



**HAL**  
open science

# Simulations multi-échelles du comportement du carbone à l'interface zircone/eau : relâchement et spéciation

Paul-Emile, Plantet

► **To cite this version:**

Paul-Emile, Plantet. Simulations multi-échelles du comportement du carbone à l'interface zircone/eau : relâchement et spéciation. Matériaux. Université Paris Saclay (COMUE), 2019. Français. NNT : 2019SACLS087 . tel-03331625

**HAL Id: tel-03331625**

**<https://theses.hal.science/tel-03331625>**

Submitted on 2 Sep 2021

**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.

# Simulations multi-échelles du comportement du carbone à l'interface zircone /eau : relâchement et spéciation

Thèse de doctorat de l'Université Paris-Saclay  
préparée à l'Université Paris-Sud

École doctorale n°576 : Particules hadrons énergie et noyaux :  
instrumentation, imagerie, cosmos et simulation (Pheniics)  
Spécialité de doctorat : •Aval du cycle nucléaire, radioprotection et  
Radiochimie

Thèse présentée et soutenue à Moret sur Loing, le 16 Avril 2019, par

**M. Paul-Emile Plantet**

Composition du Jury :

M. Frederico Garrido Professeur, Université Paris-Saclay	Président
M. Fabio Finocchi Directeur de Recherche, INSP	Rapporteur
M. Boubakar Diawara Maître de Conférences, IRCP	Rapporteur
Mme Tomo Suzuki Maître de Conférences, SUBATECH	Examineur
M. Alexis Markovits Professeur, Sorbonne Université	Examineur
M. Eric Simoni Professeur, Université Paris-Saclay	Directeur de thèse
M. Christophe Domain Ingénieur Chercheur, EDF	Invité
M. Jérôme Roques Maître de Conférences, Université Paris-Saclay	Invité



## *Remerciements*

Je tiens tout d'abord à remercier les membres du jury d'avoir accepté de juger mon travail. Leurs commentaires et appréciations ont été plus qu'enrichissants. Je remercie aussi mes encadrants Jérôme Roques, Christophe Domain, Antoine Ambard et Éric Simoni pour leur aide de tous les jours. J'adresse également mes remerciements à Bertrand Chassignole pour son suivi.

Je remercie les personnes qui m'ont aidé au cours de cette thèse sur l'aspect numérique comme Julien Vidal, Baptiste Pannier, Benjamin Christiaen, Fadel Basal et Hilal Balout.

Je remercie aussi Sylvie Delpech, Nicole Barre et Quentin Le Moëne pour leur aide à imaginer ou mettre en place une partie expérimentale complémentaire. Je remercie également le laboratoire XUV de l'Université de Twente aux Pays-Bas et particulièrement Cris pour leur volonté de collaboration.

Je n'oublie pas l'ensemble des personnes de mon quotidien qu'elles soient doctorantes, post doc, ingénieures, chercheuses CNRS, maîtres de conférence, professeures ou assistantes. Je pense aussi aux personnes avec lesquelles nous avons partagé un bureau ou à celles du trajet Moret-Paris. Je ne vous citerai pas tous mais je pense fort à vous.

Mes remerciements se tournent enfin vers mes proches, particulièrement Céline et mes parents, pour leur aide et leur soutien.



« La vie est une aventure audacieuse ou elle n'est rien. »  
(Antoine de Saint-Exupéry)



## Table des matières

<b>INTRODUCTION GENERALE.....</b>	<b>1</b>
<b>CHAPITRE 1 : BIBLIOGRAPHIE GENERALE .....</b>	<b>9</b>
<b>INTRODUCTION .....</b>	<b>11</b>
<b>1. SPECIFICITES DES CSD-C.....</b>	<b>11</b>
1.1. GESTION DES DECHETS NUCLEAIRES PAR L'ANDRA .....	11
1.2. COLIS STANDARD DE DECHETS COMPACTES (CSD-C) .....	13
<b>2. CONDITIONS DE L'ETUDE.....</b>	<b>13</b>
2.1. FORMATION DU CARBONE 14 .....	13
2.2. EAU A PH=12.5 .....	14
2.3. TEMPERATURE DE 50°C .....	15
2.4. MOLECULES SYNTHETISABLES.....	15
<b>3. LA ZIRCONNE .....</b>	<b>16</b>
3.1. PROPRIETES .....	16
3.2. DISSOLUTION NON DETECTEE DE LA ZIRCONNE.....	17
3.3. APPLICATIONS .....	17
3.4. ZIRCONNE MONOCLINIQUE.....	19
3.5. PLAN SURFACIQUE (111) .....	19
3.6. ÉVOLUTION DE LA ZIRCONNE DU REACTEUR AU COLIS.....	21
3.6.1. Irradiation aux neutrons en service .....	21
3.6.2. Vieillessement thermique : transport .....	21
3.6.3. Compression et cisaillement : porosités .....	21
3.6.4. Stœchiométrie inexacte.....	21
<b>CONCLUSION .....</b>	<b>22</b>
<b>REFERENCES .....</b>	<b>22</b>
<b>CHAPITRE 2 : METHODOLOGIE .....</b>	<b>27</b>
<b>INTRODUCTION .....</b>	<b>30</b>
<b>1. RAPPELS THEORIQUES.....</b>	<b>30</b>
1.1. INTRODUCTION A LA MECANIQUE QUANTIQUE.....	30
1.2. METHODE DE HARTREE-FOCK.....	33
1.2.1. Principes .....	33
1.2.2. Méthodes post Hartree-Fock.....	34
1.3. THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITE .....	35

1.3.1.	<i>Principes</i> .....	35
1.3.2.	<i>Méthode de Kohn-Sham</i> .....	36
1.3.3.	<i>Approximation de la densité locale (LDA)</i> .....	37
1.3.4.	<i>Approximation généralisée du gradient de la densité (GGA)</i> .....	38
1.3.5.	<i>Fonctionnelles hybrides</i> .....	38
<b>2.</b>	<b>NOTION D'ONDE PLANE</b> .....	<b>39</b>
2.1.	SYSTEMES PERIODIQUES, CONDITIONS AUX LIMITES PERIODIQUES.....	39
2.2.	DESCRIPTION DES INTERACTIONS ELECTRONS-IONS : LES PSEUDOPOTENTIELS .....	41
<b>3.</b>	<b>LECODEDE CALCUL ET LA CONSTRUCTION DE LA SURFACE</b> .....	<b>43</b>
3.1.	CODE VASP .....	43
3.2.	CONSTRUCTION DE LA SURFACE .....	44
3.3.	REPRESENTATIONS DU PLAN (111).....	45
<b>4.</b>	<b>DETERMINATION DE LA STRUCTURE ELECTRONIQUE : OPTIMISATIONS GEOMETRIQUES</b> .....	<b>47</b>
4.1.	RELAXATION DES STRUCTURES.....	47
4.2.	CALCUL DE L'ENERGIE D'INTERACTION .....	48
4.3.	ÉNERGIE DE SURFACE .....	48
4.4.	RELAXATION INTERCOUCHE .....	49
<b>5.</b>	<b>CALCUL DU COEFFICIENT DE DIFFUSION</b> .....	<b>49</b>
5.1.	DETERMINATION DU CHEMIN DE REACTION : LA METHODE NUDGED ELASTIC BAND.....	49
5.2.	CALCUL DES FREQUENCES D'ATTAQUE .....	52
5.3.	PROBABILITES DE SAUTS.....	52
5.4.	MONTE CARLO CINETIQUE .....	52
5.5.	CALCUL DU COEFFICIENT DE DIFFUSION .....	53
<b>6.</b>	<b>LA DYNAMIQUE MOLECULAIRE, NOTIONS GENERALES</b> .....	<b>54</b>
6.1.	DEFINITION .....	54
6.2.	ENSEMBLES STATISTIQUES .....	55
6.3.	DYNAMIQUE MOLECULAIRE A TEMPERATURE FINIE, LE THERMOSTAT DE NOSE-HOOVER .....	55
6.4.	OBTENTION DES TRAJECTOIRES.....	55
6.5.	DYNAMIQUE MOLECULAIRE <i>AB INITIO</i> .....	56
6.6.	DYNAMIQUE BORN-OPPENHEIMER.....	57
<b>7.</b>	<b>METHODE MUSIC : APPLICATION AUX SURFACES D'OXYDES</b> .....	<b>58</b>
<b>8.</b>	<b>MOYENS DECALCUL</b> .....	<b>60</b>
	<b>CONCLUSION</b> .....	<b>60</b>
	<b>REFERENCES</b> .....	<b>60</b>

<b>CHAPITRE 3 : MIGRATION DU CARBONE DU VOLUME VERS LA SURFACE ANHYDRE .....</b>	<b>65</b>
<b>INTRODUCTION .....</b>	<b>67</b>
<b>1. SITES DU VOLUME .....</b>	<b>67</b>
1.1. OPTIMISATION DES PARAMETRES AVEC L'ENERGIE DE FORMATION DE LA ZIRCONNE .....	67
1.1.1. <i>Zircone</i> .....	67
1.1.2. <i>Zirconium</i> .....	68
1.1.3. <i>Dioxygène</i> .....	68
1.1.4. <i>Énergie de formation de la zircone</i> .....	69
1.2. SITES DE L'ATOME DE CARBONE DANS LE VOLUME .....	70
<b>2. MIGRATION DU CARBONE DU VOLUME VERS LA SUBSURFACE ET AU SEIN DE LA SUBSURFACE .....</b>	<b>72</b>
2.1. MODELE D'ETUDE .....	72
2.2. DEFINITION DE LA SUBSURFACE .....	76
2.3. RELAXATIONS DU CARBONE EN SUBSURFACE .....	78
2.4. MIGRATION DU CARBONE EN SUBSURFACE ET DU VOLUME A LA SUBSURFACE .....	79
<b>3. MIGRATION DE LA SUBSURFACE A LA SURFACE .....</b>	<b>82</b>
3.1. MODELE D'ETUDE .....	82
3.2. SITES DE L'ATOME DE CARBONE A L'INTERCOUCHE $-0.5$ DE LA SUBSURFACE .....	84
3.3. SITES DE L'ATOME DE CARBONE EN SURFACE .....	86
3.4. ÉNERGIE DE MIGRATION POUR FRANCHIR LA FRONTIERE SUBSURFACE-SURFACE .....	89
3.5. EFFETS DES ATOMES D'OXYGENE TRIPONTES MILIEU E ET G .....	90
3.6. DIFFUSION LATERALE .....	92
<b>4. MIGRATION SUR LA SURFACE (111) .....</b>	<b>93</b>
4.1. MODELE D'ETUDE .....	93
4.2. ÉNERGIES DE MIGRATION ET FREQUENCES D'ATTAQUE .....	94
4.3. COEFFICIENT DE DIFFUSION SUR LA SURFACE .....	95
<b>CONCLUSION .....</b>	<b>96</b>
<b>REFERENCES .....</b>	<b>97</b>

