit pas de canaux mais plus de poches liées entre elles à l'intérieur desquelles les Na se déplaceraient.

Cette étude a été menée pour tous les systèmes SBN et plus particulièrement à 2000 K pour observer ou non la présence de poches comme pour le système SBN70-14-1. La figure 8.9 représente les boîtes de simulation des cinq systèmes étudiés, à 2000 K. On peut voir que pour les systèmes SBN60-16-1 et SBN70-14-1, les ions sodium semblent se déplacer préférentiellement au sein de poches liées entre elles. Le phénomène est moins marqué pour SBN52-27-1. On peut cependant déjà distinguer quelques zones privilégiées par les Na. Dans SBN58-29-1, les ions sodium se déplacent dans une grande majorité du système à 2000 K mais il est également possible de deviner les zones de diffusion qui pourront être privilégiées par les Na à plus basse température. Enfin, le système SBN47-35-1 ne semble pas très différent de SBN70-14-1 à 3000 K (figure 8.8 (a)) où les ions sodium explorent le système de façon presque homogène. Cependant, il est envisageable de voir apparaître des "poches de diffusion" (clairement visible pour SBN60-16-1 et SBN70-14-1 à 2000 K) pour ce dernier système à plus basse température.

Il semble donc que les mécanismes de diffusion des atomes de sodium dépendent de la température. À 3000 K les ions Na^+ ont un déplacement homogène. Lorsque la température diminue ces derniers vont se localiser au sein de poches liées les unes aux autres. Cette localisation

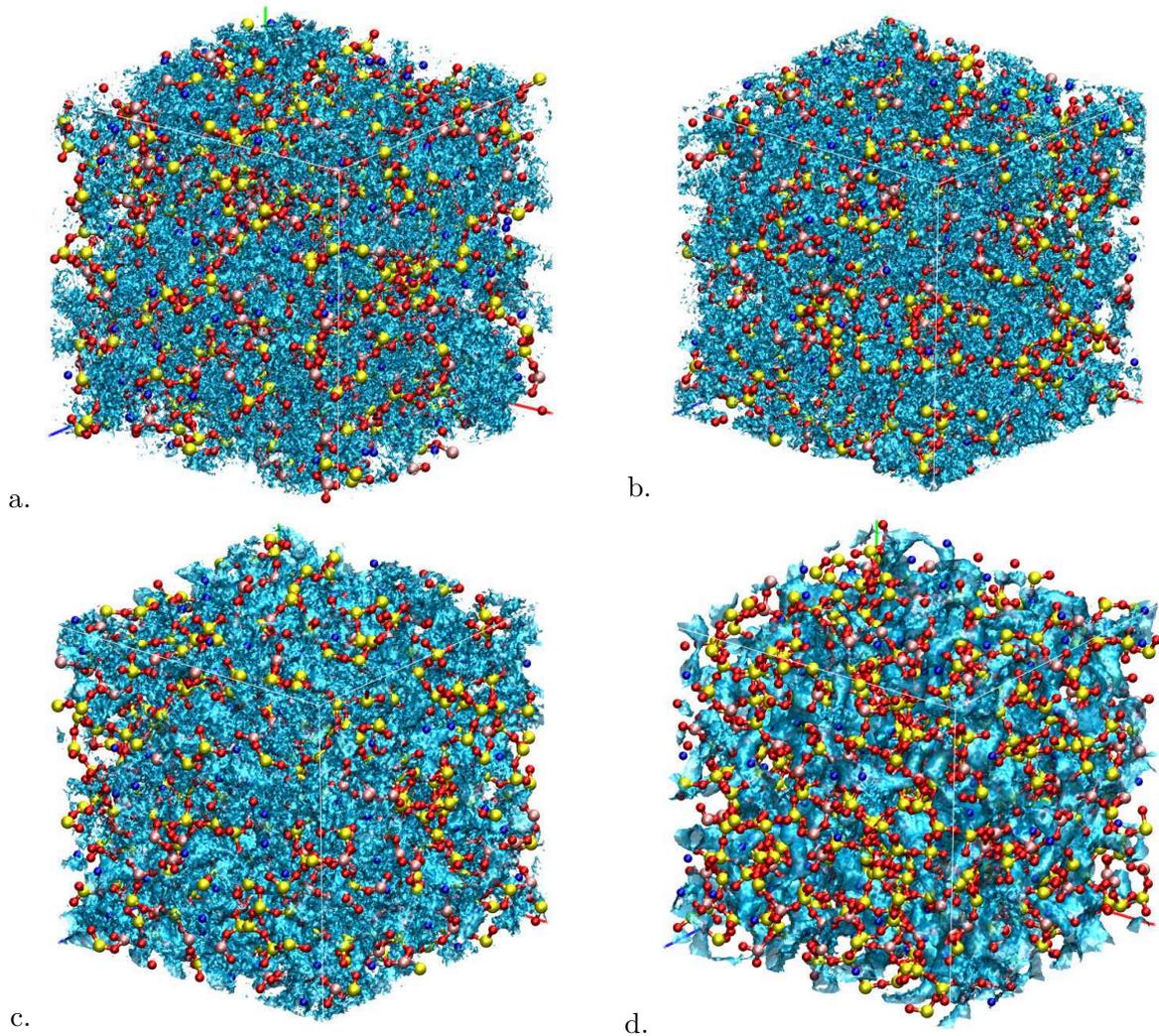


FIGURE 8.8 – Visualisation du système SBN70-14-1 simulé à 3000 K (figure a), 2750 K (figure b), 2500 K (figure c), 2000 K (figure d). Les atomes d’oxygène, de silicium, de bore et de sodium sont respectivement représentés en rouge, jaune, rose et bleu. Les isosurfaces bleu clair localisent les zones traversées par au moins cinq Na au cours d’une trajectoire de 2 ns.

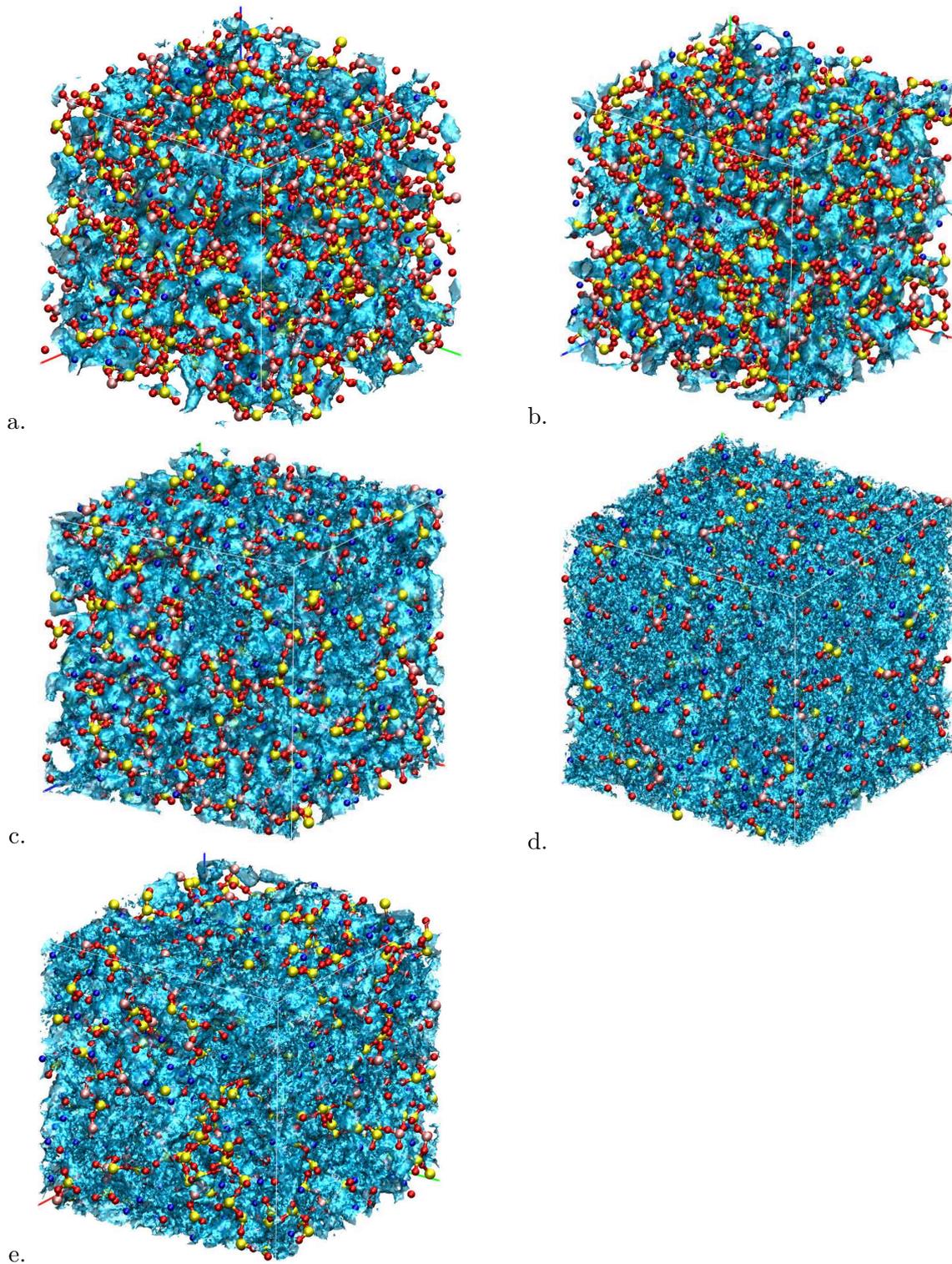


FIGURE 8.9 – Visualisation des systèmes SBN60-16-1 (figure a), SBN70-14-1 (figure b) SBN52-27-1 (figure c), SBN47-35-1 (figure d) et SBN58-29-1 (figure e) simulés à 2000 K. Les atomes d’oxygène, de silicium, de bore et de sodium sont respectivement représentés en rouge, jaune, rose et bleu. Les isosurfaces bleu clair localisent les zones traversées par au moins cinq Na au cours d’une trajectoire de 2 ns.

privilegiée des mouvements des sodiums apparait à des températures différentes suivant la composition des systèmes. Ce phénomène avait notamment été mis en évidence par A. Meyer et coll. dans ces travaux sur des silicates de sodium fondus [96]. Des simulations par dynamique moléculaire réalisées à 2100 K ont montré la présence de chemins privilégiés pour la diffusion des ions sodium.

8.4 | Conclusion

L'étude de la conductivité électrique a montré ici le rôle important de la mobilité des ions sodium. Les résultats obtenus par simulation, montrant un bon accord qualitatif avec les données expérimentales, exposent que plus la teneur en alcalin est importante et plus la conductivité électrique est élevée. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus dans le chapitre 7 qui présentaient les Na comme les ions les plus mobiles des systèmes SBN. Il a été remarqué que l'augmentation de la teneur en Na modificateur entraine des conductivités électriques plus importantes. Ce phénomène tend à montrer que les modificateurs de réseau sont plus mobiles que les compensateurs de charge. Il a également été observé dans ce chapitre qu'à 2000 K les Na^+ ont un comportement coopératif influençant la conductivité électrique. Enfin, l'étude des zones de diffusion des ions sodium a permis de mettre en évidence l'apparition de poches au sein desquelles ces alcalins ont un déplacement privilégié.

Quatrième partie

Etude des verres

$\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-La}_2\text{O}_3$

Structure des systèmes $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-La}_2\text{O}_3$

Sommaire

9.1	Simulation des verres $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-La}_2\text{O}_3$	116
9.1.1	Potentiel polarisable pour les systèmes $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-La}_2\text{O}_3$	116
9.1.2	Systèmes étudiés	117
9.2	Structure des verres $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-La}_2\text{O}_3$	118
9.2.1	Facteurs de structure	118
9.2.2	Structure locale	121
9.3	Densité des verres $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-La}_2\text{O}_3$	126
9.4	Conclusion et perspectives	126

L'étude des verres $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-La}_2\text{O}_3$ (SBN_La) a pour objectif d'analyser l'impact de la présence d'ions lanthane dans les matrices SBN. Ce nouvel élément est ici utilisé comme simulant des produits de fission et des actinides qui entrent dans la composition du verre industriel R7T7. Ce chapitre présente une étude structurale similaire à celle réalisée pour les systèmes SBN dans le chapitre 4. Dans un premier temps nous présenterons les termes du potentiel pour les interactions faisant intervenir les ions lanthane ainsi que les compositions utilisées. Une étude de la structure à courte et longue portée sera ensuite détaillée en comparant les verres SBN et SBN_La. Enfin, les résultats obtenus pour la densité cloront ce chapitre.

9.1 | Simulation des verres $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-La}_2\text{O}_3$

9.1.1 | Potentiel polarisable pour les systèmes $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-La}_2\text{O}_3$

Comme nous l'avons vu dans la section 2.3, le choix d'un potentiel polarisable s'est notamment basé sur sa faculté à être transférable. C'est pour cette même raison que les paramètres du champ de force utilisé pour les verres SBN ont été conservés pour l'étude des systèmes SBN_La. Il a cependant été nécessaire d'ajouter les termes d'interaction faisant intervenir l'ion lanthane. Ils ont été repris d'un précédent ajustement de potentiel [97] et validé sur le système $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$. Ces nouveaux paramètres sont donnés en unité atomique dans le tableau 9.1.

	Paramètres	$\text{La}^{3+}\text{-O}^{2-}$	
répulsion	A^{ij}	78,852	
	α^{ij}	1,5605	
dispersion	C_6	26,00	
	C_8	507,00	
	b_6^{ij}	1,5	
	b_8^{ij}	1,5	
	Paramètres	$\text{La}^{3+}\text{-O}^{2-}$	$\text{O}^{2-}\text{-La}^{3+}$
polarisation	b^{ij}	1,7492	1,7492
	c^{ij}	2,0385	-2,2735

TABLE 9.1 – Paramètres ajoutés au champ de force utilisé pour l'étude des systèmes SBN afin de tenir compte des interactions faisant intervenir le lanthane.

9.1.2 | Systèmes étudiés

Dans le but d'analyser l'impact des ions lanthane sur les systèmes sodo-borosilicatés, les compositions SBN précédemment étudiées ont été reprises, auxquelles nous avons ajouté 3 %mol. de La_2O_3 . Les données expérimentales sur $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-La}_2\text{O}_3$ étant trop peu nombreuses, des échantillons de verres ont été élaborés (laboratoire Primeverre). Les compositions des systèmes simulés ont été calquées sur les données expérimentales (cf. tableau 9.2). Elles ont des rapport R et K légèrement différents de celles des systèmes sans lanthane. Cela peut s'expliquer par des problèmes de perte par volatilisation de certains éléments lors de l'élaboration à haute température. Pour faciliter la comparaison entre les verres avec et sans lanthane, nous avons décidé de conserver la nomenclature utilisée dans les chapitres précédents. Seul le terme "SBN" a été changé en "SBN_La".

%mol	% SiO_2	% B_2O_3	% Na_2O	% La_2O_3	R	K
SBN_La60-16	63,7	21,2	11,6	3,5	0,55	3,00
SBN_La70-14	67,0	16,5	13,1	3,4	0,79	4,06
SBN_La52-27	51,0	20,0	26,0	3,0	1,30	2,55

TABLE 9.2 – Compositions des systèmes $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-La}_2\text{O}_3$ étudiés, données en pourcentages molaires.