<b>CHAPITRE 4 : HYDRATATION DE LA SURFACE DE LA ZIRCONÉ .....</b>	<b>99</b>
<b>INTRODUCTION .....</b>	<b>102</b>

### Monocouche d'eau

<b>1. DONNEES DE LA LITTERATURE .....</b>	<b>102</b>
1.1. ADSORPTION DE L'EAU SUR LA ZIRCONÉ .....	102
1.2. DIFFERENTES CONFIGURATIONS DE LA PREMIERE COUCHE D'EAU .....	104
1.3. TAUX DE SOLVATATION DE LA SURFACE .....	107
<b>2. ÉTUDE DE L'ADSORPTION D'UNE MONOCOUCHE D'EAU EN DFT STATIQUE.....</b>	<b>109</b>
2.1. OPTIMISATION DU MODELE .....	109
2.2. TESTS DES CONFIGURATIONS DE LA LITTERATURE .....	110
2.3. EFFETS DES PARAMETRES DE CONVERGENCE .....	112
2.4. NOUVELLE CONFIGURATION D'HYDRATATION DE LA SURFACE .....	113
<b>3. EFFETS DE LA DUPLICATION DE LA SURFACE .....</b>	<b>115</b>
<b>4. EFFETS DE LA TEMPERATURE .....</b>	<b>118</b>
4.1. RESULTATS DE LA LITTERATURE .....	118
4.2. DYNAMIQUE MOLECULAIRE AB INITIO A 323 K.....	120

### Solvant

<b>5. EFFETS DU SOLVANT.....</b>	<b>120</b>
5.1. RESPECT DES PROPRIETES DU SOLVANT .....	120
5.2. PLUSIEURS COUCHES D'HYDRATATION .....	130
5.3. ÉVOLUTION DE LA CONFIGURATION SURFACIQUE D'HYDRATATION.....	137

### pH

<b>6. EFFETS DU PH .....</b>	<b>143</b>
6.1. DONNEES DE LA LITTERATURE .....	143
6.2. MODELE MUSIC : DETERMINATION DES PKA .....	144
<b>CONCLUSION .....</b>	<b>146</b>
<b>REFERENCES .....</b>	<b>147</b>

<b>CHAPITRE 5 : SPECIATION ET DESORPTION DU CARBONE 14</b> .....	<b>149</b>
<b>INTRODUCTION</b> .....	<b>151</b>
<b>1. MIGRATION DU CARBONE DE LA SUBSURFACE VERS LA SURFACE HYDRATEE</b> .....	<b>151</b>
1.1. STABILITE DU CARBONE EN SUBSURFACE ET EN SURFACE HYDRATEE .....	151
1.2. MIGRATION SUBSURFACE-SURFACE HYDRATEE .....	156
1.2.1. <i>Énergies d'interaction</i> .....	156
1.2.2. <i>Énergies de migration</i> .....	158
<b>2. PRISE EN COMPTE DES CONDITIONS DE PH EN SURFACE</b> .....	<b>161</b>
<b>3. FORMATION ET LIBERATION DE CO, CO<sub>2</sub> ET CH<sub>4</sub></b> .....	<b>166</b>
3.1. MOLECULES DE LA LITTERATURE ET CALCUL DE LEURS ENERGIES D'ADSORPTION .....	166
3.1.1. <i>Identification des structures potentielles du carbone</i> .....	166
3.1.2. <i>Calculs sur les structures identifiées dans la littérature</i> .....	167
3.2. ETUDE DE LA FORMATION ET DE LA DESORPTION DE CO .....	169
3.2.1. <i>Analyses de la littérature</i> .....	169
3.2.2. <i>Énergies d'activation nécessaires à la formation et à la libération de CO</i> .....	171
3.3. ETUDE DE LA FORMATION ET DE LA DESORPTION EN CO <sub>2</sub> .....	175
3.3.1. <i>Analyse de la littérature</i> .....	175
3.3.2. <i>Énergies d'activations nécessaires à la libération et à la formation de CO</i> .....	177
3.4. ETUDE DE LA FORMATION ET DE LA LIBERATION DE CH <sub>4</sub> .....	179
3.4.1. <i>Analyse de la littérature</i> .....	179
3.4.2. <i>Analyse des énergies d'activation nécessaires à la libération de CH<sub>4</sub></i> .....	180
<b>4. PIEGEAGE DU CARBONE SUR LA SURFACE</b> .....	<b>181</b>
<b>CONCLUSION</b> .....	<b>185</b>
<b>REFERENCES</b> .....	<b>186</b>
<b>CONCLUSION GENERALE</b> .....	<b>189</b>

<b>ANNEXES .....</b>	<b>195</b>
<i>Annexe 2.1 : Représentation des plans (111) de la littérature.....</i>	<i>197</i>
<i>Annexe 3.1 : Paramètres structuraux de la zircon monoclinique.....</i>	<i>198</i>
<i>Annexe 3.2 : Convergence de l'énergie des différents systèmes de référence : points K et énergie de coupure nécessaire pour les différents pseudopotentiels utilisés .....</i>	<i>199</i>
<i>Annexe 3.3 : Equivalence entre les maillages en points K dans la zircon et dans le zirconium .....</i>	<i>200</i>
<i>Annexe 3.4 : Énergie de formation de la zircon .....</i>	<i>201</i>
<i>Annexe 3.5. Optimisation des paramètres avec l'énergie de formation du carbure de zirconium .....</i>	<i>203</i>
<i>Annexe 3.6 : Effet des pseudopotentiels et des énergies de coupure sur un site de l'atome de carbone .....</i>	<i>208</i>
<i>Annexe 3.7 : Énergies de migration et fréquences d'attaque entre les sites de surface.....</i>	<i>209</i>
<i>Annexe 4.1. Effets des pseudopotentiels et des énergies de coupure sur l'adsorption de la première molécule d'eau.....</i>	<i>211</i>
<i>Annexe 5.1 : Effet de la configuration optimale sur la stabilité des sites .....</i>	<i>212</i>
<i>Annexe 5.2 : Distance avec les atomes voisins pour les sites du carbone de surface et de subsurface dans la région n°2 .....</i>	<i>213</i>
<i>Annexe 5.3 : Spectre infrarouge pour mettre en évidence les structures S-O<sub>2</sub>COH et S-O<sub>2</sub>CO.....</i>	<i>216</i>
<i>Annexe 5.4 : Discussion sur la désorption de CH<sub>3</sub>OH .....</i>	<i>217</i>
<i>Annexe 5.5 : Informations sur la désorption de HCOH et HCOOH .....</i>	<i>218</i>
<i>Annexe C.1 : Mise en évidence des échanges d'atomes d'oxygène en surface et subsurface de la zircon.....</i>	<i>219</i>

## Introduction générale

L'énergie nucléaire est largement utilisée en France car elle permet de produire de l'électricité décarbonnée. Des déchets nécessitent cependant d'être traités et stockés. Le centre industriel de stockage géologique (CIGEO) est le projet français pour la gestion des déchets hautement radioactifs à longue durée de vie. De nombreux critères scientifiques, industriels, environnementaux et socio-économiques ont été étudiés pendant 20 ans pour choisir sa localisation sur la commune de Bures dans la Meuse et montrer sa sûreté. Il sera profond d'environ 500 mètres dans une couche d'argile de près de 150 mètres d'épaisseur comme le montre la Figure I.1. L'impact estimé de 0.01 mSv/an pour les populations proches du site est bien inférieur aux limites réglementaires de 1 mSv/an pour les expositions continues induites par des installations industrielles (article R 1333-8).

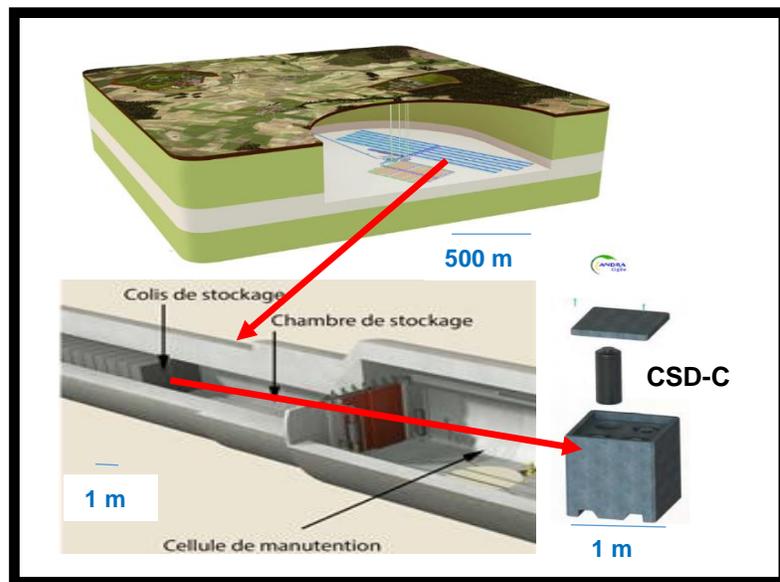


Figure I.1 : Organisation du stockage des CSD-C dans le projet CIGEO (référence : image du haut : ANDRA, <http://www.cigeo.com/le-fonctionnement-du-centre/les-installations-de-cigeo>, 2017, image en bas à gauche : alvéole de stockage de colis de déchets MA-VL, ANDRA, <http://www.cigeo.com/le-fonctionnement-du-centre/les-installations-de-cigeo>, 2017, image en bas à droite : document ANDRA, 2012).

Nous nous intéressons aux Colis Standard de Déchets Compactés (CSD-C) qui seront stockés à CIGEO. Dans le scénario de référence, ils seront mis par série de quatre dans des conteneurs en béton puis empilés dans des chambres spécifiques (Figure I.1). Les CSD-C sont majoritairement constitués

par les gaines usées du combustible du circuit primaire des centrales nucléaires illustrées en Figure I.2. Les gaines sont constituées d'alliages comme le zircaloy-4 où le zirconium est extrêmement majoritaire à plus de 97 %. L'étain, le fer et le chrome sont aussi présents dans les gaines en faibles proportions, i.e. respectivement inférieures à 2 %, 0.5% et 0.5 % (en masse) dans le cas du zircaloy-4. (Teodoro et al., 2007).

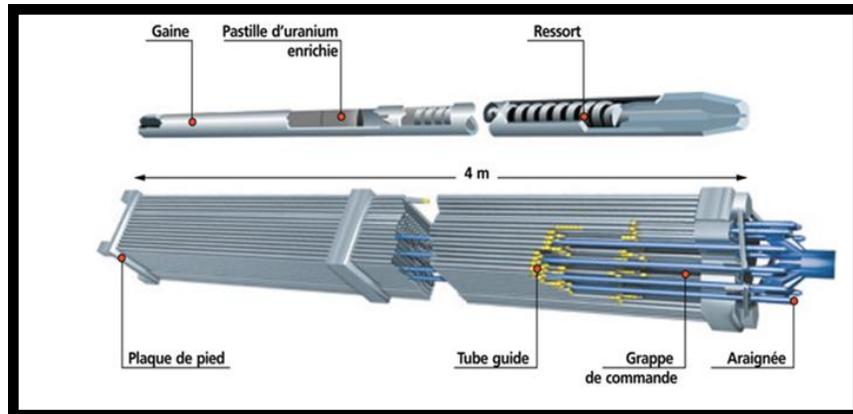


Figure I.2 : Représentation schématique d'une gaine et d'un assemblage de combustible (référence : EDF, page internet observée en 2017, <http://alsace.edf.com/investir/fessenheim-operations-de-rechargement-du-combustible-finalisees/>). Les gaines renferment 272 pastilles de combustible nucléaire constituées d'oxyde d'uranium ( $UO_2$ ) ou d'oxyde mixte uranium plutonium (MOX). L'ensemble de la gaine et du combustible forme un crayon de 4 mètre de hauteur. Une centrale nucléaire contient 150 à 200 assemblages de 264 crayons.

Après utilisation en centrale nucléaire, les gaines contiennent aussi de la zircone et des radionucléides. Comme le montre la Figure I.3, la zircone s'est formée suite à l'oxydation du zirconium avec l'eau du circuit primaire selon la réaction (1) (Roy & Burgess, 1970; Garcia & Beranger, 1999; Bouvier, 2000; Moya *et al.*, 2000). La quantité de zircone formée est fonction du temps passé en contact avec l'eau (Gosmain *et al.*, 2001). Son épaisseur est par exemple d'au moins 30  $\mu\text{m}$  après 6 cycles nucléaires pour une épaisseur de 570  $\mu\text{m}$  d'alliage de zirconium. Le nombre de cycles nucléaires varie entre 3 et 6 en fonction de la gestion du combustible. Les radionucléides se forment partout dans les gaines par activation neutronique des atomes interstitiels lors de la réaction nucléaire comme le montre la Figure I.3. Par exemple, le carbone 14 se forme selon les réactions (2) et (3) à partir des fractions isotopiques d' $^{17}\text{O}$  ( $1.83 \times 10^{-2}$  curies /g) et de  $^{14}\text{N}$  ( $8.7 \times 10^{-3}$  curies /g au maximum) (Wallace *et al.*, 1997). La réaction (3) est légèrement majoritaire par rapport à la (2) en raison des abondances isotopiques relatives de l'oxygène 17 et de l'azote 14 et de leurs quantités absolues dans les gaines.

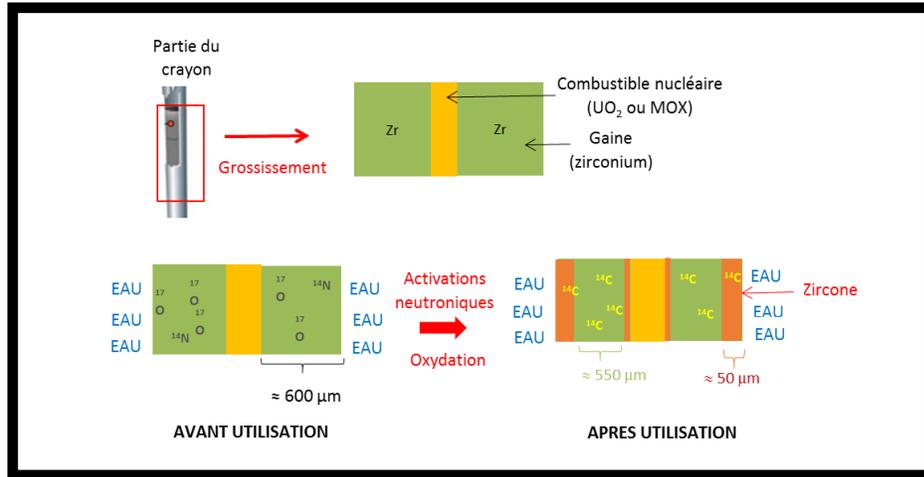
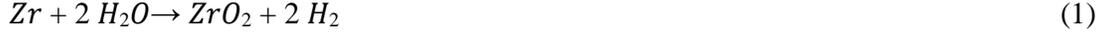


Figure I.3 : Formation de la zircone et du carbone 14 au sein des réacteurs nucléaires.  
Les échelles ne sont pas respectées.

Le processus de formation des CSD-C est présenté à la Figure I.4. Les assemblages (Figure I.2) sont d'abord coupés en rondins. Le combustible est dissout avec un traitement acide et les gaines restantes sont séchées et compactées en galette. Ces galettes sont ensuite insérées et empilés dans un colis métallique pour former un CSD-C. Le processus de compactage implique que la surface des disques soit composée de zircone.

Pour des raisons de sûreté, il est estimé que l'ensemble des atomes radioactifs des CSD-C seront libérés dans le milieu extérieur après un certain temps. Des études sont ainsi réalisées sur différents sujets (projet européen CAST " CARbon-14 Source Term" <https://www.projectcast.eu/>) afin de montrer que cette prévention pénalisante n'est peut-être pas nécessaire. Sur le sujet de la migration dans les galettes des CSD-C, l'étude est uniquement effectuée avec des méthodes de calcul. La très lente diffusion des radionucléides rend en effet les mesures expérimentales difficilement réalisables compte tenu des temps nécessaires d'observation. La spéciation qui peut prendre place une fois que le radionucléide a atteint la surface des galettes n'a pas encore été étudiée par des méthodes de calcul.

L'eau qui aurait traversée toutes les couches protectrices du site de stockage au bout de plusieurs milliers d'années pourrait jouer un rôle dans la spéciation du radionucléide et dans son transport en dehors du site de stockage. La migration et la spéciation des radionucléides sont ainsi analysées sur une échelle de temps de la centaine de milliers d'années à une température de 50 °C.

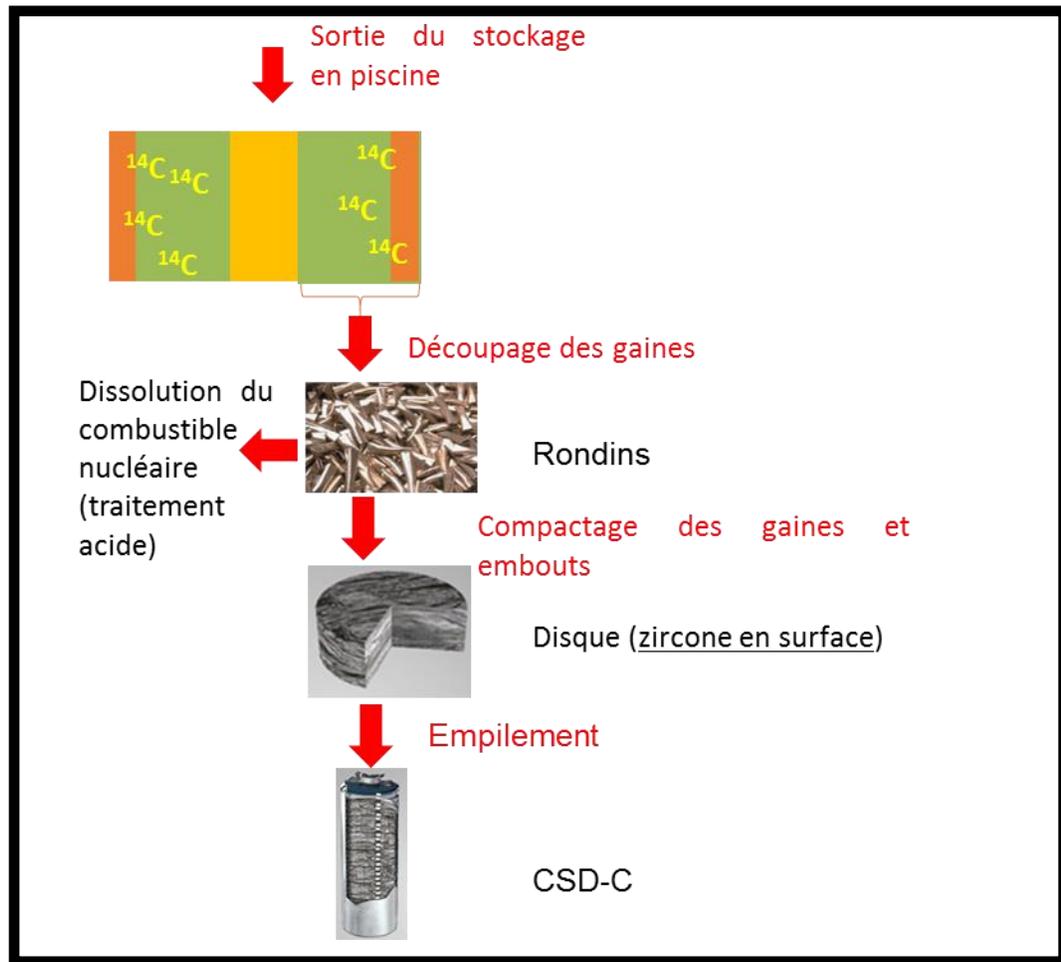


Figure I.4 : Fabrication des CSD-C (photos issues de l'ANDRA pour les rondins, le disque et les CSD-C). Les échelles ne sont pas respectées.