De même que pour l'étude de la structure des verres SBN, des trempes ont été réalisées pour sonder les systèmes SBN_La à température ambiante. Des boîtes de simulation contenant environ 2600 atomes ont été utilisées. Les configurations initiales ont été élaborées en plusieurs étapes. Tout d'abord une équilibration d'une durée de 1 ns à haute température (2000 K) a été faite. Une trempe a ensuite été réalisée avec une vitesse de 1 K/ps jusqu'à 300 K. Une trajectoire de 1 ns à température ambiante a suivi cette trempe. Enfin, une montée en température a été réalisée pour atteindre 2000 K, également à la vitesse de 1 K/ps. Toutes ces étapes ont été effectuées dans l'ensemble NPT. Les atomes de lanthane ayant été positionnés aléatoirement dans les boîtes de simulation, nous voulions, grâce à ces différentes étapes, stabiliser au mieux les systèmes pour obtenir nos configurations initiales.

Avant de réaliser les trempes, les configurations initiales obtenues ont été équilibrées pendant 1 ns à 2000 K dans l'ensemble NPT. Contrairement aux systèmes SBN, les équilibrations à haute température ne se sont pas faites à 3000 K à cause de problèmes sur les calculs des dipôles. En effet, nous avons remarqué, pour les compositions SBN_La, que la minimisation de l'énergie de polarisation ne converge pas dans de très nombreux cas à haute température (typiquement

au-delà de 2000 K). Lorsque cela se produit, les dipôles ne sont pas calculés et la trajectoire s'arrête. Il s'agit d'un problème numérique qui n'a pas pu être résolu au cours de ces travaux. Une fois les équilibres terminés, les systèmes sont refroidis dans l'ensemble NPT avec une vitesse de 1 K/ps pour atteindre 300 K. Enfin, des trajectoires dans l'ensemble NVT sont réalisées à température ambiante pendant 1 ns et seront utilisées pour l'étude des propriétés des verres SBN_La.

Il faut préciser que dans ce chapitre, lorsque des données des systèmes SBN sont évoquées, il s'agit des résultats obtenus avec des boîtes de simulation contenant environ 2600 atomes.

9.2 | Structure des verres $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-La}_2\text{O}_3$

9.2.1 | Facteurs de structure

Une fois les systèmes SBN_La équilibrés à température ambiante, il a été possible d'analyser leur structure. Nous avons commencé par l'étude des facteurs de structure neutroniques. Ils ont été calculés de la même manière que pour les systèmes SBN, à l'aide des équations 4.1 et 4.2. Les données expérimentales ont été obtenues au cours de ces travaux. Les mesures ont été réalisées avec le diffractomètre 7C2, au réacteur Orphée du Laboratoire Léon Brillouin (Saclay, France). La longueur d'onde des neutrons utilisées était de $0,72 \text{ \AA}$ ce qui a permis d'avoir accès à un intervalle de vecteurs d'onde q allant de $0,52 \text{ \AA}^{-1}$ à $15,2 \text{ \AA}^{-1}$. Les échantillons de verre sous forme de poudre étaient placés dans une cellule cylindrique en vanadium. Chaque acquisition a duré environ 12 heures pour obtenir un bon rapport signal sur bruit. Plusieurs corrections sont ensuite appliquées pour tenir compte de : l'efficacité des détecteurs, le signal du conteneur, l'atténuation des diffusions multiples et les diffusions inélastiques. Enfin, les facteurs de structure ont été normalisés de manière à ce que l'amplitude du pic principal coïncide avec celle du pic obtenu par simulation. Les données obtenues par simulation et expérimentalement sont présentées dans la figure 9.1.

Les facteurs de structure calculés à partir des simulations à température ambiante sont globalement en bon accord avec l'expérience. Un double pic situé à $1,36 \text{ \AA}^{-1}$ et $2,09 \text{ \AA}^{-1}$ est présent pour le système SBN_La52-27, ce qui était déjà le cas sans lanthane. Le $S(q)$ obtenu par simulation de ce verre ne semble présenter qu'un épaulement et non un double pic. Le premier pic du facteur de structure calculé pour le système SBN_La70-14 a une amplitude plus élevée que ce qui est observé expérimentalement. Nous tenterons d'en comprendre les raisons par la

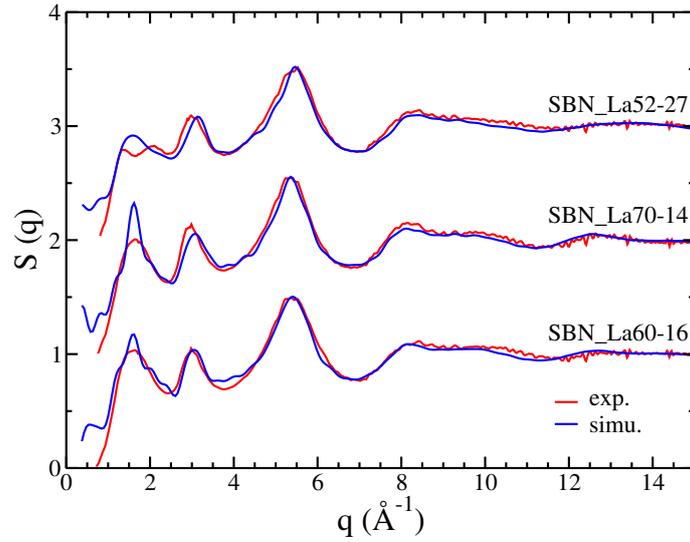


FIGURE 9.1 – Facteurs de structure neutroniques des systèmes SBN_La obtenus par simulation (bleu) comparés aux données expérimentales (rouge). Un décalage en ordonnée est appliqué pour plus de clarté.

suite en comparant les facteurs de structure partiels de ce verre avec ceux de son homologue sans lanthane.

Les facteurs de structure neutroniques des systèmes SBN_La ont également été mesurés expérimentalement dans le liquide à 1373 K et calculés à partir de simulation à 2000 K (équilibrations des configurations initiales avant les trempes). Les spectres obtenus sont tracés dans les figures 9.2 et comparés aux données à température ambiante. Comme pour les systèmes sans lanthane, on remarque une perte de la structure avec l'élargissement des pics et la diminution de leur amplitude. Ce phénomène est plus léger pour les données de simulation mais tout de même présent pour des vecteurs d'onde supérieurs à $2,5 \text{ \AA}^{-1}$. Il est également visible dans les données expérimentales et de simulation qu'il y a une perte de la structure à haute température pour des $q > 8 \text{ \AA}^{-1}$. À plus faible vecteur d'onde, le premier pic semble inchangé entre 300 K et 2000 K pour les systèmes simulés SBN_La60-16 et SBN_La70-14. Cette remarque peut également être valable pour le système SBN_La52-27 qui présente un épaulement au niveau du premier pic presque plus net à 2000 K qu'à 300 K.

Un des objectifs de cette étude étant d'analyser l'impact du lanthane sur les verres SBN, nous avons comparé les facteurs de structure des systèmes SBN et SBN_La à température ambiante (cf. figure 9.3). Les spectres expérimentaux présentent une diminution de l'amplitude du pic principal et du premier pic avec l'ajout de lanthane. Ce phénomène est notamment plus marqué pour le verre SBN_La60-16. On peut également noter un léger décalage du premier pic vers les

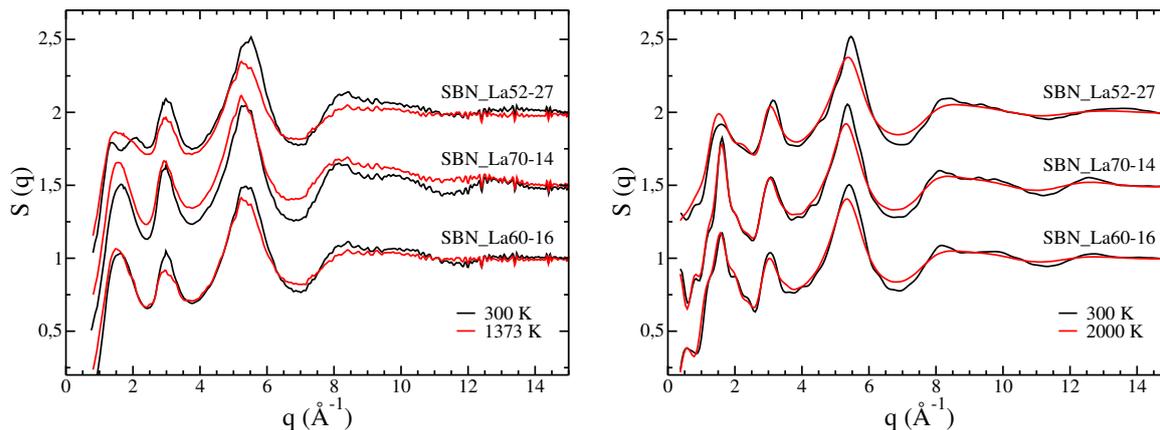


FIGURE 9.2 – Facteurs de structure neutroniques des systèmes SBN_La obtenus à température ambiante (noir) et à haute température (rouge). La figure de gauche représente les données expérimentales et la figure de droite donne les résultats obtenus par simulation.

hauts q . Ces caractéristiques qui surviennent avec l'incorporation de La sont beaucoup moins marqués pour les spectres obtenus par simulation.

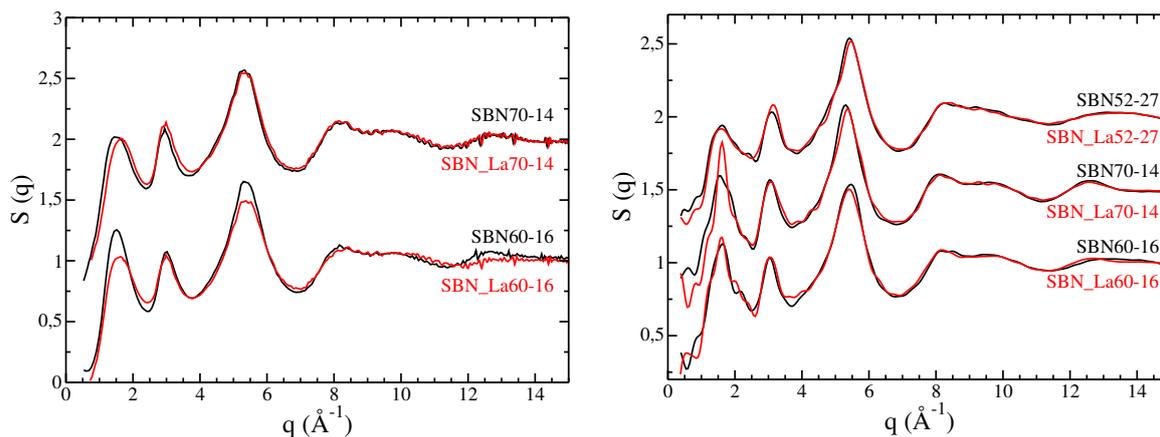


FIGURE 9.3 – Facteurs de structure neutroniques des systèmes SBN (noir) et SBN_La (rouge) à température ambiante. Les figures de gauche et de droite représentent respectivement les données expérimentales et les résultats de simulation.

Pour terminer sur la comparaison des facteurs de structure neutroniques des systèmes SBN et SBN_La, il avait été remarqué, pour les spectres calculés à partir des simulations que le premier pic de SBN_La70-14 présente une différence d'amplitude avec celui de son homologue sans lanthane plus importante que pour les autres systèmes. Nous avons donc tracé les facteurs de structure partiels des verres SBN70-14 et SBN_La70-14 (cf. figure 9.4) pour analyser cette différence. On peut voir que les pics de $S_{\text{OO}}(q)$ et $S_{\text{SiO}}(q)$ situés autour de $q = 1,6 \text{ \AA}^{-1}$ (position du premier pic du $S(q)$) sont plus étroits et ont une amplitude plus élevée pour le système avec lanthane. Il semble donc que l'environnement des atomes d'oxygène soit plus structuré que ce

qui est attendu expérimentalement. On verra par la suite que cela peut venir de la présence de O entourés par deux formateurs de réseau et par un atome de lanthane.

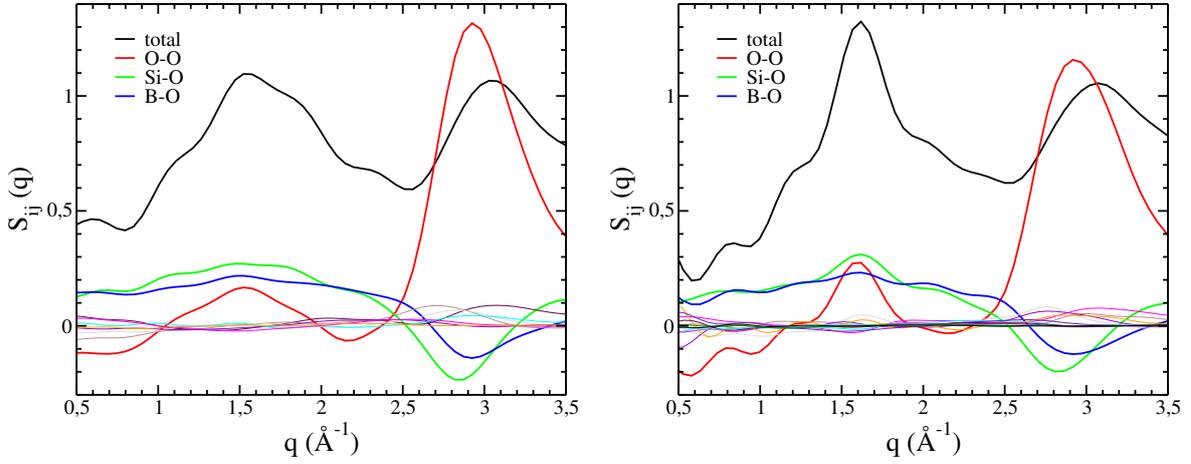


FIGURE 9.4 – Facteurs de structure partiels calculés à partir des simulations des systèmes SBN70-14 (figure de gauche) et SBN_La70-14 (figure de droite) à température ambiante. Seuls $S_{\text{OO}}(q)$, $S_{\text{SiO}}(q)$, $S_{\text{BO}}(q)$ et $S(q)$ ont été nommés sur les figures pour plus de clarté.

9.2.2 | Structure locale

Nous allons maintenant nous intéresser à la structure locale pour, dans un premier temps, vérifier que les résultats des simulations sont en bon accord avec l'expérience et ensuite analyser l'impact du lanthane sur la structure à courte portée. Comme pour les systèmes SBN, les fonctions de distribution de paires cation-anion ont été calculées ainsi que g_{OO} . Elles sont représentées dans la figure 9.5. Les pics de g_{OO} , localisés à 2,4 \AA et 2,65 \AA et indiquant les distances moyennes O-O respectivement dans les unités boratées et silicatées, sont toujours présents dans les systèmes SBN_La. Leurs amplitudes dépendent de $K = [\text{SiO}_2]/[\text{B}_2\text{O}_3]$. On remarque dans l'insert de la figure 9.5 présentant un agrandissement de g_{BO} que la position du premier pic est dictée par le ratio $\text{B}^{\text{III}}/\text{B}^{\text{IV}}$, comme vu pour les systèmes SBN. La fonction de distribution de paires g_{LaO} semble être également influencée par la composition. Son premier pic se décale légèrement vers des r plus grands lorsque la teneur en ions sodium augmente. On peut le voir plus clairement dans le tableau 9.3 qui regroupe les distances moyennes des premiers voisins de Si, B^{III} , B^{IV} et La. Ces données permettent également de remarquer que les distances moyennes Si-O, $\text{B}^{\text{III}}\text{-O}$ et $\text{B}^{\text{IV}}\text{-O}$ sont identiques à celles calculées dans les verres SBN. La liaison Si-O est toujours un peu trop longue par rapport à l'expérience. Les distances moyennes La-O calculées à partir des simulations ne sont pas toutes égales. On peut l'expliquer par la définition de la première sphère de coordination que nous avons prise. Son rayon de coupure (r_{cut}) est donné par le minimum de

la $g(r)$ situé entre le premier et le deuxième pic. On voit que g_{LaO} ne retombe pas à zéro après son premier pic ce qui peut entrainer une fluctuation de rayon de coupure d'une composition a une autre. C'est ce que l'on observe pour nos systèmes où les r_{cut} de SBN_La60-16, SBN_La70-14 et SBN_La52-27 sont respectivement égaux à 2,75 Å, 3,34 Å et 3,11 Å. Le nombre de premiers voisins pris en compte n'est donc pas le même suivant les compositions. On remarque cependant que ces résultats sont assez proches de la valeur expérimentale attendue.