Dans cette thèse, nous prenons l'exemple du radionucléide carbone 14 en raison notamment de sa très grande présence dans la biosphère et dans la géosphère. Les coefficients de diffusion du carbone 14 ont été calculés dans des cristaux parfaits de zircone et de zirconium (Xu, 2015; Xu *et al.*, 2015, 2016). Les déplacements respectifs du carbone à 50 °C sont ainsi estimés à  $10^{-6}$   $\mu\text{m}$  et à 0.4  $\mu\text{m}$  en moyenne en 100 000 ans. Nous nous sommes alors demandé si la migration pouvait être accélérée dans

des zones locales de « porosités » des CSD-C, la compression des gaines (métal et oxyde) ne formant pas une galette strictement compacte. C'est pourquoi nous étudierons le coefficient de diffusion sur la surface anhydre de la zirconie. Nous nous intéresserons aussi au comportement du carbone lorsqu'il atteint la subsurface qui est caractérisée par une plus forte relaxation des atomes. Les molécules selon lesquelles le carbone pourrait être libéré à l'interface zirconie/eau seront enfin analysées car elles n'ont pas le même devenir suivant leurs caractéristiques. Les molécules minérales pourraient ainsi rester piégées dans les roches alors que les molécules organiques seraient plus mobiles.

Nous analyserons dans le premier chapitre les informations utiles de la littérature pour cette étude.

Nous détaillerons dans le deuxième chapitre les techniques de simulation multi-échelles utilisées dans cette étude. Nous utilisons la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et le Monte Carlo cinétique (KMC). La DFT permet de déterminer les énergies de migration du carbone à l'échelle atomique. Nous avons aussi utilisé la dynamique moléculaire *ab initio* pour simuler des évolutions rapides du système en fonction du temps à la température de 50 °C. Le KMC permet de simuler à l'échelle macroscopique la diffusion du carbone en fonction de la température.

L'enchaînement des chapitres présentant les résultats est montré sur la *Figure I.5*. L'étude traite de toutes les étapes entre la diffusion du carbone en subsurface de la zirconie jusqu'au départ en solution d'une molécule carbonée.

Nous étudierons le point **1** de la Figure I.5 dans le chapitre 3 :

- La migration du carbone du volume à la surface : Le système est différent de celui du volume. La relaxation des atomes dans cette région induit un nombre de sites bien plus élevé pour le carbone et une complexité supplémentaire. Le ralentissement ou l'accélération du carbone à l'approche de la surface sera analysé.
- La migration en surface : La diffusion du carbone pourrait être accélérée dans les « porosités » formées par le compactage des CSD-C. Nous déterminerons le coefficient de diffusion sur la surface anhydre pour estimer cette migration.

Nous étudierons le point **2** de la Figure I.5 dans le chapitre 4 :

- L'hydratation de la surface par une monocouche d'eau a déjà été étudiée dans la littérature. Nous comparerons ainsi les résultats de la littérature et nous reproduirons leurs configurations. Nous réaliserons notre propre étude pour déterminer la monocouche

d'hydratation.

- Nous augmenterons les degrés de liberté des molécules d'eau en multipliant par quatre l'aire de la surface. De nouvelles optimisations de la configuration d'hydratation seront réalisées en statique. La conservation de la périodicité de la configuration d'hydratation précédente sera notamment analysée.
- Nous compléterons notre étude statique par des calculs en dynamique moléculaire afin de vérifier la stabilité des structures optimisées.
- Nous vérifierons que la température de 50 °C ne modifie pas l'hydratation de la surface.
- Nous analyserons l'hydratation de la surface par un solvant explicitement décrit en dynamique moléculaire afin d'étudier les évolutions dans la configuration d'hydratation de la monocouche.
- Nous discuterons la configuration d'hydratation correspondant au pH basique de notre solution.

Nous étudierons le point 3 de la Figure I.5 dans le chapitre 5 :

- Nous partirons de la localisation la plus probable du carbone en première couche de subsurface pour déterminer sa configuration en surface après sa migration.
- Nous prendrons en compte le pH dans sa configuration de surface.
- Nous déterminerons les énergies nécessaires pour sa désorption. L'objectif est d'analyser l'ensemble des étapes qui peut lui permettre de désorber selon une forme moléculaire donnée ou de rester piégé en surface. Une analyse de l'énergie d'activation sera donnée pour chaque devenir du carbone.

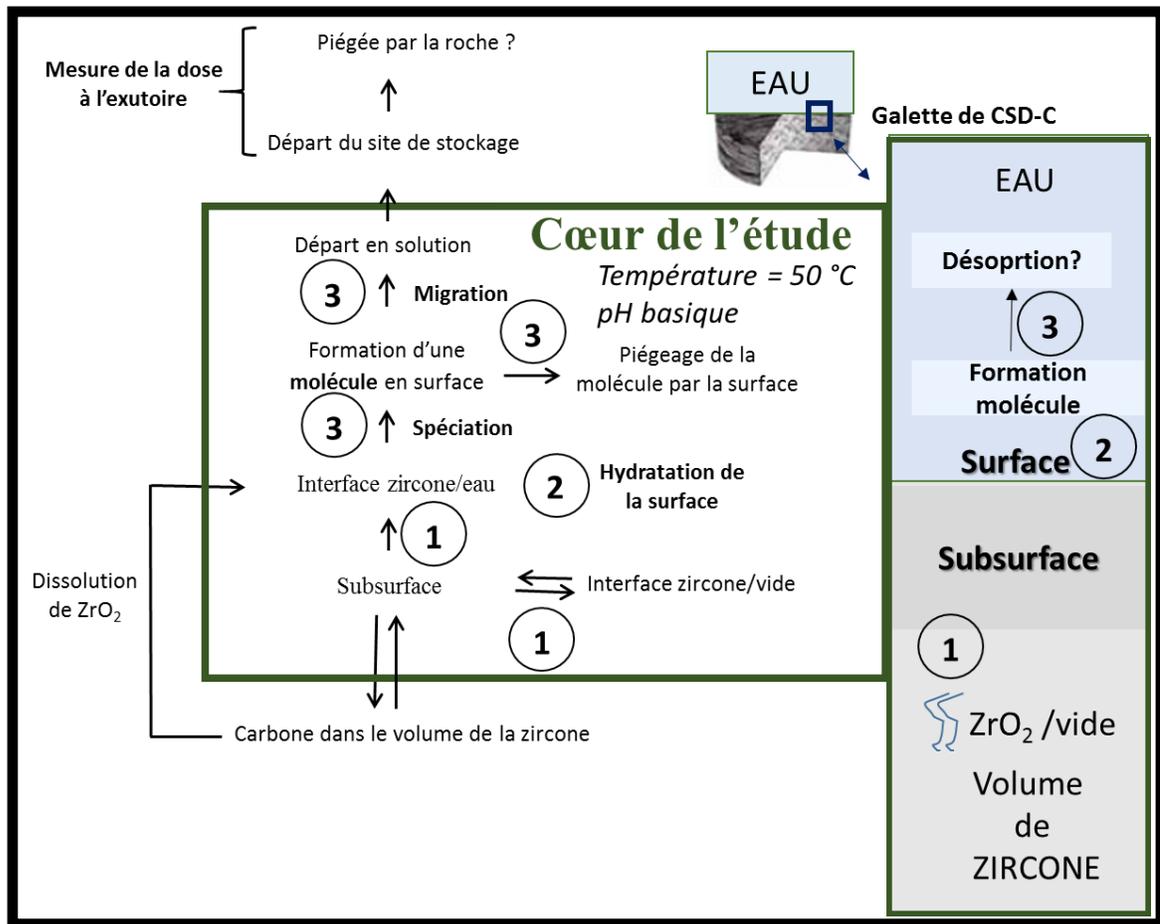


Figure I.5 : Schéma des évolutions du carbone 14 analysées dans cette étude.

L'étude ne traite pas du départ du site de stockage de la molécule carbonée ni du piégeage de celle-ci par la roche. Le départ en solution sous forme radicalaire n'est pas étudié car il est très improbable compte tenu de la réactivité des atomes d'oxygène de la surface.

L'ensemble de ces résultats donneront des informations pour les calculs des doses à l'exutoire de l'ensemble des radionucléides présents dans les CSD-C.