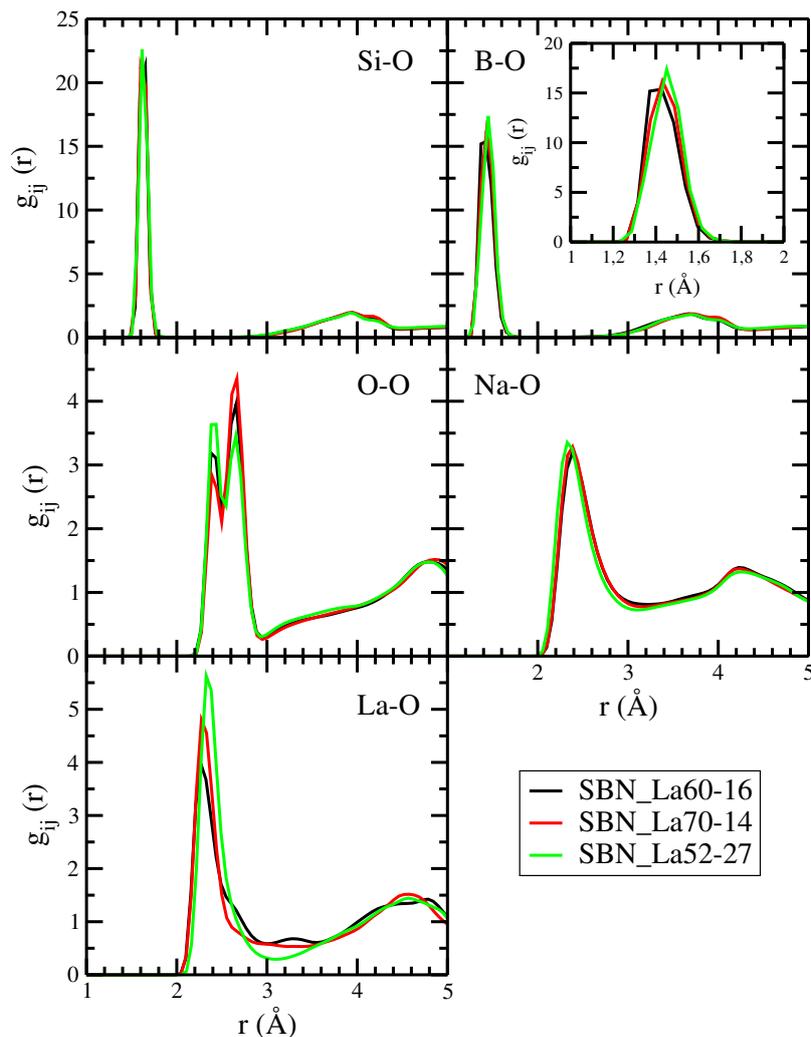


FIGURE 9.5 – Fonctions de distribution de paires partielles g_{SiO} , g_{BO} , g_{OO} , g_{NaO} et g_{LaO} des systèmes SBN_La à température ambiante.

À partir des fonctions de distribution de paires, nous avons calculé les coordinences moyennes du silicium, du bore et du lanthane dans les systèmes SBN_La à température ambiante. Les résultats sont donnés dans le tableau 9.4 où ils sont comparés aux données expérimentales obtenues par spectroscopie EXAFS [12]. Les coordinences moyennes du lanthane calculée à partir des simulations sont proches de six ce qui est en bon accord avec l'expérience. Les

distance(Å)	SBN_La60-16	SBN_La70-14	SBN_La52-27	exp.
Si-O	1,63	1,63	1,63	1,61
B ^{III} -O	1,38	1,38	1,38	1,37
B ^{IV} -O	1,48	1,48	1,48	1,48
1 ^{er} pic La-O	2,29	2,30	2,35	
La-O	2,47	2,57	2,47	2,43

TABLE 9.3 – Distances moyennes entre Si-O, B^{III}-O, B^{IV}-O et La-O dans la première sphère de coordination à 300 K, à partir des simulations et de l’expérience [12].

données de simulation semblent varier en fonction de la composition. Comme pour le calcul des distances La-O, cela vient de la définition du rayon de coupure de la première sphère de coordination. Des mesures de RMN MAS du ¹¹B ont été réalisées sur SBN_La60-16, SBN_La70-14 et SBN_La52-27 pour déterminer la coordinence du bore expérimentalement. Les valeurs obtenues par simulation pour le bore sont toutes légèrement supérieures à celles mesurées. Nous le verrons par la suite mais il semble que le champ de force favorise trop les structures BO₄.

coordinence	Si	Si exp.	B	B exp.	La	La exp.
SBN_La60-16	4	4	3,52	3,45	5,19	6
SBN_La70-14	4	4	3,64	3,56	6,27	6
SBN_La52-27	4	4	3,71	3,59	5,87	6

TABLE 9.4 – Coordinences moyennes des atomes de silicium, de bore et de lanthane à température ambiante au sein des systèmes SBN_La simulés et comparées aux données expérimentales [12,13].

Nous avons vu dans la section 1.4.2 qu’il a été mesuré expérimentalement que l’ajout de lanthane dans les verres SBN diminue la coordinence du bore. La quantité de bore en coordinence trois augmente au détriment des B^{IV}. L’évolution de la teneur en B^{IV} au cours des trempes simulées est tracée dans la figure 9.6 pour les systèmes SBN et SBN_La. Y sont également représentées les valeurs expérimentales à température ambiante. Ces dernières données montrent bien une diminution du nombre de B^{IV} au profit des B^{III} avec l’ajout de La₂O₃ au sein des verres SBN. Le nombre d’atomes de bore en coordinence quatre diminue de 25%, 22% et 17% respectivement pour SBN_La60-16, SBN_La70-14 et SBN_La52-27. On voit cependant, pour les résultats de simulation que seul SBN_La60-16 présente une baisse de la teneur en B^{IV} par rapport à son homologue sans lanthane. Il faut cependant préciser que les verres SBN_La60-16 et SBN60-16 n’ont pas exactement les mêmes teneurs en bore et en sodium. Le système avec lanthane à un ratio R = 0,55 alors que son homologue à un R = 0,69. Cette variation de la

composition peut expliquer la baisse du nombre de B^{IV} dans SBN_La60-16. La coordinence du bore des deux autres systèmes sont similaires avec ou sans lanthane, contrairement à ce qui est proposé par l'expérience. Cela peut s'expliquer par un champ de force qui favorise trop les entités tétraédriques du bore. Nous avons déjà évoqué cette possibilité dans la section 4.3 pour le verre SBN47-35 qui présentait une teneur en B^{IV} plus importante que ce qui est mesuré expérimentalement.

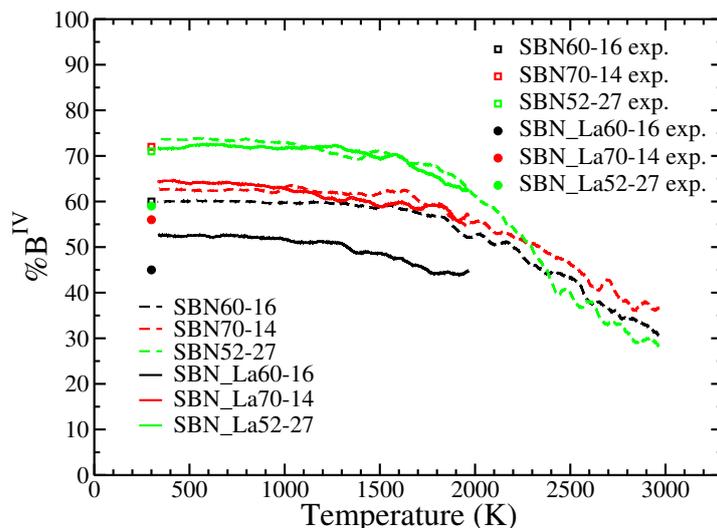


FIGURE 9.6 – Evolution du nombre de B^{IV} au sein des systèmes SBN (courbes en pointillés) et SBN_La (courbes pleines) au cours de la trempe. Les carrés et les points représentent la teneur en B^{IV} mesurée expérimentalement à température ambiante respectivement pour les verres SBN [2] et SBN_La.

Dans les systèmes SBN_La, les tétraèdres boratés et les polyèdres formés par les atomes d'oxygène autour des ions lanthane ont un écart par rapport à la neutralité, ce défaut de charge est compensé par le sodium. Nous venons de voir que les La^{3+} sont entourés d'environ six atomes d'oxygène, ce qui nécessite trois compensateurs de charge. S'ajoutent à cela les B^{IV} qui sont compensés par un Na^+ . Il serait donc intéressant d'étudier comment toutes ces unités voient leur charges locales compensées.

Nous avons commencé par calculer le nombre d'ions sodium proches d'un atome de lanthane dans les systèmes simulés. On compte respectivement une moyenne de 2,68, 2,88 et 2,99 Na compensateurs de charge par La pour les verres SBN_La60-16, SBN_La70-14 et SBN_La52-27. On voit donc que le défaut de charge apporté par les atomes d'oxygène autour des La est compensé par suffisamment d'ions sodium. En revanche, si les BO_4 et les La ne partagent pas de compensateurs, au vu de la coordinence du bore, il n'y a pas assez d'ions sodium pour tous les compenser. Pour les trois systèmes étudiés, on observe bien la présence d'atomes d'oxygène

entourés de deux formateurs et d'un La. Nous avons notamment identifié des groupements La-O-2B^{IV}, La-O-B^{IV}B^{III}, La-O-SiB^{IV} où les ions sodium peuvent compenser La et B^{IV}. Il faut cependant préciser que la présence de O³ (atome d'oxygène entouré par trois formateurs de réseau) est négligeable. Il semble donc qu'au lieu de briser les unités BO₄ et libérer un Na⁺ pour compenser les La, le champ de force conserve les tétraèdres boratés et les rapproche des atomes de lanthane pour que les charges des deux types d'entités soient compensées. Il en découlerait une dépolymérisation moins importante que ce qui est attendu. Nous avons alors calculé la quantité de NBOs présents dans les systèmes SBN_La, que nous avons comparée aux résultats obtenus pour les verres sans lanthane (cf. tableau 9.5). Par définition, nous considérons que tout atome d'oxygène qui n'est pas lié à au moins deux formateurs de réseau est un NBO. Entre les systèmes SBN et SBN_La on note une hausse d'un facteur 2 à 5 du nombre de NBO. Or, si tous les atomes de lanthane s'entourent de six NBO, on s'attend à une augmentation plus importante d'oxygènes non-pontants, d'un facteur 3 à 11 en fonction des systèmes. Cela confirme donc le rapprochement des B^{IV} et des La. Pour compléter cette observation, nous pourrions identifier les différents atomes formateurs qui entourent les La et ainsi comparer le ratio Si/B autour des La et le rapport K. Cela permettrait de justifier si les La s'entourent préférentiellement d'atome de bore. Il pourrait également être intéressant de dissocier les NBOs autour des La de ceux formés par un formateur et un ion sodium pour mieux appréhender la formation de ce type d'oxygène et leur impact sur la dépolymérisation.

%NBO	SBN	SBN_La
SBN60-16	2,0	10,3
SBN70-14	4,3	12,5
SBN52-27	11,7	20,7

TABLE 9.5 – Comparaison du pourcentage d'oxygènes non-pontants présents dans les systèmes SBN et SBN_La.

Une dernière étude structurale a été menée sur la présence de clusters de lanthane et d'oxygènes libres La-O-La. En effet, ce type de structure a été détectée expérimentalement pour des systèmes SiO₂-Na₂O-La₂O₃ mais est absente dans SiO₂-B₂O₃-Na₂O-La₂O₃. Les simulations réalisées à température ambiante sur les verres SBN_La n'ont montré aucune présence d'oxygène libre et donc de clusterisation du lanthane.

9.3 | Densité des verres $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-La}_2\text{O}_3$

Comme pour les systèmes SBN nous avons suivi l'évolution de la densité des compositions SBN_La au cours de la trempe. Elles sont tracées dans la figure 9.7 et comparées aux données expérimentales à température ambiante. On peut voir ici que les verres SBN_La simulés ont une densité à 300 K plus faible que l'expérience, comme les systèmes sans lanthane. L'écart est d'environ 5%. Il a été vu dans le tableau 9.3 que la distance Si-O est légèrement plus élevée que celle déterminée expérimentalement. De même que pour les systèmes SBN, cette distance un peu trop grande pourrait être la cause de la sous-estimation des densités.

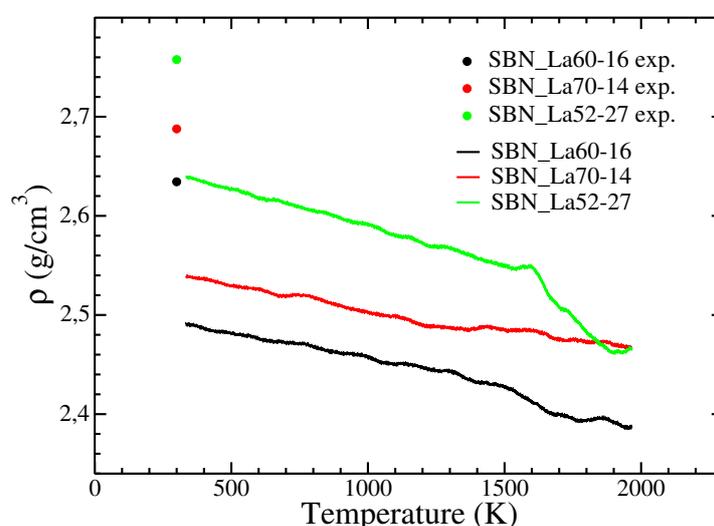


FIGURE 9.7 – Variation de la densité des systèmes SBN_La au cours de la trempe. Elles sont comparées aux données expérimentales à température ambiante.

9.4 | Conclusion et perspectives

Pour étudier l'impact du lanthane sur les propriétés des verres SBN, il a été choisi d'ajouter 3 %mol. de La_2O_3 aux compositions étudiées dans les premières parties de ce manuscrit. Il a alors fallu ajouter les termes faisant intervenir le lanthane dans le champ de force. Les paramètres précédemment développés et utilisés pour les systèmes SBN ont été conservés. Des trempes ont alors pu être simulées pour équilibrer les verres SBN_La à température ambiante. Contrairement aux compositions SBN, ces trempes ont été réalisées à partir de configurations équilibrées à 2000 K. Il n'a pas été possible d'atteindre des températures supérieures, les trajectoires n'aboutissant pas. Pour ces hautes températures, le calcul des dipôles ne converge pas dans de nombreux cas.

Les facteurs de structure neutroniques ont été calculés à température ambiante et comparés aux données expérimentales avec lesquels l'accord est assez bon. Des mesures à hautes températures ont permis de mettre en évidence une perte de l'ordre de la structure qui est reproduite par les simulations avec une plus faible amplitude. Les facteurs de structure neutroniques des verres SBN_La ont ensuite été comparés à ceux des verres sans lanthane. On observe une diminution du premier pic et du pic principal pour SBN60-16 alors que l'impact du lanthane est plus léger pour SBN70-14. Pour les résultats de simulation, on observe très peu de différence entre les systèmes SBN et SBN_La.

La structure locale a été sondée à partir du calcul des fonctions de distribution de paires. La coordinence du lanthane a notamment pu être calculée. Elle est comprise entre 5,19 et 6,27 suivant la composition, ce qui est en accord avec l'expérience où la coordinence du lanthane est estimée à six. Il a également été possible de déterminer la distance La-O qui est comprise entre 2,47 Å et 2,57 Å. Elles sont proches de celles mesurées expérimentalement pour des systèmes $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{La}_2\text{O}_7$ où la coordinence du lanthane est aussi de six.

Une étude a été menée sur la coordinence du bore puisque l'expérience montre que l'ajout de lanthane dans les systèmes SBN entraîne une baisse de la coordinence du bore. Les systèmes SBN_La équilibrés à température ambiante ne présentent aucun changement de la coordinence du bore par rapport à leurs homologues sans lanthane. On peut voir une baisse du nombre de B^{IV} dans SBN_La60-16 mais qui est due à une différence des rapports R et K avec SBN60-16. On voit donc ici que le champ de force n'est pas en mesure d'adapter la coordinence du bore. De la même manière que nous avons vu dans le chapitre 4 pour SBN47-37, le potentiel proposé favorise trop la structure tétraédrique du bore. C'est un atout pour les systèmes SBN avec un faible ratio R mais cela ne permet pas de reproduire correctement la structure du bore pour des R plus élevés ou lors de l'ajout de lanthane.

Enfin une étude de la densité a été réalisée et présente un écart avec l'expérience semblable à celui observé pour les systèmes sans lanthane. On peut également l'expliquer par une distance Si-O légèrement trop élevée.

À la fin de ce chapitre plusieurs questions critiques peuvent se poser. Est-il est réellement possible de développer un potentiel d'interaction adapté à toutes les compositions SBN et SBN_La ? La structure autour du bore et les mécanismes sous-jacents pouvant être différents d'une composition à une autre, est-il possible de n'utiliser qu'un seul potentiel pour représenter les verres de borosilicates d'alcalins sur une large gamme de compositions ? En effet, nous avons vu dans ce chapitre et dans le chapitre 4 que le champ de force développé favorise la création

de B^{IV} . C'est un bon atout pour les systèmes SBN avec un rapport $R < 0,5+K/4$ où les ions sodium compensent une grande partie des B^{IV} . Par contre, pour les systèmes SBN_La et SBN avec un R plus élevé ce potentiel n'est pas très bon pour reproduire la coordinence du bore. Pour les systèmes SBN sans lanthane, il pourrait être intéressant de développer un champ de force qui corresponde mieux aux compositions avec un ratio R élevé. Pour les compositions SBN_La, nous pourrions imaginer de refaire des ajustements de potentiel. Plusieurs possibilités existent. Une première serait de conserver les termes du potentiel SBN et de n'ajuster que les termes du lanthane. Enfin, une seconde possibilité serait d'ajuster la totalité des termes du champ de force pour $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-La}_2\text{O}_3$ et par la suite en extraire le potentiel SBN.

Propriétés dynamiques des systèmes $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-La}_2\text{O}_3$

Sommaire

10.1 Viscosité	130
10.2 Diffusion dans les systèmes $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-La}_2\text{O}_3$	132
10.3 Conductivité électrique	134
10.4 Conclusion	137

Nous avons déjà évoqué dans les chapitres 6 et 8 l'importance de l'étude des propriétés telles que la viscosité et la conductivité électrique dans le processus de vitrification des déchets nucléaires. Dans ce chapitre nous présentons une analyse de l'impact du lanthane sur ces deux propriétés à partir de simulations atomistiques. Les méthodes de calcul pour l'obtention des résultats sont les mêmes que celles présentées dans la partie III.

10.1 | Viscosité

Avant de détailler les différents résultats, nous présentons les systèmes SBN_La utilisés ainsi que les simulations réalisées pour l'étude des propriétés dynamiques. Le tableau 10.1 donne les compositions simulées dans ce chapitre. Ce sont les mêmes que celles introduites dans la partie III auxquelles ont été ajoutées 3 %mol de La_2O_3 . La nomenclature est également conservée avec pour seule différence "SBN" qui devient "SBN_La".

Pour l'étude des propriétés dynamiques des simulations dans l'ensemble NVT ont été réalisées à trois températures : 1500 K, 1750 K et 2000 K. Nous aurions souhaité pouvoir effectuer des trajectoires à plus haute température mais l'instabilité du calcul des dipôles nous en a empêché. Comme pour les systèmes SBN, le durée de simulation dépend du système et de sa viscosité. Les trajectoires étant découpées par étapes de 1 ns, elle ne sont pas poursuivies lorsque le calcul de cette dernière propriété a convergé.

%mol	%SiO ₂	%B ₂ O ₃	%Na ₂ O	%La ₂ O ₃	R	K
SBN_La60-16-1	57,7	27,3	11,9	3,1	0,43	2,11
SBN_La70-14-1	66,0	17,5	13,6	2,9	0,78	3,78
SBN_La52-27-1	49,5	23,3	24,2	3,0	1,04	2,13
SBN_La47-35-1	42,7	19,9	34,5	2,9	1,73	2,15

TABLE 10.1 – Compositions des systèmes $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-La}_2\text{O}_3$ étudiés pour l'analyse des propriétés dynamiques, données en pourcentage molaire.

Avant de s'intéresser aux résultats de simulation, on peut observer expérimentalement le comportement de la viscosité en fonction de la température lorsque du lanthane est ajouté aux systèmes SBN. Les mesures expérimentales de la viscosité des compositions SBN_La et SBN70-14-1 ont été réalisées par le laboratoire Spevetro. La figure 10.1 compare les données de viscosité des systèmes avec et sans lanthane. Il apparaît que l'incorporation de La_2O_3 entraîne une diminution de la viscosité de SBN60-16-1 et SBN70-14-1 sur toute la gamme de température étudiée. Ce phénomène semble différent pour SBN52-27-1 et SBN47-35-1. On voit tout d'abord

que les courbes de viscosité de ces systèmes avec et sans lanthane se croisent, indiquant qu'à plus basse température les SBN_La sont plus visqueux que leur homologue SBN et inversement à plus haute température. Cela peut provenir d'une légère différence de compositions entre les systèmes avec et sans lanthane.

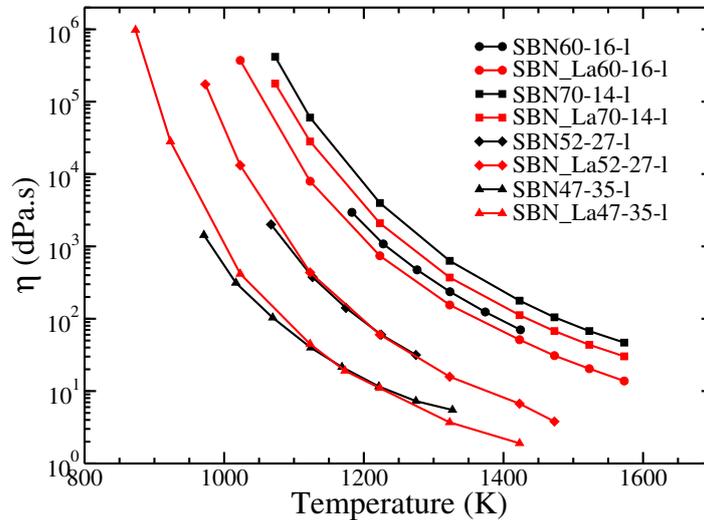


FIGURE 10.1 – Comparaison de l'évolution de la viscosité mesurée expérimentalement en fonction de la température dans les systèmes avec et sans lanthane (respectivement en rouge et noir). Les données des compositions SBN sont prises dans la littérature [11] excepté pour SBN70-14 dont les mesures ont été réalisées par le laboratoire Spevetro, de même pour les systèmes SBN_La.

Les viscosités des systèmes SBN_La ont ensuite été calculées à partir de l'équation 6.2 vue précédemment, pour les différentes températures étudiées. Elles sont présentées dans la figure 10.2 où elles sont comparées à la fois aux données expérimentales mais également aux valeurs de viscosité simulée de leurs homologues sans lanthane. Les résultats obtenus pour les compositions SBN_La simulées sont encore peu nombreux dû à la durée importante des trajectoires nécessaires pour le calcul de la viscosité. Il semble que les données extraites des simulations soient décalées en température par rapport à l'expérience. Comme pour les systèmes SBN cela est dû aux vitesses de trempe élevées qui entraînent des T_g supérieures à celles observées expérimentalement. Il serait intéressant de pouvoir réaliser des simulations à plus haute température pour voir si la viscosité du liquide (loin de la T_g) est en bon accord avec l'expérience.

En comparant les résultats de simulation obtenus pour les systèmes avec et sans lanthane il semblerait que l'ajout de La_2O_3 diminue la viscosité de SBN60-16-1 et de SBN52-27-1. Sur la seule base des simulations, le fait que le champ de force reproduise cette diminution avec l'ajout de lanthane sans reproduire la baisse de la coordinence du bore laisse penser que les La sont les seuls responsables de la baisse de la viscosité. Toutefois, dans la réalité le passage des unités

BO_4 vers BO_3 pourrait amplifier la baisse. Il serait donc un peu hâtif d'énoncer des conclusions à partir de si peu de données. Il apparaît nécessaire, pour une meilleure compréhension de la viscosité et de l'impact du lanthane sur cette propriété de poursuivre les calculs. Il pourrait être bon d'ajouter quelques températures supplémentaires et notamment supérieures à 2000 K pour les compositions avec lanthane.

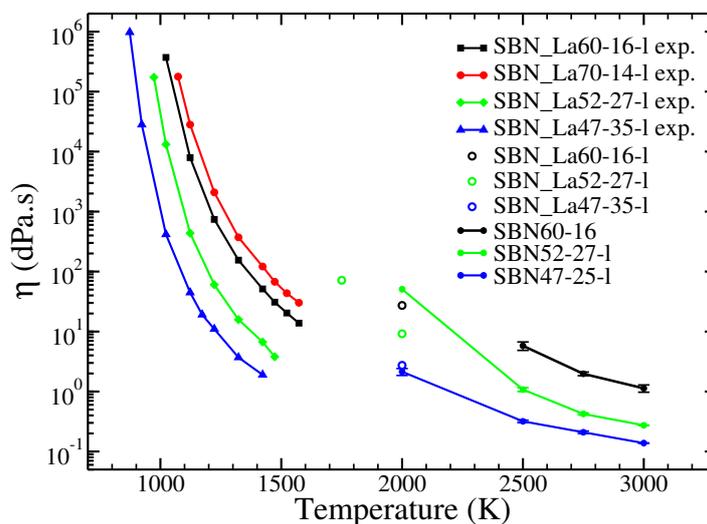


FIGURE 10.2 – Comparaison des viscosités calculées à partir des simulations des systèmes SBN_La (cercles) avec les données expérimentales (plus basses températures) mais également avec les résultats qui avaient été obtenus après simulation des systèmes SBN (plus haute température).

10.2 | Diffusion dans les systèmes $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-La}_2\text{O}_3$

Comme pour les systèmes SBN, nous nous intéressons à l'étude de la diffusion au sein de leurs homologues avec lanthane avant d'aborder la conductivité électrique. Le calcul des déplacements carrés moyens des différents éléments des systèmes $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-La}_2\text{O}_3$ a été réalisé pour les trois températures étudiées (1500 K, 1750 K et 2000 K) (lorsque la durée de la trajectoire le permet). Les MSD des cinq types d'atome sont tracés, pour le système SBN_La52-27-1 à 2000 K, dans la figure 10.3. On peut voir que les ions sodium sont les plus mobiles comme nous l'avions vu pour les compositions SBN. Les atomes de lanthane semblent avoir une mobilité légèrement supérieure à celle des atomes de bore.

Les MSD des ions sodium dans les quatre systèmes SBN_La ont ensuite été comparés (cf. figure 10.4). On remarque, comme pour les compositions sans lanthane, que les ions sodium sont plus mobiles lorsque la teneur en Na augmente.

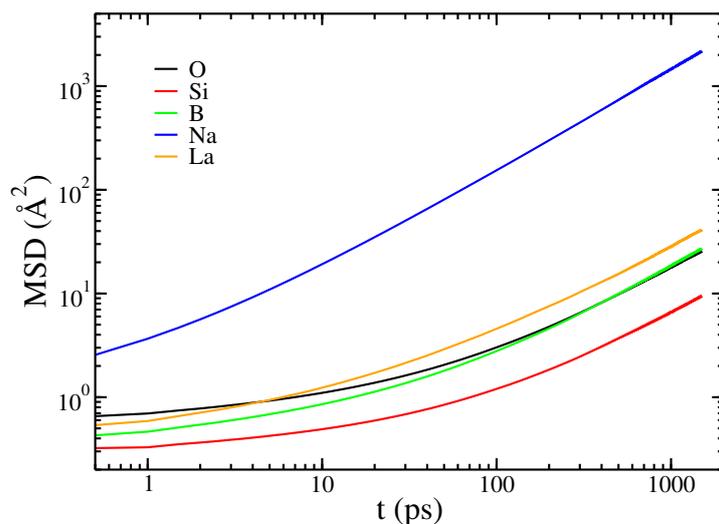


FIGURE 10.3 – Déplacements carrés moyens des différents éléments présents dans le système SBN_La52-27-1 à 2000 K.

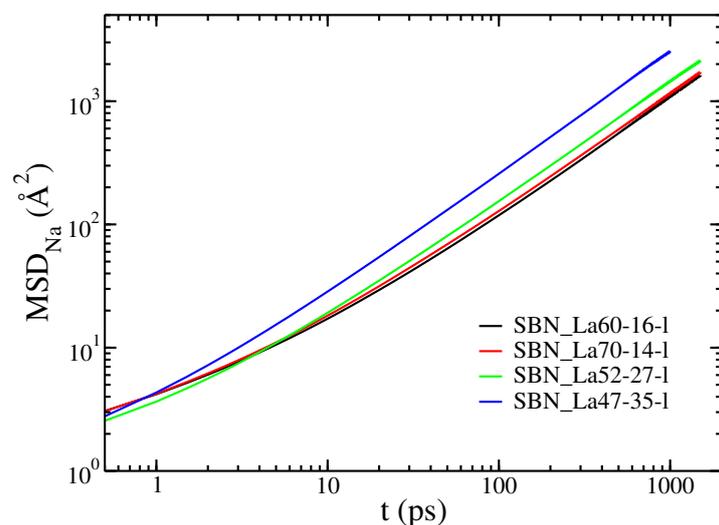


FIGURE 10.4 – Déplacements carrés moyens des ions sodium dans les systèmes SBN_La à 2000 K.