## Références

- Bouvier, P. (2000). Etude raman des distributions de phase et de contrainte dans des couches d'oxydation d'alliages de zirconium : étude spectroscopique des effets de pression et de température sur différentes zircons nanométriques. PhD. Institut national Polytechnique.
- Garcia, E. A. & Beranger, G. (1999). *J. Nucl. Mater.* **273**, 221–227.
- Gosmain, L., Valot, C., Ciosmak, D. & Sicardy, O. (2001). *Solid State Ion.* **141–142**, 633–640.
- Moya, J. ., Diaz, M., Bartolomé, J. ., Roman, E., Sacedon, J. . & Izquierdo, J. (2000). *Acta Mater.* **48**, 4749–4754.
- Roy, C. & Burgess, B. (1970). *Oxid. Met.* **2**, 235–261.
- Teodoro, C. A., da Silva, J. E., Terremoto, A. A., Castanheira, M., e Silva, A. T., Lucki, G. & Damy, A. M. (2007). *Int. Nucl. Atl. Conf. Proc.*
- Wallace, P. A., Campbell, M., Yang, Y., Holmes-Smith, A. S. & Uttamlal, M. (1997). *J. Lumin.* **72–74**, 1017–1019.
- Xu, Y. (2015). Etude de la diffusion du carbone dans le zirconium et la zircone en volume des gaines de combustible usées par simulations multi-échelles. PhD. Paris Saclay.
- Xu, Y., Roques, J., Domain, C. & Simoni, E. (2015). *Proc. ICAPP Int. Congr. Adv. Nucl. Power Plants.*
- Xu, Y., Roques, J., Domain, C. & Simoni, E. (2016). *J. Nucl. Mater.* **473**, 61–67.

## Chapitre 1 : Bibliographie générale

## Table des matières

<b>CHAPITRE 1 : BIBLIOGRAPHIE GENERALE .....</b>	<b>9</b>
<b>INTRODUCTION .....</b>	<b>11</b>
<b>1. SPECIFICITES DES CSD-C.....</b>	<b>11</b>
1.1. GESTION DES DECHETS NUCLEAIRES PAR L'ANDRA.....	11
1.2. COLIS STANDARD DE DECHETS COMPACTES (CSD-C).....	13
<b>2. CONDITIONS DE L'ETUDE.....</b>	<b>13</b>
2.1. FORMATION DU CARBONE 14.....	13
2.2. EAU A PH=12.5 .....	14
2.3. TEMPERATURE DE 50°C .....	15
2.4. MOLECULES SYNTHETISABLES .....	15
<b>3. LA ZIRCONNE .....</b>	<b>16</b>
3.1. PROPRIETES .....	16
3.2. DISSOLUTION NON DETECTEE DE LA ZIRCONNE.....	17
3.3. APPLICATIONS .....	17
3.4. ZIRCONNE MONOCLINIQUE.....	19
3.5. PLAN SURFACIQUE (111) .....	19
3.6. ÉVOLUTION DE LA ZIRCONNE DU REACTEUR AU COLIS.....	21
3.6.1. <i>Irradiation aux neutrons en service</i> .....	21
3.6.2. <i>Vieillessement thermique : transport</i> .....	21
3.6.3. <i>Compression et cisaillement : porosités</i> .....	21
3.6.4. <i>Stœchiométrie inexacte</i> .....	21
<b>CONCLUSION .....</b>	<b>22</b>
<b>REFERENCES .....</b>	<b>22</b>

# Introduction

Grâce à ses nombreuses propriétés physiques, chimiques et biochimiques, la zirconie a été l'objet de nombreuses recherches et applications au cours de ces cinquante dernières années. Quelques études ont été effectuées sur la zirconie au sein des CSD-C mais l'étude de la diffusion, de la spéciation et de la libération du carbone à l'interface zirconie/eau n'a encore jamais été abordée. Les connaissances actuelles sur la zirconie nous permettent de déduire sa phase et son plan surfacique majoritaire dans les conditions de stockage des CSD-C.

## 1. Spécificités des CSD-C

L'étude se limite aux Colis Standards de Déchets Compactés (CSD-C) qui ne représentent qu'une partie de l'ensemble des déchets nucléaires. Une description de la gestion des déchets nucléaires en France est proposée pour présenter la catégorie dans laquelle se situent les CSD-C.

### 1.1. Gestion des déchets nucléaires par l'ANDRA

L'Agence nationale pour la gestion des déchets radioactifs (ANDRA) est un établissement public créé en 1991 qui a pour rôle de gérer le traitement et le stockage de tous les déchets nucléaires. Elle est très contrôlée dans son fonctionnement parce que ses décisions finales doivent être acceptées par des représentants de la population française. L'ANDRA est placée sous la tutelle des ministères en charge de l'industrie et de la recherche de l'environnement. L'ANDRA est aussi contrôlée par l'autorité de sûreté nucléaire (ASN) et par une commission nationale d'évaluation qui transmet ses rapports au parlement. Enfin, l'office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et techniques examine tous les projets de l'ANDRA.

Tous les déchets ne nécessitent pas la même réponse en termes de traitement et de stockage. L'ANDRA classe ces déchets suivant leur niveau de radioactivité et leur période radioactive afin de catégoriser leurs dangers potentiels. Le Tableau 1.1 montre les quatre niveaux d'activité considérés pour la radioactivité : très faible, faible, moyenne et haute. Trois classes de période radioactive sont également définies : très courte, courte et longue lorsque la période est respectivement inférieure à 100 jours, inférieure ou égale à 31 ans et supérieure à 31 ans.

		PÉRIODE		
		Vie très courte (Période < 100 jours)	Vie courte (Période ≤ 31 ans)	Vie longue (Période > 31 ans)
ACTIVITÉ	Très faible activité (TFA)	Gestion par décroissance radioactive sur le site de production puis évacuation dans les filières conventionnelles	Stockage de surface (Centre industriel de regroupement, d'entreposage et de stockage - Cires)	
	Faible activité (FA)		Stockage de surface (Centre de stockage de l'Aube - CSA)	Stockage à faible profondeur (à l'étude dans le cadre de la loi du 28 juin 2006)
	Moyenne activité (MA)			
	Haute activité (HA)		Stockage réversible profond (à l'étude dans le cadre de la loi du 28 juin 2006)	

Tableau 1.1 : Classement des déchets radioactifs en France suivant leurs périodes et leurs activités (ANDRA, <http://www.andra.fr/pages/fr/menu1/les-dechets-radioactifs/comment-sont-classes-les-dechets-radioactifs-r-9.html>, 2017).

Un déchet nucléaire perd 1024 fois son activité initiale et la plus grosse partie de sa nuisance au bout de 10 périodes. Cela représente 3 ans, 310 ans et plus de 310 ans respectivement pour les déchets à vie très courte, courte et longue. Les déchets à vie très courte peuvent ainsi être gérés directement par les centrales alors que des infrastructures adaptées capables d'être transmises sur plusieurs générations doivent être mise en place pour les autres. Celles-ci sont prévues pour être de 4 types et se caractérisent notamment par la profondeur de stockage et par la sécurité de l'enrobage autour du déchet.

- Deux types de structures existent en surface. Les déchets à vie courte et longue de très faible activité sont stockés dans l'argile dans un centre dans l'Aube ouvert en 2003. Les déchets à vie courte de faible et moyenne activité sont constitués à plus de 80 % d'enrobage en béton ou en métal. Ils sont stockés dans le Cotentin (entre 1969 et 1994) et dans l'Aube (après 1992).

- Une structure est prévue à faible profondeur (encore en cours d'étude) pour les déchets de faible activité-vie longue (FA-VL) constitués par exemple de graphite ou de radifère.
- CIGEO est le projet à une profondeur de 500 mètres environ pour les déchets de hautes activités à vie courte et longue (HA) et les déchets de moyenne activités-vie longue (MA-VL).

### 1.2. Colis Standard de Déchets Compactés (CSD-C)

Les CSD-C font partie des MA-VL qui sont caractérisés par un niveau de radioactivité entre un million et un milliard de becquerels par gramme. Les MA-VL et les HA ne représentent que 3 % du volume total des déchets nucléaires mais plus de 98 % de la radioactivité. La très grande majorité de la radioactivité est ainsi concentrée dans une faible proportion en volume pour les déchets nucléaires. Les MA-VL ont un volume d'environ de 45000 m<sup>3</sup> actuellement l'ANDRA. 60 % des MA-VL (et 30 % des HA) destinés au stockage du projet CIGEO sont déjà produits. Ces derniers sont actuellement entreposés à la Hague, à Marcoule et à Cadarache.

Les CSD-C ne sont qu'un type de déchets parmi tous ceux traités par l'ANDRA. Ils représentent avec les HA plus de 98 % de la radioactivité totale des déchets nucléaires

## 2. Conditions de l'étude

### 2.1. Formation du carbone 14

Le carbone 14 se forme majoritairement à partir de l'oxygène 17 dans les gaines. Il est en revanche plus difficile de déterminer exactement la proportion d'oxygène 17 par rapport à celle d'azote 14 dans la zircone des gaines. Trois éléments interviennent :

- Dans l'eau du circuit primaire : La fraction isotopique  $^{17}\text{O} / ^{16}\text{O}$  est de l'ordre de 0.04 % et l'azote n'est pas présent.
- Dans les gaines : L'oxygène 17 est plus présent que l'azote 14 puisque les « spécifications » en concentration sont respectivement fixées à 2000 ppm et 60 ppm (en masse). La « spécification » est le niveau à partir duquel la gaine est considérée impropre à l'utilisation et est alors refondue. Les pourcentages massiques de l'oxygène 17 et du carbone sont respectivement entre 0.09 et 0.16 % et entre 0.008 et 0.027 %.
- Dans le combustible : L'azote 14 est plus présent que l'oxygène 17. c'est pourquoi l'azote 14 est plus expulsé dans la zone d'implantation lors de la fission. La zone d'implantation est l'ensemble du zirconium oxydé en zircone en raison de son voisinage avec le combustible nucléaire. L'épaisseur de cette zone est d'environ 10 µm.