Les coefficients d'auto-diffusion ont alors pu être calculés à partir des MSD en utilisant la formule 7.2. Le tableau 10.2 regroupe les coefficients d'auto-diffusion des ions sodium dans les systèmes avec et sans lanthane simulés à 2000 K. Il semblerait que ces ions alcalins soient légèrement moins mobiles dans les compositions SBN_La lorsque la teneur en sodium augmente. Une explication possible, qu'il conviendrait de vérifier, serait de dire que la différence de la quantité d'ions modificateurs est plus importante entre les compositions avec et sans lanthane dans les systèmes à forte teneur en sodium. En effet, une très grande majorité des ions sodium sont compensateurs de charge dans les systèmes à R faible. L'ajout de lanthane ne fait que déplacer ces ions compensateurs vers ces cations. La quantité de modificateurs n'est que très peu

ou pas changée. À l'inverse, dans les systèmes à R élevé, une grande quantité d'ions modificateurs est disponible en l'absence de lanthane et pourra donc changer de comportement lorsque La est ajouté. Cette explication tendrait donc à dire que les ions modificateurs sont plus mobiles que les compensateurs ce qui a notamment été proposé par A. Grandjean dans les verres SBN [88]. On pourrait alors hiérarchiser la mobilité des ions sodium où le classement du plus au moins mobile serait : Na modificateur, Na proche d'un La, Na compensateur d'un bore.

D_{Na} ($10^{-5}\text{cm}^2/\text{s}$)	SBN	SBN_La
SBN60-16-1	$1,73 \pm 0,28$	1,79
SBN70-14-1	$1,82 \pm 0,14$	1,87
SBN52-27-1	$2,55 \pm 0,07$	2,34
SBN47-35-1	$4,80 \pm 0,05$	4,22

TABLE 10.2 – Coefficients d'auto-diffusion du sodium dans les systèmes SBN et SBN_La simulés à 2000 K.

10.3 | Conductivité électrique

La conductivité électrique dans les systèmes SBN_La a également été mesurée expérimentalement. La figure 10.5 présente ces résultats auxquels sont comparés les conductivités électriques expérimentales des compositions sans lanthane. Contrairement à la viscosité, on ne remarque pas de net changement entre les deux types de système. Il semblerait tout de même que l'ajout de lanthane abaisse légèrement la conductivité électrique notamment pour SBN70-14-1.

Les trajectoires réalisées à haute température sur les quatre systèmes SBN_La ont permis de calculer leur conductivité électrique à partir de l'équation 8.2. Les résultats sont représentés par les cercles dans la figure 10.6. Y sont également tracées les données expérimentales et les résultats obtenus par simulation des systèmes SBN pour confronter nos calculs à l'expérience et observer l'impact du lanthane sur les compositions simulées. On peut voir dans un premier temps que les conductivités électriques des systèmes SBN_La simulés semblent plus faibles que les valeurs expérimentales. Cela peut également être dû à un décalage en température causé par la trempe rapide de nos systèmes. Phénomène que nous avons déjà remarqué pour la viscosité et les résultats des propriétés des verres SBN. Si on compare maintenant les conductivités électriques des systèmes simulés avec et sans lanthane, on peut faire le même constat que sur les données expérimentales de la figure 10.5. En effet, il y a très peu de différence entre les deux types de systèmes. On le remarque particulièrement à 2000 K. On peut tout de même noter une

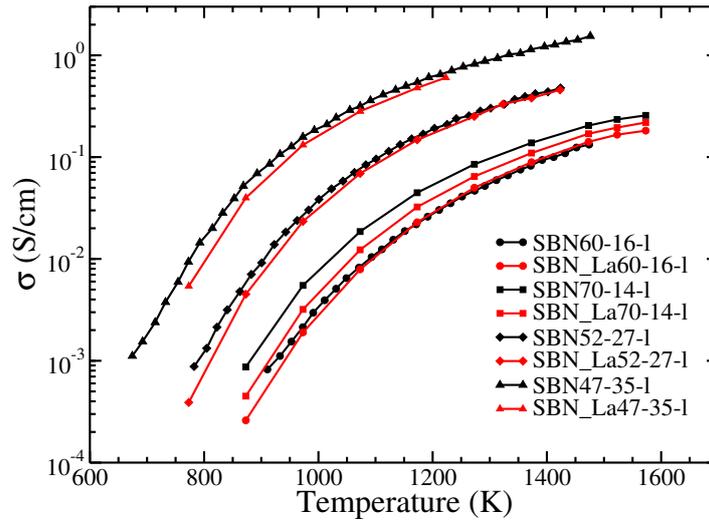


FIGURE 10.5 – Comparaison de l'évolution de la conductivité électrique mesurée expérimentalement en fonction de la température dans les systèmes avec et sans lanthane. Les données des compositions SBN sont prises dans la littérature [11] excepté pour SBN70-14 dont les mesures ont été réalisées par le laboratoire Spevetro, de même pour les systèmes SBN_La.

légère diminution de la conductivité électrique des compositions SBN_La lorsque la teneur en sodium augmente. Nous avons notamment remarqué le même phénomène pour les coefficients d'auto-diffusion des ions sodium dans la section précédente. Encore une fois il serait intéressant de réaliser des simulations à plus haute température pour voir si cette observation se vérifie sur une plus grande gamme de température ou si elle évolue.

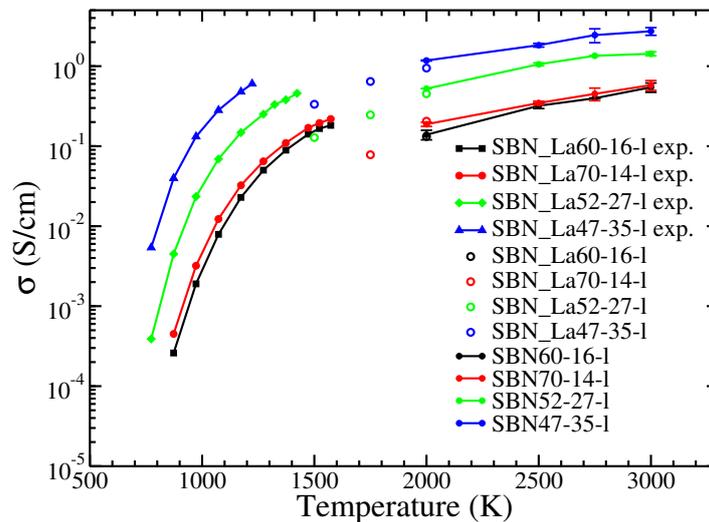


FIGURE 10.6 – Conductivités électriques des systèmes avec lanthane simulés (cercles) comparées aux données expérimentales (symboles aux plus basses températures). Les résultats obtenus par simulation pour les systèmes sans lanthane sont également tracés pour analyser l'impact du lanthane sur cette propriété.

Les résultats obtenus pour les systèmes SBN et SBN_La ne montrant pas de différence majeure, il peut être intéressant d'observer si la conductivité électrique est sujette à des phénomènes collectifs comme nous l'avons fait dans la section 8.2 pour les systèmes SBN. Nous avons vu que si le ratio $\sigma/\sigma^{\text{NE}} > 1$ cela signifie que des phénomènes coopératifs interviennent et influencent la conductivité électrique. Pour rappel, σ et σ^{NE} correspondent respectivement à la conductivité électrique tenant compte des effets collectifs et à la conductivité électrique de Nernst-Einstein pour laquelle le mouvement de chaque ion est considéré comme étant décorrélé des autres. Le tableau 10.3 donne les valeurs de $\sigma/\sigma^{\text{NE}}$ pour les quatre systèmes SBN_La à différentes températures. On observe donc que des phénomènes coopératifs sont présents et augmentent lorsque la température diminue. Lors que l'on compare les résultats à 2000 K avec les valeurs obtenues pour les systèmes sans lanthane à la même température, il semble que l'ajout de lanthane diminue les phénomènes de coopérativité.

$\sigma/\sigma^{\text{NE}}$	1500 K	1750 K	2000 K	SBN 2000 K
SBN_La60-16-1	-	-	1,06	1,44
SBN_La70-14-1	-	1,60	1,55	1,59
SBN_La52-27-1	1,87	1,72	1,44	1,72
SBN_La47-35-1	1,94	1,56	1,03	1,26

TABLE 10.3 – $\sigma/\sigma^{\text{NE}}$ pour les systèmes SBN_La à différentes températures. Les "-" signifient que la conductivité électrique n'a pas encore pu être calculée. Les valeurs obtenues pour les systèmes sans lanthane à 2000 K sont reportés dans la colonne de droite pour comparaison.

Pour clore l'étude de la conductivité électrique, nous nous sommes intéressés à l'étude des canaux de diffusion comme nous l'avons fait pour les systèmes SBN. Nous avons vu dans le chapitre 8 que lorsque la température diminue, il se forme des poches de diffusion dans lesquelles les ions sodium se déplacent. La méthode détaillée dans la section 8.3 a été réutilisée à l'identique en reprenant les mêmes conditions. On peut alors tracer les distributions du nombre de cellules N_{cellules} traversées par N_{Na} atomes de sodium pendant 2 ns. La figure 10.7 représente ces distributions pour les 4 systèmes à différentes températures. Comme pour les systèmes SBN, on observe que le nombre de cellules visitées diminue avec la température mais que ces cellules sont alors traversées par un plus grand nombre d'ions sodium. Nous avons comparé les distributions à 2000 K avec celles obtenues pour les systèmes SBN. Elles sont tracées dans la figure 10.8. On remarque que pour une température identique et des conductivités électriques très proches, les mécanismes de diffusion des ions sodium ne semblent pas être les mêmes dans les systèmes avec et sans lanthane. La figure 10.9 donne une visualisation des zones traversées par les ions sodium

dans les systèmes SBN_La (colonne de gauche) et SBN (colonne de droite) au cours d'une trajectoire de 2 ns. Bien que la température et la conductivité électrique soient identiques pour les deux types de systèmes, les poches de diffusion privilégiées dans les compositions SBN ne sont pas observées dans SBN_La. Les systèmes avec La étant plus dépolymérisés, les ions sodium explorent des zones réparties de façon plus homogène. On remarque également que le système SBN47-35-1 garde sa particularité (cf. figure 10.7) que nous avons observé dans le chapitre 8 et cela même avec l'ajout de lanthane et de la légère diminution de sa conductivité électrique du système qui en découle.

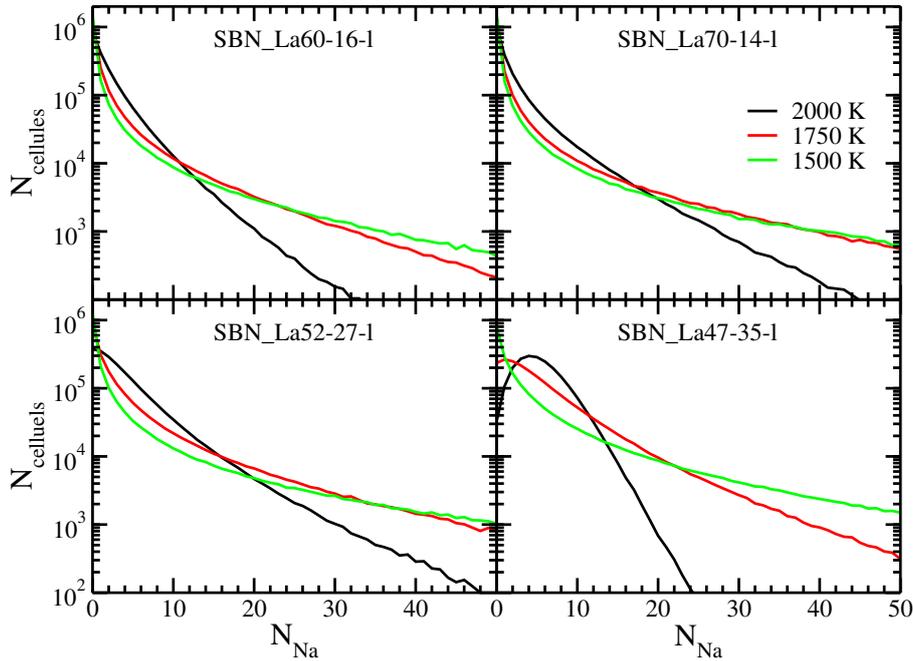


FIGURE 10.7 – Distribution du nombre de cellules élémentaires traversées par N_{Na} atomes de sodium au cours d'une trajectoire de 2 ns, à différentes températures.

10.4 | Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons réalisé l'étude de différentes propriétés dynamiques dans le but d'analyser l'impact de l'ajout de lanthane dans les systèmes SBN.

Tout d'abord, il semble que l'ajout de La tend à diminuer la viscosité des matrices SBN. Cette observation nécessite cependant de poursuivre les trajectoires pour pouvoir être plus conclusif au niveau de la simulation. Une étude de la diffusion des ions sodium au sein des systèmes SBN_La montre qu'ils sont toujours les ions les plus mobiles. Cependant, il semblerait, après le calcul des coefficients d'auto-diffusion, que leur mobilité soit légèrement ralentie avec l'ajout de

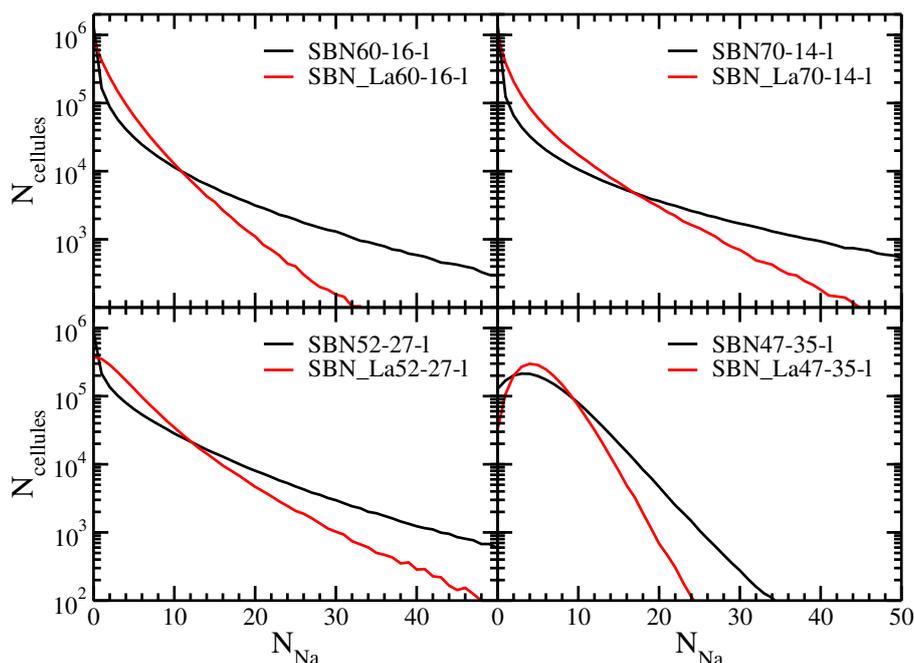


FIGURE 10.8 – Comparaison des distributions de nombre de cellules traversées par N_{Na} à 2000K dans les systèmes avec et sans lanthane (respectivement les courbes rouges et noires).

lanthane lorsque la teneur en sodium devient plus importante. On peut l'expliquer par le fait que le nombre de modificateurs varie très peu entre les systèmes avec et sans lanthane lorsque R est faible, ce qui n'est pas le cas pour des compositions à R plus élevé. Cette remarque peut donc laisser penser que les ions modificateurs sont plus mobiles que les compensateurs de charge. Enfin, une étude sur la conductivité électrique a montré que le lanthane ne semble pas avoir beaucoup d'impact sur cette propriété. Il semblerait néanmoins que comme pour les coefficients d'auto-diffusion des ions sodium, la conductivité électrique diminue progressivement par rapport aux systèmes SBN lorsque la teneur en sodium augmente. Il a également été remarqué que des effets coopératifs des ions influençant cette propriété sont présents, ce qui avait déjà été remarqué pour les compositions sans lanthane. Pour terminer, nous avons cherché à observer si les poches de diffusion des ions sodium, observées à 2000 K pour SBN, sont toujours présentes après l'ajout de lanthane. Il semblerait que ça ne soit pas le cas et ce même à température et conductivité électrique identiques. Il apparaît donc que les mécanismes de diffusion des ions sodium sont différents dans les systèmes SBN_La.

Il est important de préciser que les études menées dans ce chapitre nécessitent d'être poursuivies et les trajectoires prolongées pour valider ces conclusions. Il apparaît également que l'instabilité du calcul des dipôles gêne l'obtention de donner à plus haute température qui permettrait d'avoir une meilleure vision de l'évolution des propriétés dynamiques. En parallèle

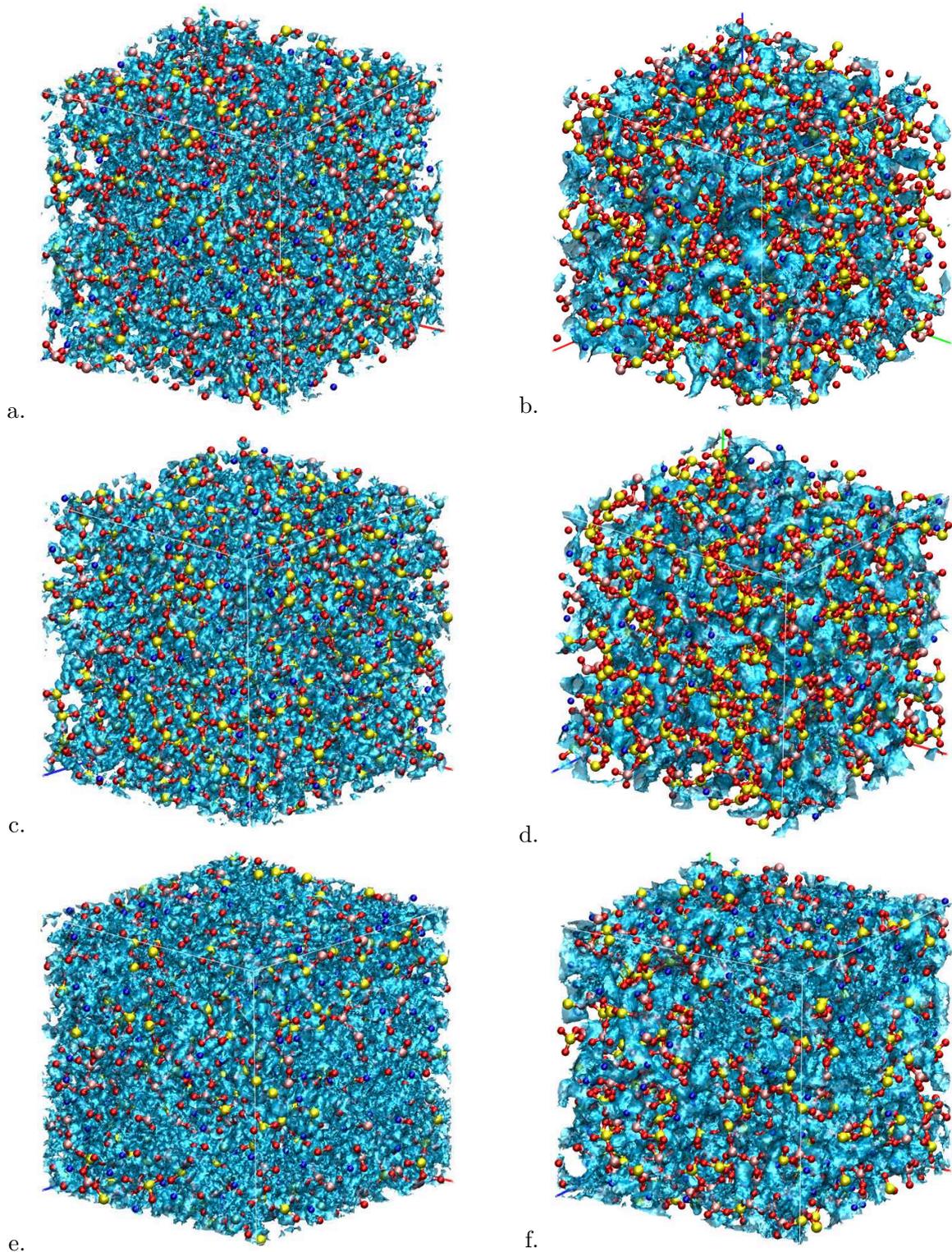


FIGURE 10.9 – Visualisation des systèmes SBN avec et sans lanthane à 2000 K. L'ordre est le suivant : SBN_La60-16-l (a) et SBN60-16-l (b), SBN_La70-14-l (c) et SBN70-14-l (d), SBN_La52-27-l (e) et SBN52-27-l (d). Les atomes d'oxygène, de silicium, de bore et de sodium sont respectivement représentés en rouge, jaune, rose et bleu. Les isosurfaces bleu clair localisent les zones traversées par au moins cinq Na au cours d'une trajectoire de 2 ns.

de la résolution de ce problème il serait intéressant de réaliser des simulations sans tenir compte des termes de polarisation du lanthane. En effet, nous avons vu dans les chapitres traitant des systèmes SBN que le calcul des dipôles se fait beaucoup mieux à haute température. Il conviendrait bien sûr de vérifier si cette modification n'impacte pas trop les résultats.

Il faut également rappeler que le potentiel utilisé ne retranscrit pas bien la coordinence du bore en favorisant les unités BO_4 . De plus, ces B^{IV} ont tendance à se placer près des atomes de lanthane et peuvent former des oxygènes liés à deux formateurs et un lanthane. Cela peut impacter la mobilité des ions sodiums et donc la conductivité.

Conclusions et Perspectives

Le premier objectif de ces travaux était de développer un champ de force polarisable pour réaliser des simulations par dynamique moléculaire des systèmes $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{-O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ (SBN) et $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{-O}_3\text{-Na}_2\text{O-La}_2\text{O}_3$ (SBN_La). Cinq potentiels ont tout d'abord été ajustés pour les verres SBN. Ils se différencient par le nombre et le type de configurations de référence prises en compte (configurations obtenues par DFT) et par les paramètres du terme de dispersion utilisés (non ajustés au cours du développement du potentiel). Seul le champ de force reproduisant au mieux la coordinence particulière du bore et la densité des systèmes SBN à température ambiante a été conservé pour la suite des travaux présentés. Les potentiels polarisables ayant l'avantage d'être transférables, les paramètres obtenus pour les systèmes SBN ont été conservés pour le champ de forces des verres SBN_La. Il a toutefois été nécessaire d'ajouter les termes faisant intervenir le lanthane. Ces derniers ont été pris dans la littérature.

Le second objectif de cette thèse était l'étude des propriétés structurales et dynamiques des systèmes SBN et SBN_La, permettant ainsi de mieux appréhender l'impact du sodium et du lanthane (et dans une vision plus large, des lanthanides) sur ces propriétés.

L'étude des verres SBN a été menée à partir de cinq compositions différentes. Dans un premier temps la structure du verre a été sondée à partir des facteurs de structures neutroniques et des fonctions de distribution de paire. Cela a notamment permis de confirmer la capacité du champ de force à correctement reproduire les distances de premiers voisins, les angles des structures locales mais aussi la structure à moyenne et longue distance. Le double pic du $S(q)$ aux faibles q des systèmes SBN47-35 et SBN58-29 a notamment été reproduit. Nous avons montré que sa présence est liée à la teneur en sodium. Une étude approfondie de la coordinence du bore a été réalisée. Cette propriété est particulière dans les systèmes SBN puisque les atomes se répartissent en coordinence trois (B^{III}) ou quatre (B^{IV}), le ratio $[\text{B}^{\text{III}}]/[\text{B}^{\text{IV}}]$ variant en fonction de la composition. On observe une augmentation du nombre de B^{IV} lorsque la quantité de sodium augmente, ces derniers jouant alors le rôle de compensateur de charge pour les tétraèdres boratés BO_4 . Lorsque la teneur en alcalin continue d'augmenter, la quantité de B^{IV} atteint un

plateau, les atomes de sodium en excès ne compense pas les atomes de bore en coordinence quatre mais créent des oxygènes non-pontants (NBO) et sont alors définis comme modificateurs de réseau. Ces deux étapes décrivant de façon simplifiée une partie du modèle de Dell et Bray sont correctement reproduites par nos simulations. Enfin si la quantité de sodium est plus élevée, les Na vont avoir tendance à créer davantage de NBOs et faire baisser le nombre de B^{IV} au profit des B^{III} . Cette particularité des verres SBN à forte teneur en sodium ne semble pas très bien reproduite par le champ de force, celui-ci ayant tendance à favoriser la structure BO_4 . Une étude de la coordinence du bore a également été réalisée au cours de la trempe pour observer la spéciation du bore. En effet, on remarque que lorsque la température augmente le nombre de B^{IV} diminue au profit des B^{III} . Une partie des Na compensateurs de charge à température ambiante devient modificateur de réseau transformant les unités BO_4 qu'ils compensaient, en $BO_3 + NBO$. Il a ensuite été mis en évidence que la distance Na-O est plus grande pour les compensateurs que pour les modificateurs. Il a également été remarqué que les NBO sont majoritairement situés près d'atomes Si et de B^{III} .

Une étude de la densité a été réalisée à température ambiante et au cours de la trempe. Il a été vu que les résultats à 300 K sous-estiment faiblement les données expérimentales. On peut l'expliquer par une distance Si-O simulée légèrement plus élevée que celle donnée par l'expérience. L'analyse de l'évolution de la densité en fonction de la température nous a mené à déterminer la part du gonflement due aux changements structuraux intervenant pendant les trempes. Il semble que la teneur en NBO soit la principale responsable du gonflement structural lorsque la température augmente. Cependant l'agitation thermique reste tout de même la cause majeure de l'augmentation de la densité.

Les systèmes SBN ont ensuite été étudiés dans le liquide pour l'analyse des propriétés dynamiques. La viscosité et la conductivité électrique des bains de verre fondu doivent être maîtrisées lors de l'élaboration des colis. Les résultats de viscosité obtenus à partir des simulations montrent un bon accord qualitatif avec l'expérience. L'influence de la composition sur la viscosité a notamment été mise en évidence. Plus la teneur en sodium est importante et plus la viscosité est abaissée. La quantité de NBO semble également jouer un rôle important. Les oxygènes non-pontants dépolymérisent le système et ont donc tendance à abaisser la viscosité. Les ions sodium sont également importants pour la conductivité électrique. Une teneur élevée en alcalin aura tendance à augmenter la valeur de cette propriété. Il a plus particulièrement été remarqué que l'augmentation du nombre de Na modificateur accroît la conductivité électrique. En revanche, aucune corrélation notable n'a été mise en évidence entre la teneur en Na com-

pensateur et cette propriété. Enfin pour clore l'étude sur cette propriété, nous avons observé que lorsque la température diminue et que la mobilité des ions sodium est ralentie, des zones de diffusion semblent être privilégiées. Ces ions sont alors localisés dans des poches liées entre elles.

Notre travail s'est ensuite dirigé vers l'étude des systèmes $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{-O}_3\text{-Na}_2\text{O-La}_2\text{O}_3$. L'objectif était d'analyser l'impact du lanthane (simulant des produits de fission) sur les propriétés des verres SBN. Pour cela, 3% mol. de La_2O_3 a été ajouté aux compositions SBN précédemment étudiées. Les simulations ont été réalisées à partir d'un potentiel constitué des paramètres du champ de force SBN développé dans la première partie de la thèse et des termes tenant compte du lanthane. Ces derniers paramètres n'ont pas été ajustés au cours de ces travaux mais pris dans la littérature.

Une étude de la structure des verres SBN_La a été réalisée. Des simulations de trempe thermique ont permis d'obtenir des systèmes vitreux à température ambiante. Des trajectoires à 300 K ont ensuite été utilisées pour analyser les propriétés structurales des verres SBN_La. Les facteurs de structure neutronique ont été calculés à partir de ces simulations et montrent un bon accord avec l'expérience. L'étude des fonctions de distribution de paires a permis de sonder les structures locales et notamment l'environnement du lanthane. Sa coordinence a été calculée autour de six et la distance La-O a été estimée à environ 2,5 Å (ces valeurs variant légèrement suivant les compositions) ce qui est en bon accord avec l'expérience. Les six oxygènes entourant un atome de lanthane font apparaître un défaut de charge qui est compensé par les ions sodium. On compte environ trois Na compensateurs autour de chaque lanthane dans les systèmes simulés ce qui est le cas expérimentalement. Il a également été montré expérimentalement que la coordinence du bore est influencée par la présence de lanthane. La quantité de B^{IV} diminue au profit des B^{III} dans les systèmes SBN_La en comparaison avec leurs homologues sans lanthane. Une partie des ions sodium va compenser la charge des La à la place des B^{IV} ce qui va favoriser les unités BO_3 . Ce phénomène n'est pas reproduit numériquement. La quantité de B^{IV} est identique dans les systèmes avec ou sans lanthane. Le champ de force utilisé semble trop favoriser la structure tétraédrique du bore et ne permet pas aux unités BO_3 de se former facilement. Cette anomalie avait déjà été observée dans le cas du système SBN47-35 où la teneur importante en sodium impliquait l'apparition de B^{III} à la place des B^{IV} . Nous avons remarqué que le potentiel favorisait trop les unités BO_4 . Des atomes de bore ont été détectés dans l'environnement des atomes de lanthane. Les oxygènes entourant les terres rares sont liés à deux formateurs de réseau et un lanthane. Cela justifie la forte teneur en B^{IV} . Enfin, il a été vu que les densités

simulées sont légèrement inférieures aux données expérimentales (environ 5%) comme pour les systèmes SBN. On peut le justifier par une distance Si-O un peu trop grande (1,63 Å en simulation contre 1,61 Å expérimentalement).

Les propriétés dynamiques de systèmes SBN_La ont également été étudiées pour analyser l'impact du lanthane sur celles-ci. Il a été observé expérimentalement que les compositions SBN_La ont une viscosité plus faible que leurs homologues sans lanthane. Ce phénomène semble être reproduit par la simulation mais nécessite de poursuivre les calculs.

Une étude de la diffusion des ions sodium a montré qu'à la fois la présence du lanthane et la teneur globale en alcalins jouent sur leur mobilité. En effet, les Na des systèmes SBN_La ayant un rapport R faible sont plus mobiles que dans leur composition sans lanthane. L'inverse est remarqué pour les SBN_La avec un rapport R élevé. On peut donc penser que les ions modificateurs sont plus mobiles que les Na proches des lanthanés qui eux-mêmes sont plus mobiles que les compensateurs de charge.