Le volume de la zone d'implantation est plus faible que la zone d'oxydation par l'eau. L'oxygène 17 serait donc plus présent dans la zirconite que l'azote 14. Des données sur leurs concentrations exactes restent cependant nécessaires pour conclure sur l'origine majoritaire du carbone 14.

Le carbone 14 serait majoritairement formé par l'activation neutronique de l'oxygène 17 dans la zirconite.

## 2.2. Eau à pH=12.5

L'eau arrivant en contact des galettes a nécessairement un pH basique suite à la traversée des bétons. Ce pH estimé aux alentours de 12.5 peut influencer les mécanismes de formation de molécules carbonées à la surface des galettes.

L'eau entrant en contact avec la zirconite n'est aussi pas pure. Elle a en effet au moins été en contact avec la géosphère, les argiles, le béton du site géologique et le conteneur des CSD-C comme le montre la

Figure 1.1. Elle contient notamment de nombreux ions qui pourraient aussi influencer les mécanismes de formation des molécules carbonées.

La pression d'eau pourrait aussi atteindre 12 MPa au maximum.

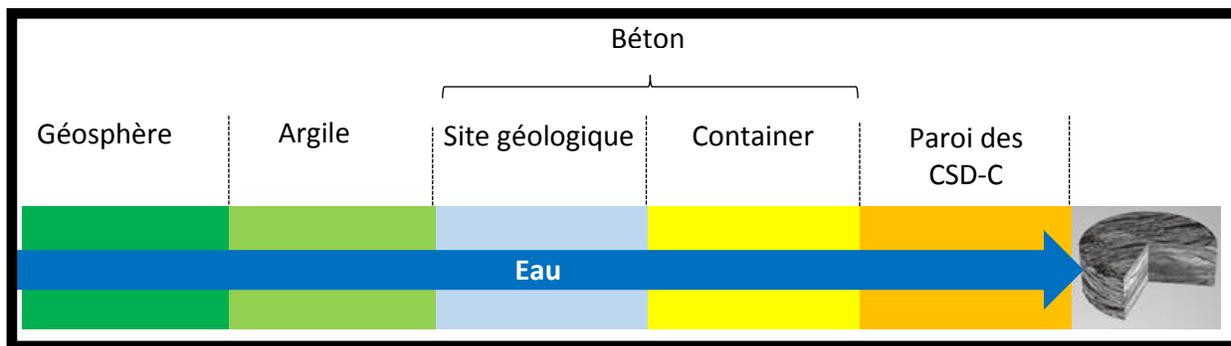


Figure 1.1 : L'eau peut rencontrer cinq environnements distincts avant d'être en contact avec les CSD-C (photo issue de l'ANDRA).

L'eau est considérée comme pure à pH basique dans nos simulations.

### 2.3. Température de 50°C

Les CSD-C sont dans une gamme de température limitée :

- La température est toujours supérieure à 10 °C en raison de la profondeur à 500 mètres du site de stockage. L'eau ne peut donc geler comme dans le milieu aérien.
- Nous estimons que la température ne dépasse pas 50 °C. La température peut augmenter avec le chauffage provoqué par les radioéléments comme le carbone 14. Ce chauffage sera néanmoins devenu quasiment inexistant quand l'eau rentrera dans le site de stockage dans des milliers d'années.

Nous considérons la température maximale à 50 °C pour notre étude.

La température étudiée de 50 °C est un maximum estimé.

### 2.4. Molécules synthétisables

Toutes les molécules composées de carbone, d'oxygène et d'hydrogène pourraient être théoriquement formées. La mesure de l'activité radiologique informe d'un nombre de carbone 14 de l'ordre de  $10^{18}$ - $10^{19}$  dans un CSD-C (Note interne AREVA, 2010). La probabilité pour que deux molécules carbonées diffusent à la même localisation sur la surface est donc extrêmement faible. Les molécules bicarbonées pourraient aussi être trop grandes pour traverser les petites mailles du béton par lesquelles l'eau rentre puis sort du site de stockage. Les molécules monocarbonées présentant des atomes d'hydrogène et d'oxygène sont ainsi uniquement prises en compte. L'ensemble des molécules à étudier devient  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{CH}_2\text{OOH}$ ,  $\text{CO}$  et  $\text{CO}_2$ . Nous ne nous intéresserons qu'aux plus simples dans un premier temps, i.e.  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  et  $\text{CH}_4$ .

Les mécanismes de formation des molécules d'intérêt peuvent théoriquement être de deux types :

- Le carbone peut réagir avec les atomes de la surface puis avec l'eau pour former ensuite une molécule d'intérêt.
- Le carbone part directement en solution sans réagir (même transitoirement) avec les atomes de la surface. Ce deuxième cas de figure est improbable car il y aura nécessairement une interaction pendant sa migration de la subsurface à la surface entre le carbone et les atomes de la surface qui constitue sa « cage » initiale.

La formation des molécules  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  et  $\text{CH}_4$  seront étudiées via un mécanisme où le carbone réagit avec les atomes de surface dans un premier temps.

### 3. La zircone

L'intérieur des galettes est composé d'un mélange de zirconium et de zircone où le zirconium est majoritaire. La surface des galettes est en revanche uniquement constituée de zircone pour deux raisons :

- Le mécanisme de compactage des gaines coupées implique qu'une partie de la zircone en surface des gaines se retrouve en surface des disques compactés.
- Le contact du zirconium avec de l'oxygène quel qu'il soit provoque une oxydation en zircone (Causey *et al.*, 2005).

Les surfaces des porosités est aussi de la zircone dans les CSD-C.

La zircone est le solide des interfaces solide/eau et solide/vide pris en compte dans nos simulations.

#### 3.1. Propriétés

La zircone est un des oxydes les plus attractifs scientifiquement et technologiquement. Elle a en effet un nombre élevé de propriétés physiques, chimiques et biochimiques (Tableau 1.2). Elle est par ailleurs étudiée depuis plus de 50 ans.

Propriété(s)	Commentaires / Explications
<b>Chimiques</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Matériau inerte dans le temps : pas de dissolution</li> <li>✓ Réactivité chimique : acide et base faible (Tanabe &amp; Yamaguchi, 1994), en raison des groupements hydroxyles (Jung et Bell, 2000)</li> <li>✓ Oxydant et réducteur</li> </ul>
<b>Physiques</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ <b>Conductivité :</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Des électrons à basse température avec une bande de conduction large</li> </ul> </li> <li>✓ Des ions oxygènes à l'état solide spécialement pour la zircone yttrée où la substitution du <math>Zr^{4+}</math> par <math>Y^{3+}</math> provoque la formation de lacunes d'oxygène</li> <li>✓ <b>Haute stabilité / résistance :</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• A la corrosion</li> <li>• A la fracture grâce à une haute dureté (Durandurdu, 2009)</li> <li>• A la radiation (Sickafus <i>et al.</i>, 2000, 2007)</li> <li>• A la température (Damyanova <i>et al.</i>, 2002; Zavodinsky &amp; Chibisov, 2006)</li> <li>• Au pH</li> <li>• Aux environnements : oxydants et réducteurs (Yamaguchi, 1994)</li> </ul> </li> <li>✓ <b>Indice haut de réfraction</b></li> </ul>
<b>Biochimique</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Élément biocompatible avec le corps humain</li> </ul>

Tableau 1.2 : *Quelques propriétés de la zircone.*

### 3.2. Dissolution non détectée de la zircone

Le carbone pourrait aussi être libéré via un mécanisme de dissolution du matériau. La dissolution de la zircone n'a pas été détectée lors d'études à EDF (Astorg, 2014). Elle est donc au moins inférieure à la limite de détection des mesures réalisées. La dissolution a été mesurée en milieu acide mais pas en milieu basique (Zouari, 2018). Seul, les mécanismes de migration du carbone en volume sont donc considérés dans cette étude.

### 3.3. Applications

La zircone présente aussi un nombre élevé d'applications (Tableau 1.3). Nous nous intéressons uniquement aux propriétés chimiques de la zircone pour notre étude. Nous nous limitons plus particulièrement à sa réactivité en tant qu'acide et base faible et à son comportement en tant qu'oxydants et réducteurs. Nous pourrions nous appuyer sur les applications concernant la catalyse sur le sujet de la spéciation du carbone et de sa libération à la surface.

Application	Commentaires / Explications
<b>Catalyse</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Support robuste pour la catalyse (Korhonen <i>et al.</i>, 2006; Adamski <i>et al.</i>, 1999; Rao <i>et al.</i>, 2010; Goscianska <i>et al.</i>, 2010)</li> <li>✓ Matériau actif (Reddy <i>et al.</i>, 2008; Matter <i>et al.</i>, 2004; Lindström &amp; Pettersson, 2001; Jung &amp; Bell, 2002; Koeppel &amp; Baiker, 1992)</li> </ul> <p><b>Trois types principaux de mécanisme :</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>✓ <b>Hydrogénation</b> : catalyse du fractionnement hétérolytique de l'hydrogène sur ses sites de paire acide-base (Syzgantseva <i>et al.</i>, 2010) <ul style="list-style-type: none"> <li>• Hydrogénation et isomérisation des alcènes : oléfines et diènes (Jung &amp; Bell, 2000)</li> <li>• Hydrogénation du monoxyde de carbone (Syzgantseva <i>et al.</i>, 2010) Hydrogénation des acides carboxyliques aromatiques (Syzgantseva <i>et al.</i>, 2010)</li> <li>• Hydrogénation des oléfines (Syzgantseva <i>et al.</i>, 2010)</li> <li>• Synthèse du méthanol à partir de CO/H<sub>2</sub> ou CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> ou CO<sub>2</sub>/ H<sub>2</sub> (Syzgantseva <i>et al.</i>, 2010) (composant actif et non catalyseur (Jung &amp; Bell, 2000; Rhodes &amp; Bell, 2005))</li> </ul> </li> <li>✓ <b>Déshydrogénation</b> : catalyseur permettant la rupture des liaisons C-H <ul style="list-style-type: none"> <li>• La déshydrogénation des alcanes (Korhonen <i>et al.</i>, 2007)</li> <li>• Oxydation partielle</li> <li>• Isomérisation des hydrocarbures</li> <li>• Synthèse des <math>\alpha</math>-oléfines à partir des alcools (Tanabe &amp; Yamaguchi, 1994)</li> </ul> </li> <li>✓ <b>Déshydrogénation, hydrogénation et oxydation</b> : la réaction du gaz à l'eau, formation de CO<sub>2</sub> et de H<sub>2</sub> à partir de CO et de H<sub>2</sub>O (Tibiletti <i>et al.</i>, 2006; Pigos <i>et al.</i>, 2007; Azzam <i>et al.</i>, 2007)</li> </ul>
<b>Nucléaire</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Media de passivation dans les déchets nucléaires (Cousland <i>et al.</i>, 2014)</li> <li>✓ Utilisation dans les réacteurs nucléaires : haute stabilité à la radiation (Sickafus <i>et al.</i>, 2000, 2007)</li> </ul>
<b>Micro-électronique</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Matériau de substitution du SiO<sub>2</sub></li> <li>✓ Oxydes métalliques semi-conducteurs avancés</li> </ul>
<b>Bio-médecine</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Implants de la hanche</li> <li>✓ Implants dentaires (Hisbergues <i>et al.</i>, 2009)</li> </ul>
<b>Autres</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Substitution des diamants</li> <li>✓ Barrière thermique dans les revêtements (Dewhurst &amp; Lowther, 1998)</li> <li>✓ Agent durcissant et renforçant dans l'ingénierie céramique (Clarke &amp; Levi, 2003)</li> <li>✓ Appareils d'accès à mémoire dynamique (Fiorentini &amp; Gulleri, 2002)</li> <li>✓ Détection de gaz (Tanabe &amp; Yamaguchi, 1994)</li> <li>✓ Solide dans les piles à combustible à oxyde solide (« Solid Oxide Fuel Cells » SOFC) (Zhu, 2009)</li> <li>✓ Support de chromatographie (Nawrocki <i>et al.</i>, 2004)</li> </ul>

Tableau 1.3 : Quelques applications de la zircono.

La zircono a de nombreuses propriétés et applications. Elle ne se dissout quasiment pas en milieu basique. C'est pourquoi le mécanisme par diffusion est maintenant étudié. Elle présente aussi des propriétés catalytiques intéressantes pour la formation de molécules carbonées à la surface.

### 3.4. Zircone monoclinique

La zircone présente trois phases stables à pression atmosphérique et pour différentes températures : monoclinique ( $P2_1/c$ ), tetragonale ( $P4_1/nmc$ ) et cubique ( $Fm\bar{3}m$ ). La phase monoclinique reste stable jusqu'à 1170 °C (à pression atmosphérique). La phase devient ensuite tetragonale et se maintient jusqu'à environ 2370 °C où elle devient cubique. Le point de fusion de la zircone est à 2670 °C environ (Jomard *et al.*, 1999).

La température de l'eau dans le circuit primaire se situe entre 292.2 °C et 328.2 °C. La zircone formée en surface des gaines est principalement monoclinique. Nous estimons que le compactage ne modifie pas la phase de la zircone même si la pression subie peut être élevée. Les températures ne permettent pas non plus un changement de la phase puisqu'elles restent inférieures à 450 °C dans tous le processus de transformation des gaines en CSD-C. La zircone au sein des CSD-C est donc majoritairement monoclinique.

### 3.5. Plan surfacique ( $\bar{1}11$ )

Le plan surfacique le plus stable est normalement majoritaire par rapport aux autres en surface des CSD-C. Les résultats de la littérature recensés au Tableau 1.4 peuvent ainsi être discutés en analysant la corrélation entre stabilité calculée et proportion expérimentale.

Plans de coupe	Expérimental : Proportion relative (*) (McMurdie <i>et al.</i> , 1986)	Calcul : Energie de surface (J/m <sup>2</sup> )	
		GGA (Piskorz <i>et al.</i> , 2011)	LDA (Christensen & Carter, 1998)
( $\bar{1}11$ )	100	0.87	1.60
(111)	68	1.06	1.86
( $\bar{1}01$ )	NC	1.23	2.02
(011)	10	1.34	2.31
(001)	3	1.35	2.43
(110)	14	1.42	2.25
(100)	NC	1.47	2.28
(101)	NC	1.52	2.73
(010)	NC	1.75	3.50

Tableau 1.4 : Proportions expérimentales et énergies de surface calculées des plans de la zircone monoclinique (NC : non communiqué). (\*) Les propositions surfaciques sont données par rapport à la surface occupée par le plan le plus stable ( $\bar{1}11$ ).

Il existe 9 plans de coupe stables et non équivalents pour la zircone monoclinique ayant pour indice de Miller (001), (010), (100), (110), (101), (011), ( $\bar{1}01$ ), (111) et ( $\bar{1}11$ ) (Christensen & Carter, 1998). Seulement les plans (001), (110), (011), ( $\bar{1}01$ ), (111) et ( $\bar{1}11$ ) sont observées expérimentalement avec différentes préparations (Kasatkin *et al.*, 2004; Angeles-Chavez *et al.*, 2009; Kumari *et al.*, 2008; Sadowska-Rociek *et al.*, 2009).

Les résultats sont cohérents pour les deux premiers plans entre calculs DFT, en LDA et en GGA, et mesures expérimentales (Tableau 1.4). Le plan ( $\bar{1}11$ ) est le plus présent expérimentalement et a l'énergie de surface la plus basse par calcul. Le plan (111) est le deuxième plus présent et le deuxième plus stable. Le ratio de l'aire du plan ( $\bar{1}11$ ) sur l'aire du plan (111) est de 68 % (McMurdie *et al.*, 1986). Les résultats sont moins cohérents entre les résultats expérimentaux et théoriques pour les plans suivants mais ils sont de toute façon bien moins stables et bien moins présents.

La valeur expérimentale de l'enthalpie de surface du plan ( $\bar{1}11$ ) d'une zircone en conditions anhydres est de 3.4 +/- 0.3 J/m<sup>2</sup> (Radha *et al.*, 2009). Cette valeur ne correspond pas aux calculs de la

littérature de  $0.86 \text{ J/m}^2$  (Piskorz *et al.*, 2011). Il n'y a pas d'autres mesures expérimentales de l'enthalpie de surface d'après nos connaissances.

Nous considérons le plan  $(\bar{1}11)$ , le plus stable de la zirconite monoclinique, pour notre étude.

### 3.6. Évolution de la zirconite du réacteur au colis

Le vécu de la zirconite remet potentiellement en cause sa simulation en cristal parfait dans l'étude. C'est pourquoi toutes les causes à l'origine de l'apparition de défauts sont recensées.

#### 3.6.1. Irradiation aux neutrons en service

Des études par simulation montrent que l'irradiation aux neutrons pendant la réaction nucléaire induit des défauts au sein du zirconium et de la zirconite (Iltis *et al.*, 1995; Simeone *et al.*, 2000, 2002; Gibert-Mougel *et al.*, 2001). Les défauts créés sous irradiation sont les atomes interstitiels et les lacunes. Les lacunes favorisent la rétention du carbone dans la zirconite (Xu, 2015).

#### 3.6.2. Vieillesse thermique : transport

La température subie par la zirconite lors du transport a pu atteindre  $450^\circ\text{C}$ . La température pourrait provoquer un recuit partiel des défauts d'irradiation mais ne changerait pas la phase monoclinique (stable jusqu'à  $1100^\circ\text{C}$ ).

#### 3.6.3. Compression et cisaillement : porosités

La compression et le cisaillement de la zirconite pour former les galettes des CSD-C pourraient créer des porosités à l'intérieur des galettes. La migration du carbone peut en revanche être plus rapide (par rapport à la migration interstitielle en volume) sur la surface de ces porosités. C'est pourquoi une interface zirconite/vide est prise en compte pour estimer la diffusion sur la surface anhydre.

#### 3.6.4. Stœchiométrie inexacte

La zirconite n'est pas parfaitement stœchiométrique avec un peu moins de deux atomes d'oxygène pour un zirconium. La concentration des lacunes est tout de même contrôlée pour être très basse en diminuant le pourcentage en étain des alliages (Garde & Bradley, 1994).

Nous prenons en compte les porosités locales des galettes en déterminant la migration du carbone sur une surface anhydre. Dans ce travail, nous nous sommes limités à un cristal de zirconite monoclinique stœchiométrique avec une surface  $(\bar{1}11)$ .

## Conclusion

EDF, en tant que producteur d'électricité d'origine nucléaire et donc producteur responsable de déchets, étudie en collaboration avec les autres industriels de la filière et l'ANDRA (agence nationale pour la gestion des déchets radioactifs) le comportement des déchets qui seront stockés à CIGEO (centre industriel de stockage géologique). L'ANDRA peut ainsi adapter au mieux les prévisions de construction du projet de stockage CIGEO à Bures pour qu'il ne dépasse pas l'impact de 0.01 mSv/an pendant toute sa durée de fonctionnement (ANDRA). Nous déduisons grâce aux cinquante dernières années d'études sur la zirconite que nous pouvons nous limiter dans nos conditions à la face ( $\bar{1}11$ ) de la zirconite monoclinique. L'eau qui entrera en contact avec les CSD-C est considérée comme pure à un pH de l'ordre de 12.5 et ayant une pression de l'ordre de 12 MPa. Les propriétés de catalyse de la zirconite peuvent être utilisées pour déduire des informations pertinentes sur la formation et la libération de molécules d'intérêt.