Une dernière étude a été menée sur la conductivité électrique. Expérimentalement, il a été vu que le lanthane n'a qu'un léger impact sur cette propriété et tend à la diminuer. Cette baisse par rapport aux systèmes sans lanthane a également été remarquée avec les résultats de simulation ce qui est cohérent avec les observations faites sur les coefficients d'auto-diffusion des ions sodium. Comme pour les systèmes sans lanthane, des effets coopératifs interviennent dans le déplacement des ions et influencent directement la conductivité électrique. Pour terminer, nous avons analysé la présence de poches de diffusion pour les ions sodium comme nous l'avons vu pour les systèmes SBN. Dans les compositions contenant du lanthane, ces zones privilégiées par les Na ne sont pas présentes à 2000K même si elles sont visibles dans les systèmes SBN et que les conductivités électriques sont similaires. Les mécanismes de diffusion des ions sodium semblent donc perturbés par la présence du lanthane.

Ces résultats sur les propriétés dynamiques nécessitent d'être approfondis. Les trajectoires doivent être poursuivies pour pouvoir élargir les conclusions. Il serait également intéressant de réaliser des trajectoires à plus haute température notamment pour faciliter la comparaison des résultats sur les compositions avec et sans lanthane. Au cours de ces travaux, il n'a pas été possible d'atteindre des températures au-delà de 2000 K pour les systèmes SBN_La. Une instabilité dans le calcul des dipôles empêche les simulations d'aboutir correctement. Il faut également tenir compte dans l'interprétation de ces résultats des difficultés que le champ de force a, pour correctement reproduire la coordinence du bore. L'impact sur la structure et le rapprochement des atomes de bore avec les La peuvent avoir une conséquence sur les résultats

de viscosité et de conductivité électrique.

Pour la première fois, un potentiel polarisable a été ajusté pour reproduire des verres SBN et SBN_La dans les états solide et liquide. Cependant, quelques difficultés sont apparues : les entités BO_4 sont trop favorisées ce qui empêche de reproduire correctement les structures pour les rapports $[\text{Na}_2\text{O}]/[\text{B}_2\text{O}_3]$ élevés et impacte les propriétés des verres avec lanthane.

Plusieurs solutions peuvent être envisagées :

- Ajustement du champ de force sur une base plus large de compositions de référence.
- Il est peut-être impossible d'obtenir un potentiel performant dans une large gamme de composition, ce qui obligerait à partitionner celle-ci en sous-domaines avec un potentiel spécifique pour chacun.

Cette étude s'est heurtée à un problème de stabilité dans le calcul des dipôles à haute température, notamment pour les systèmes SBN_La, ce qui a rendu difficile les études dans l'état liquide. Il faudra trouver l'origine de ce problème pour pouvoir étudier plus complètement les verres avec lanthanide à haute température.

Potentiers polarisables pour les systèmes SBN

Dans cette annexe nous présentons le détail des paramètres de champs de force développés pour les systèmes SBN. Les interactions ne figurant pas dans les tableaux ont été choisies pour être purement coulombiennes.

	Paramètres	O ²⁻ -O ²⁻	Si ⁴⁺ -O ²⁻	B ³⁺ -O ²⁻	Na ⁺ -O ²⁻	
répulsion	A^{ij}	201,29	55,994	32,983	193,13	
	α^{ij}	2,2104	1,7671	1,8863	2,2192	
dispersion	C_6	25,40	2,000	-	2,000	
	C_8	491,6	25,000	-	25,000	
	b_6^{ij}	1,00	1,50	-	2,20	
	b_8^{ij}	1,00	1,50	-	2,20	
	Paramètres	O ²⁻ -O ²⁻	Si ⁴⁺ -O ²⁻	B ³⁺ -O ²⁻	Na ⁺ -O ²⁻	O ²⁻ -Na ⁺
polarisation	b^{ij}	2,9471	1,9628	2,1213	2,0056	2,0056
	c^{ij}	3,9872	1,4588	1,2476	2,8773	-0.3591

TABLE A.1 – Potentiel_1

	Paramètres	O ²⁻ -O ²⁻	Si ⁴⁺ -O ²⁻	B ³⁺ -O ²⁻	Na ⁺ -O ²⁻	
répulsion	A^{ij}	201,66	49,811	31,209	201,08	
	α^{ij}	2,2121	1,7188	1,8466	2,2190	
dispersion	C_6	25,40	2,000	-	2,000	
	C_8	491,6	25,000	-	25,000	
	b_6^{ij}	1,00	1,50	-	2,20	
	b_8^{ij}	1,00	1,50	-	2,20	
	Paramètres	O ²⁻ -O ²⁻	Si ⁴⁺ -O ²⁻	B ³⁺ -O ²⁻	Na ⁺ -O ²⁻	O ²⁻ -Na ⁺
polarisation	b^{ij}	2,8975	1,9515	2,0564	2,1371	2,1371
	c^{ij}	3,3595	1,4492	1,2172	3,3340	2,8571

TABLE A.2 – Potentiel_2

	Paramètres	O ²⁻ -O ²⁻	Si ⁴⁺ -O ²⁻	B ³⁺ -O ²⁻	Na ⁺ -O ²⁻	
répulsion	A^{ij}	201,66	49,811	31,209	201,08	
	α^{ij}	2,2121	1,7188	1,8466	2,2190	
dispersion	C_6	50,80	2,000	-	2,000	
	C_8	983,20	25,000	-	25,000	
	b_6^{ij}	1,00	1,50	-	2,20	
	b_8^{ij}	1,00	1,50	-	2,20	
	Paramètres	O ²⁻ -O ²⁻	Si ⁴⁺ -O ²⁻	B ³⁺ -O ²⁻	Na ⁺ -O ²⁻	O ²⁻ -Na ⁺
polarisation	b^{ij}	2,8975	1,9515	2,0564	2,1371	2,1371
	c^{ij}	3,3595	1,4492	1,2172	3,3340	2,8571

TABLE A.3 – Potentiel_3

	Paramètres	O ²⁻ -O ²⁻	Si ⁴⁺ -O ²⁻	B ³⁺ -O ²⁻	Na ⁺ -O ²⁻	
répulsion	A^{ij}	201,66	49,811	31,2093	201,08	
	α^{ij}	2,2121	1,7188	1,8466	2,2190	
dispersion	C_6	44,372	2,1793	-	2,1793	
	C_8	853,29	25,305	-	25,305	
	b_6^{ij}	1,4000	2,2057	-	2,2057	
	b_8^{ij}	1,4000	2,2057	-	2,2057	
	Paramètres	O ²⁻ -O ²⁻	Si ⁴⁺ -O ²⁻	B ³⁺ -O ²⁻	Na ⁺ -O ²⁻	O ²⁻ -Na ⁺
polarisation	b^{ij}	2,8975	1,9515	2,0564	2,1371	2,1371
	c^{ij}	3,3595	1,4492	1,2172	3,3340	2,8571

TABLE A.4 – Potentiel_4

	Paramètres	O ²⁻ -O ²⁻	Si ⁴⁺ -O ²⁻	B ³⁺ -O ²⁻	Na ⁺ -O ²⁻	
répulsion	A^{ij}	201,66	49,811	31,209	201,080	
	α^{ij}	2,2121	1,7188	1,8466	2,2190	
dispersion	C_6	22,1860	2,1793	-	2,1793	
	C_8	426,65	25,305	-	25,305	
	b_6^{ij}	1,4000	2,2057	-	2,2057	
	b_8^{ij}	1,4000	2,2057	-	2,2057	
	Paramètres	O ²⁻ -O ²⁻	Si ⁴⁺ -O ²⁻	B ³⁺ -O ²⁻	Na ⁺ -O ²⁻	O ²⁻ -Na ⁺
polarisation	b^{ij}	2,8975	1,9515	2,0564	2,1371	2,1371
	c^{ij}	3,3595	1,4492	1,2172	3,3340	2,8571

TABLE A.5 – Potentiel_5

Bibliographie

- [1] DEN : Le conditionnement des déchets nucléaires. Monographies de la DEN, 2009.
- [2] Marina BARLET, Ali KERRACHE, Jean-Marc DELAYE et Cindy L. ROUNTREE : SiO₂-Na₂O-B₂O₃ density : A comparison of experiments, simulations, and theory. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 382:32–44, dec 2013.
- [3] Marina BARLET, Jean-Marc DELAYE, Thibault CHARPENTIER, Mickael GENNISSON, Daniel BONAMY, Tanguy ROUXEL et Cindy L. ROUNTREE : Hardness and toughness of sodium borosilicate glasses via Vickers's indentations. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 417-418:66–79, jun 2015.
- [4] D. I. GRIMLEY, A. C. WRIGHT et R. N. SINCLAIR : Neutron scattering from vitreous silica. IV. time-of-flight diffraction. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 119:49–64, 1990.
- [5] W. H. ZACHARIASEN : The crystal structure of monoclinic metaboric acid. *Acta Crystallographica*, 16:385–389, 1963.
- [6] H. F. POULSEN, J. NEUEFEIND, H.-B. NEUMANN, J. R. SCHNEIDER et M. D. ZEIDLER : Amorphous silica studied by high energy X-ray diffraction. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 188:63–74, 1995.
- [7] R. L. MOZZI et B. E. WARREN : The structure of vitreous silica. *Journal of Applied Crystallography*, 2:164–172, 1969.
- [8] R. L. MOZZI et B. E. WARREN : The structure of vitreous boron oxide. *Journal of Applied Crystallography*, 3:252–257, 1970.
- [9] C. T. PREWITT et R. D. SHANNON : Crystal structure of a high-pressure form of B₂O₃. *Acta Crystallographica*, B24:869–874, 1968.
- [10] R. T. DOWNS, H. YANG, R. M. HAZEN, L. W. FINGER et C. T. PREWITT : Compressibility mechanisms of alkali feldspars : New data from reedmergnerite. *American Mineralogist*, 84:333–340, 1999.

- [11] A. GRANDJEAN, M. MALKI, C. SIMMONET, D. MANARA et B. PENELON : Correlation between electrical conductivity, viscosity, and structure in borosilicate glass-forming melts. *Physical Review B*, 75(054112), 2007.
- [12] M. R. CICONI, G. GIULI, E. PARIS, P. COURTIAL et D. B. DINGWELL : XAS investigation of rare earth elements in sodium disilicate glasse. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 362:162–168, 2013.
- [13] Frédéric ANGELI, Thibault CHARPENTIER, Estelle MOLIÈRES, Anne SOLEILHAVOUP, Patrick JOLLIVET et Stéphane GIN : Influence of lanthanum on borosilicate glass structure : A multinuclear MAS and MQMAS NMR investigation. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 376:189–198, sep 2013.
- [14] ANDRA : Inventaire national des matières et déchets radioactifs – Les essentiels 2015, 2015.
- [15] Site internet de l'autorité de sûreté nucléaire : <http://www.asn.fr>, 2016.
- [16] T. ADVOCAT, J.-L. DUSSOSSOY et V. PETITJEAN : Vitrification des déchets radioactifs. *Techniques de l'ingénieur*, 2008.
- [17] W. H. ZACHARIASEN : The atomic arrangement in glass. *Journal of the American Ceramic Society*, 54:3841–3851, 1932.
- [18] W. J. DELL, P. J. BRAY et S. X. XIAO : ^{11}B NMR studies and structural modeling of $\text{Na}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glasses of high soda content. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 58:1–16, 1983.
- [19] Estelle MOLIÈRES : *Effet des terres rares sur la structure et l'altération des verres borosilicatés*. Thèse de doctorat, UPMC, 2012.
- [20] C. BATAILLE : Loi n°91-1381 du 30 décembre 1991 relative aux recherches sur la gestion des déchets radioactifs, 1991.
- [21] Loi n° 2006-739 du 28 juin 2006 de programme relative à la gestion durable des matières et déchets radioactifs, 2006.
- [22] Site internet du projet Cigéo : <http://www.cigeo.com>, 2016.

-
- [23] D. MANARA, A. GRANDJEAN et D.R. NEUVILLE : Advances in understanding the structure of borosilicate glasses : A Raman spectroscopy study. *American Mineralogist*, 94(5-6):777–784, may 2009.
- [24] Lin-Shu DU et Jonathan F. STEBBINS : Site preference and Si/B mixing in mixed-alkali borosilicate glasses : A high-resolution ^{11}B and ^{17}O NMR study. *Chemistry of Materials*, 15(20):3913–3921, oct 2003.
- [25] Lin-Shu DU et Jonathan F. STEBBINS : Nature of silicon-boron mixing in sodium borosilicate glasses : A high-resolution ^{11}B and ^{17}O NMR study. *The Journal of Physical Chemistry B*, 107(37):10063–10076, sep 2003.
- [26] Y. SHIRAISHI, L. GRANASY, Y. WASEDA et E. MATSUBARA : Viscosity of glassy $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ system. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 95-96:1031–1038, 1987.
- [27] F. MICHEL, L. CORMIER, P. LOMBARD, B. BEUNEU, L. GALOISY et G. CALAS : Mechanisms of boron coordination change between borosilicate glasses and melts. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 379:169–176, nov 2013.
- [28] Marina BARLET : *Evolution of mechanical properties of silicate glasses : Impact of the chemical composition and Effects of irradiation*. Thèse de doctorat, Ecole Polytechnique, 2014.
- [29] Patrick JOLLIVET, Christophe Den AUWER, Jean-Marc DELAYE et Eric SIMONI : Evolution of the local environment of lanthanum during simplified SON68 glass leaching. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 353(4):344–353, mar 2007.
- [30] B. PARK, H. LI et L. R. CORRALES : Molecular dynamics simulation of $\text{La}_2\text{O}_3-\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ glasses. I. the structural role of La^{3+} cations. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 297:220–238, 2002.
- [31] Carl W. PONADER et Gordon E. Brown JR. : Rare earth elements in silicate glass/melt systems : I. effects of composition on the coordination environments of La, Gd and Yb. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53:2893–2903, 1989.
- [32] F. BRANDA, P. GRILLO, G. LUCIANI et A. COSTANTINI : Structural role of La_2O_3 in $\text{La}_2\text{O}_3-\text{CaO}-\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ and glasses. *Phys. Chem. Glasses*, 42:385–388, 2001.

- [33] I. D. BROWN : *The Chemical Bond in Inorganic Chemistry : The Bond Valence Model*. Oxford University Press, 2002.
- [34] B. PARK et L. R. CORRALES : Molecular dynamics simulation of $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-SiO}_2$ glasses. II. the clustering of La^{3+} cations. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 311:107–117, 2002.
- [35] L. R. CORRALES et B. PARK : Molecular dynamics simulation of $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-SiO}_2$ glasses. III. the driving force of clustering. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 331:118–129, 2002.
- [36] T. SCHALLER, J. F. STEBBINS et M. C. WILDING : Cation clustering and formation of free oxide ions in sodium and potassium lanthanum silicate glasses : nuclear magnetic resonance and raman spectroscopic findings. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 243:146–157, 1999.
- [37] B.M.J. SMETS et D.M. KROL : Group III ions in sodium silicate glass. part. 1. X-ray photoelectron spectroscopy study. *Physics and chemistry of glasses*, 5(25):113–118, 1984.
- [38] B.M.J. SMETS et D.M. KROL : Group III ions in sodium silicate glass. part. 2. Raman study. *Physics and chemistry of glasses*, 5(25):119–125, 1984.
- [39] Isabelle BARDEZ : *Etude des caractéristiques structurales et des propriétés de verres riches en terres rare destinés au confinement des produits de fission et éléments à vie longue*. Thèse de doctorat, UPMC, 2005.
- [40] Julien de BONFILS : *Effets d'irradiations sur la structure de verres borosilicatés - Comportement à long terme des matrices vitreuses de stockage des déchets nucléaires*. Thèse de doctorat, Université Claude Bernard - Lyon 1, 2006.
- [41] L. VERLET : Computer "experiments" on classical fluids. I. thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules. *Physical Review*, 159(1):98–103, 1967.
- [42] Shuichi NOSÉ : A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods. *The Journal of Chemical Physics*, 81(1):511, 1984.
- [43] S. NOSÉ : A molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble. *Molecular Physics*, 100(1):191–198, 2002.
- [44] W. G. HOOVER : Canonical dynamics equilibrium and phase-space distributions. *Physical Review A*, 31(3):1695–1697, 1985.

- [45] Glenn J. MARTYNA, Michael L. KLEIN et Mark TUCKERMAN : Nosé-Hoover chains : The canonical ensemble via continuous dynamics. *The Journal of Chemical Physics*, 97(4):2635, 1992.
- [46] Glenn J. MARTYNA, Douglas J. TOBIAS et Michael L. KLEIN : Constant pressure molecular dynamics algorithms. *The Journal of Chemical Physics*, 101(5):4177, 1994.
- [47] J.-M. DELAYE et D. GHALEB : Molecular dynamics simulation of $\text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{O} + \text{ZrO}_2$ glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 195:239–248, 1996.
- [48] J.-M. DELAYE, V. LOUIS-ACHILLE et D. GHALEB : Modeling oxide glasses with Born–Mayer–Huggins potentials : effect of composition on structural changes. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 210:232–242, 1997.
- [49] F. GOU, G.N. GREAVES, W. SMITH et R. WINTER : Molecular dynamics simulation of sodium borosilicate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 293-295:539–546, 2001.
- [50] Andrew J. CONNELLY, Karl P. TRAVIS, Russell J. HAND, Neil C. HYATT et Ewan MADRELL : Composition-structure relationships in simplified nuclear waste glasses : 1. Mixed alkali borosilicate glasses. *Journal of the American Ceramic Society*, 94(1):151–159, sep 2010.
- [51] Le-Hai KIEU, Jean-Marc DELAYE, Laurent CORMIER et Claude STOLZ : Development of empirical potentials for sodium borosilicate glass systems. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 357(18):3313–3321, sep 2011.
- [52] Bertrand GUILLOT et Nicolas SATOR : A computer simulation study of natural silicate melts. Part I : Low pressure properties. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71(5):1249–1265, 2007.
- [53] M. BAUCHY, B. GUILLOT, M. MICOULAUT et N. SATOR : Viscosity and viscosity anomalies of model silicates and magmas : A numerical investigation. *Chemical Geology*, 346:47–56, may 2013.
- [54] Pawel STOCH et Agata STOCH : Structure and properties of Cs containing borosilicate glasses studied by molecular dynamics simulations. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 411:106–114, mar 2015.

- [55] D. A. KILYMIS, J.-M. DELAYE et S. ISPAS : Behavior of sodium borosilicate glasses under compression using molecular dynamics. *The Journal of Chemical Physics*, 143(9):094503, sep 2015.
- [56] D. A. KILYMIS et J.-M. DELAYE : Deformation mechanisms during nanoindentation of sodium borosilicate glasses of nuclear interest. *The Journal of Chemical Physics*, 141(1): 014504, jul 2014.
- [57] D.A. KILYMIS et J.-M. DELAYE : Nanoindentation studies of simplified nuclear glasses using molecular dynamics. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 401:147–153, oct 2014.
- [58] J.-M. DELAYE et D. GHALEB : Molecular dynamics study of the influence of mobile cations on the reconstruction of an irradiated silicate glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 330:106–121, 2003.
- [59] J.-M. DELAYE, S. PEUGET, G. BUREAU et G. CALAS : Molecular dynamics simulation of radiation damage in glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 357(14):2763–2768, jul 2011.
- [60] J.-M. DELAYE, S. PEUGET, G. CALAS et L. GALOISY : Comparative effects of thermal quenching and ballistic collisions in $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ glass. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 326:256–259, may 2014.
- [61] Kenny JOLLEY, Roger SMITH et Kitheri JOSEPH : Borosilicate glass potentials for radiation damage simulations. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 352:140–144, jun 2015.
- [62] Mathieu SALANNE et Paul A. MADDEN : Polarization effects in ionic solids and melts. *Molecular Physics*, 109(19):2299–2315, oct 2011.
- [63] K. T. TANG et J. Peter TOENNIES : An improved simple model for the van der Waals potential based on universal damping functions for the dispersion coefficients. *The Journal of Chemical Physics*, 80(8):3726, 1984.
- [64] Thomas M. NYMAND et Per LINSE : Ewald summation and reaction field methods for potentials with atomic charges, dipoles, and polarizabilities. *The Journal of Chemical Physics*, 112(14):6152, 2000.

-
- [65] Andres AGUADO et Paul A. MADDEN : Ewald summation of electrostatic multipole interactions up to the quadrupolar level. *The Journal of Chemical Physics*, 119(14):7471–7483, 2003.
- [66] Andrés AGUADO, Leonardo BERNASCONI, Sandro JAHN et Paul A. MADDEN : Multipoles and interaction potentials in ionic materials from planewave - DFT calculations. *Faraday Disc.*, 124:171, 2003.
- [67] Paul A. MADDEN, Robert HEATON, Andrés AGUADO et Sandro JAHN : From first-principles to material properties. *Journal of Molecular Structure : THEOCHEM*, 771(1-3):9–18, oct 2006.
- [68] Mathieu SALANNE, Benjamin ROTENBERG, Sandro JAHN, Rodolphe VUILLEUMIER, Christian SIMON et Paul A. MADDEN : Including many-body effects in models for ionic liquids. *Theor Chem Acc*, 131(3), feb 2012.
- [69] Sami TAZI, John J. MOLINA, Benjamin ROTENBERG, Pierre TURQ, Rodolphe VUILLEUMIER et Mathieu SALANNE : A transferable *ab initio* based force field for aqueous ions. *The Journal of Chemical Physics*, 136(11):114507, 2012.
- [70] R.G. PARR et W. YANG : *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*. Oxford University Press, New York, 1989.
- [71] R.M. DREIZLER et E.K.U. GROSS : *Density Functional Theory*. Springer, Berlin, 1990.
- [72] W. KOCH et M.C. HOLTHAUSEN : *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*. WILEY, Weinheim, 2001.
- [73] P. HOHNENBERG et W. KOHN : Inhomogeneous electron gas. *Physical Review*, 136:864–871, 1964.
- [74] W. KOHN et L.K. SHAM : Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*, 140(4A), 1965.
- [75] John P. PERDEW, Kieron BURKE et Matthias ERNZERHOF : Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, 77:3865–3868, 1996.
- [76] J.I. MUSER : Comment on some theorems of quantum chemistry. *American Journal of Physics*, 34(267), 1966.

- [77] M. KRACK : Pseudopotentials for H to Kr optimized for gradient-correlation exchange-correlation functionals. *Theoretical Chemistry Accounts*, 114(1):145–152, 2005.
- [78] E.I. BLOUNT : Formalisms of band theory. *Solid State Physics*, 13:305–373, 1962.
- [79] P.L. SILVESTRELLI : Maximally localized Wannier functions for simulations with supercells of general symmetry. *Physical Review B*, 59(9703), 1999.
- [80] N. MARZARI et N. VANDERBILT : Maximally localized generalized Wannier functions for composite energy bands. *Physical Review B*, 56(20):12847–12865, 1997.
- [81] L. PEDESSEAU, S. ISPAS et W. KOB : First principles study of a sodium borosilicate glass-former I : the liquid state. *Physical Review B*, 91(134201), 2015.
- [82] Rodolphe VUILLEUMIER, Nicolas SATOR et Bertrand GUILLOT : Computer modeling of natural silicate melts : What can we learn from *ab initio* simulations. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(20):6313–6339, oct 2009.
- [83] O. L. G. ALDERMAN, M. LIŠKA, J. MACHÁČEK, C. J. BENMORE, A. LIN, A. TAMALONIS et J. K. R. WEBER : Temperature-driven structural transitions in molten sodium borates $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$: X-ray diffraction, thermodynamic modeling, and implications for topological constraint theory. *J. Phys. Chem. C*, 120(1):553–560, jan 2016.
- [84] M. BARLET, J.-M. DELAYE, B. BOIZOT, D. BONAMY, R. CARABALLO, S. PEUGET et C. L. ROUNTREE : From network depolymerization to stress corrosion cracking in sodium-borosilicate glasses : Effect of the chemical composition. *accepted by Journal of Non-Crystalline Solids*, 2016.
- [85] S. V. STOLYAR, T. V. ANTROPOVA, D. V. PETROV et I. N. ANFIMOVA : Viscosity and shrinkage of porous and quartzoid glasses of the $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 81(6):974–977, 2008.
- [86] R. M. CATCHINGS : Influence of composition and structure on the ionic conductivity of the glass system $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. *J. Appl. Phys.*, 52(2):1116, 1981.
- [87] A. GRANDJEAN, M. MALKI, V. MONTOUILLOUT, F. DEBRUYCKER et D. MASSIOT : Electrical conductivity and ^{11}B NMR studies of sodium borosilicate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 354(15-16):1664–1670, mar 2008.

-
- [88] A. GRANDJEAN, M. MALKI et C. SIMMONET : Effect of composition on ionic transport in $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 352:2731–2736, 2006.
- [89] C. KAPS, F. SCHIRRMESTER et P. STEFANSKI : On the Na^+ self-diffusion and electrical conductivity of $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glasses derived from the $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 87:159–170, 1986.
- [90] Youngjae KIM, Yutaka YANABA et Kazuki MORITA : The effect of borate and silicate structure on thermal conductivity in the molten $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 415:1–8, may 2015.
- [91] Xinwei WU et Rüdiger DIECKMANN : Sodium tracer diffusion in glasses of the type $(\text{Na}_2\text{O})_{0.2}[(\text{BO}_{1.5})_x(\text{SiO}_2)_{1-x}]_{0.8}$. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 357(15):2846–2856, jul 2011.
- [92] Xinwei WU, Arun K. VARSHNEYA et Rüdiger DIECKMANN : Sodium tracer diffusion in glasses of the type $(\text{Na}_2\text{O})_{0.2}(\text{B}_2\text{O}_3)_y(\text{SiO}_2)_{0.8-y}$. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 357(21):3661–3669, nov 2011.
- [93] Xinwei WU, Randall E. YOUNGMAN et Rüdiger DIECKMANN : Sodium tracer diffusion and ^{11}B NMR study of glasses of the type $(\text{Na}_2\text{O})_{0.17}(\text{B}_2\text{O}_3)_x(\text{SiO}_2)_{0.83-x}$. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 378:168–176, 2013.
- [94] Heiko LAMMERT, Magnus KUNOW et Andreas HEUER : Complete identification of alkali sites in ion conducting lithium silicate glasses : A computer study of ion dynamics. *Phys. Rev. Lett.*, 90(21), may 2003.
- [95] Heiko LAMMERT et Andreas HEUER : Emergence of conduction channels in lithium silicate. *Physical Review B*, 70(024204), 2004.
- [96] A. MEYER, J. HORBACH, W. KOB, F. KARGL et H. SCHOBBER : Channel formation and intermediate range order in sodium silicate melts and glasses. *Phys. Rev. Lett.*, 93(2), jul 2004.
- [97] Mario BURBANO, Dany CARLIER, Florent BOUCHER, Benjamin J. MORGAN et Mathieu SALANNE : Sparse cyclic excitations explain the low ionic conductivity of stoichiometric $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$. *Physical Review Letters*, 116(135901), 2016.

Études des propriétés physicochimiques de verres borosilicatés et de borosilicates de lanthane par dynamique moléculaire à partir d'un champ de force polarisable

Dans le cadre de la vitrification de déchets nucléaires, la connaissance et la maîtrise des propriétés structurales et dynamiques des verres incluant les radioéléments sont importantes (dans le liquide et le solide). Elles influencent notamment la qualité du colis de verre, la durée de vie du procédé de vitrification et la quantité de produits de fission qu'il est possible d'introduire.

Des simulations de dynamique moléculaire ont été réalisées afin d'analyser l'influence de la composition des matrices vitreuses sur les propriétés structurales et dynamiques. Le verre nucléaire industriel R7T7 étant composé d'un trop grand nombre d'oxydes (une trentaine) pour être simulé correctement, un verre simplifié, composé des oxydes SiO_2 , B_2O_3 et Na_2O (majoritaires du verre R7T7) a été préféré. L'ajout de La_2O_3 permet de simuler l'impact des produits de fission et les actinides mineurs sur les propriétés de la matrice vitreuse. Les deux systèmes $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ et $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-La}_2\text{O}_3$ ont permis d'étudier l'effet du sodium et du lanthane sur différentes propriétés. Au cours de ces travaux, un champ de force polarisable a été développé pour réaliser les simulations. Nos calculs à température ambiante ont permis de reproduire les résultats expérimentaux de la structure, de la répartition $\text{B}^{\text{III}}/\text{B}^{\text{IV}}$, de la densité, avec un bon accord. Une étude a été menée dans le liquide pour l'analyse de la viscosité et de la conductivité électrique. La spéciation $\text{B}^{\text{IV}}/\text{B}^{\text{III}}$ et l'influence des changements structuraux sur la densité avec l'augmentation de la température ont également été observées au cours de trempes thermiques. Les limites actuelles de cette approche sont également décrites.

Mots clefs : Simulation atomistique, dynamique moléculaire, champ de force polarisable, verre sodo-borosilicaté, verre de borosilicate de lanthane, structure, viscosité, conductivité électrique, diffusion.

Simulating the physicochemical properties of borosilicate and lanthanum borosilicate glasses using a polarizable force field.

As result of the nuclear waste vitrification, the knowledge and understanding of the dynamic and structural properties of glasses, including the behavior of radionuclides, is important (in liquid and solid phases). It can influence the glass waste properties, the lifetime of the vitrification process and the amount of radionuclides introduced in the glass matrix.

Molecular dynamic simulations have been done to study the influence of the glass matrix composition into the structural and dynamic properties of the glass. A simplified glass, with 3 major oxides of the R7T7 glass such as SiO_2 , B_2O_3 and Na_2O , have been used to simulate the R7T7 industrial nuclear glass (a 30 oxides glass). The inclusion of La_2O_3 allows us to simulate the impact of fission products and minor actinides into the properties of the glass matrix. Both systems, the $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ and $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-La}_2\text{O}_3$, allow us to study the sodium and lanthanum effect on the properties of the glass. During this work, a polarizable force field has been developed to do these simulations. The results obtained at room temperature let us reproduce the experimental results of the structure, the distribution of $\text{B}^{\text{III}}/\text{B}^{\text{IV}}$ and the density. A study has been done on the viscosity and electrical conductivity of the liquid. The distribution $\text{B}^{\text{IV}}/\text{B}^{\text{III}}$ and the influence of the structural changes on the density along with the temperature have also been observed with thermal quenches. The current limits of this approach are also described.

Keywords : Atomistic simulations, molecular dynamics, polarisable force feild, sodium borosilicate glass, lanthanum borosilicate glass, structure, viscosity, electrical conductivity, diffusion.