## Références

- Adamski, A., Sojka, Z., Dyrek, K., Che, M., Wendt, G. & Albrecht, S. (1999). *Langmuir*. **15**, 5733–5741.
- Angeles-Chavez, C., Salas, P., Díaz-Torres, L. A., de la Rosa, E., Esparza, R. & Perez, R. (2009). *Microsc. Microanal.* **15**, 46–53.
- Astorg, A. (2014). Rapport de Stage (Master) Lille: Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille.
- Azzam, K., Babich, I., Seshan, K. & Lefferts, L. (2007). *J. Catal.* **251**, 153–162.
- Causey, R. A., Cowgill, D. F. & Nilson, R. H. (2005). Review of the Oxidation Rate of Zirconium Alloys, Sandia National Laboratories, unlimited release 2005.pdf New Mexico California US: Sandia National Laboratories.
- Christensen, A. & Carter, E. A. (1998). *Phys. Rev. B*. **58**, 8050.
- Clarke, D. R. & Levi, C. G. (2003). *Annu. Rev. Mater. Res.* **33**, 383–417.
- Cousland, G. P., Mole, R. A., Elcombe, M. M., Cui, X. Y., Smith, A. E., Stampfl, C. M. & Stampfl, A. P. J. (2014). *J. Phys. Chem. Solids*. **75**, 351–357.
- Damyanova, S., Petrov, L., Centeno, M. . & Grange, P. (2002). *Appl. Catal. Gen.* **224**, 271–284.
- Dewhurst, J. K. & Lowther, J. E. (1998). *Phys. Rev. B*. **57**, 741–747.

- Durandurdu, M. (2009). *EPL Europhys. Lett.* **88**, 66001.
- Fiorentini, V. & Gulleri, G. (2002). *Phys. Rev. Lett.* **89**, 1–4.
- Garde, A. & Bradley, E. (1994). Zirconium in the Nuclear Industry: Tenth International Symposium  
100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959: ASTM  
International.
- Gibert-Mougel, C., Couvreur, F., Costantini, J. ., Bouffard, S., Levesque, F., Hémon, S., Paumier, E.  
& Dufour, C. (2001). *J. Nucl. Mater.* **295**, 121–125.
- Goscianska, J., Ziolk, M., Gibson, E. & Daturi, M. (2010). *Catal. Today.* **152**, 33–41.
- Hisbergues, M., Vendeville, S. & Vendeville, P. (2009). *J. Biomed. Mater. Res. B Appl. Biomater.* **88B**,  
519–529.
- Iltis, X., Lefebvre, F. & Lemaignan, C. (1995). *J. Nucl. Mater.* **224**, 121–130.
- Jomard, G., Petit, T., Pasturel, A., Magaud, L., Kresse, G. & Hafner, J. (1999). *Phys. Rev. B.* **59**, 4044–  
4052.
- Jung, K. T. & Bell, A. T. (2002). *Catal. Lett.* **80**, 63–68.
- Jung, K.-D. & Bell, A. T. (2000). *J. Catal.* **193**, 207–223.
- Kasatkin, I., Girgsdies, F., Ressler, T., Caruso, R. A., Schattka, J. H., Urban, J. & Weiss, K. (2004). *J.  
Mater. Sci.* **39**, 2151–2157.
- Koepfel, R. A. & Baiker, A. (1992). *Appl. Catal. A.* **102**, 77–102.
- Korhonen, S. T., Airaksinen, S. M. K., Bañares, M. A. & Krause, A. O. I. (2007). *Appl. Catal. Gen.*  
**333**, 30–41.
- Korhonen, S. T., Airaksinen, S. M. K. & Krause, A. O. I. (2006). *Catal. Today.* **112**, 37–39.
- Kumari, L., Li, W. & Wang, D. (2008). *Nanotechnology.* **19**, 195602.
- Lindström, B. & Pettersson, L. J. (2001). *Int. J. Hydrog. Energy.* **26**, 923–933.
- Matter, P., Braden, D. J. & Ozkan, U. S. (2004). *J. Catal.* **223**, 340–351.
- McMurdie, H. F., Morris, M. C., Evans, E. H., Paretzkin, B., Wong-Ng, W., Zhang, Y. & Hubbard, C.  
R. (1986). *Powder Diffr.* **1**, 334–345.

- Nawrocki, J., Dunlap, C., Li, J., Zhao, J., McNeff, C. ., McCormick, A. & Carr, P. . (2004). *J. Chromatogr. A*. **1028**, 31–62.
- Note interne AREVA (2010). NT011904/DEF/080226 AREVA.
- Pigos, J. M., Brooks, C. J., Jacobs, G. & Davis, B. H. (2007). *Appl. Catal. Gen.* **328**, 14–26.
- Piskorz, W., Gryboś, J., Zasada, F., Cristol, S., Paul, J.-F., Adamski, A. & Sojka, Z. (2011). *J. Phys. Chem. C*. **115**, 24274–24286.
- Radha, A. V., Bomati-Miguel, O., Ushakov, S. V., Navrotsky, A. & Tartaj, P. (2009). *J. Am. Ceram. Soc.* **92**, 133–140.
- Rao, K. N., Reddy, B. M. & Park, S.-E. (2010). *Appl. Catal. B Environ.* **100**, 472–480.
- Reddy, B. M., Jin, H., Han, D.-S. & Park, S.-E. (2008). *Catal. Lett.* **124**, 357–363.
- Rhodes, M. & Bell, A. (2005). *J. Catal.* **233**, 198–209.
- Sadowska-Rociak, A., Kurdziel, M., Szczepaniec-Cięciak, E., Riesenmey, C., Vaillant, H., Batton-Hubert, M. & Piejko, K. (2009). *Waste Manag. Res.* **27**, 966–975.
- Sickafus, K. E., Grimes, R. W., Valdez, J. A., Cleave, A., Tang, M., Ishimaru, M., Corish, S. M., Stanek, C. R. & Uberuaga, B. P. (2007). *Nat. Mater.* **6**, 217–223.
- Sickafus, K. E., Minervibi, L., Grimes, R. W., Valdez, J. A., Ishimaru, M., McClellan, K. J. & Hartmann, T. (2000). *Science*. **289**, 748–751.
- Simeone, D., Bechade, J. L., Gosset, D., Chevarier, A., Daniel, P., Pilliaire, H. & Baldinozzi, G. (2000). *J. Nucl. Mater.* **281**, 171–181.
- Simeone, D., Gosset, D., Bechade, J. L. & Chevarier, A. (2002). *J. Nucl. Mater.* **300**, 27–38.
- Syzgantseva, O., Calatayud, M. & Minot, C. (2010). *J. Phys. Chem. C*. **114**, 11918–11923.
- Tanabe, K. & Yamaguchi, T. (1994). *Catal. Today*. **20**, 185–199.
- Tibiletti, D., Meunier, F., Goguet, A., Reid, D., Burch, R., Boaro, M., Vicario, M. & Trovarelli, A. (2006). *J. Catal.* **244**, 183–191.
- Xu, Y. (2015). Etude de la diffusion du carbone dans le zirconium et la zirconie en volume des gaines de combustible usées par simulations multi-échelles. PhD. Paris Saclay.

Yamaguchi, T. (1994). *Catal. Today*. **20**, 199–217.

Zavodinsky, V. G. & Chibisov, A. N. (2006). *J. Phys. Conf. Ser.* **29**, 173–176.

Zhu, B. (2009). *Int. J. Energy Res.* **33**, 1126–1137.

Zouari, W. (2018). Etude de la solubilité de l'oxyde de zirconium et de sa réactivité de surface en milieu aqueux. PhD. Université de Bretagne-Loire.

## Chapitre 2 : Méthodologie

## Table des matières

<b>CHAPITRE 2 : METHODOLOGIE.....</b>	<b>27</b>
<b>INTRODUCTION .....</b>	<b>30</b>
<b>1. RAPPELS THEORIQUES .....</b>	<b>30</b>
1.1. INTRODUCTION A LA MECANIQUE QUANTIQUE .....	30
1.2. METHODE DE HARTREE-FOCK.....	33
1.2.1. <i>Principes</i> .....	33
1.2.2. <i>Méthodes post Hartree-Fock</i> .....	34
1.3. THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITE.....	35
1.3.1. <i>Principes</i> .....	35
1.3.2. <i>Méthode de Kohn-Sham</i> .....	36
1.3.3. <i>Approximation de la densité locale (LDA)</i> .....	37
1.3.4. <i>Approximation généralisée du gradient de la densité (GGA)</i> .....	38
1.3.5. <i>Fonctionnelles hybrides</i> .....	38
<b>2. NOTION D'ONDE PLANE .....</b>	<b>39</b>
2.1. SYSTEMES PERIODIQUES, CONDITIONS AUX LIMITES PERIODIQUES .....	39
2.2. DESCRIPTION DES INTERACTIONS ELECTRONS-IONS : LES PSEUDOPOTENTIELS .....	41
<b>3. LECODEDE CALCUL ET LA CONSTRUCTION DE LA SURFACE .....</b>	<b>43</b>
3.1. CODE VASP.....	43
3.2. CONSTRUCTION DE LA SURFACE.....	44
3.3. REPRESENTATIONS DU PLAN (111).....	45
<b>4. DETERMINATION DE LA STRUCTURE ELECTRONIQUE : OPTIMISATIONS GEOMETRIQUES.....</b>	<b>47</b>
4.1. RELAXATION DES STRUCTURES .....	47
4.2. ÉNERGIE D'INTERACTION.....	48
4.3. ÉNERGIE DE SURFACE .....	48
4.4. RELAXATION INTERCOUCHE .....	49
<b>5. CALCUL DU COEFFICIENT DE DIFFUSION .....</b>	<b>49</b>
5.1. DETERMINATION DU CHEMIN DE REACTION : LA METHODE NUDGED ELASTIC BAND.....	49
5.2. CALCUL DES FREQUENCES D'ATTAQUE .....	52
5.3. PROBABILITES DE SAUTS.....	52
5.4. MONTE CARLO CINETIQUE .....	52
5.5. CALCUL DU COEFFICIENT DE DIFFUSION .....	53
<b>6. LA DYNAMIQUE MOLECULAIRE, NOTIONS GENERALES .....</b>	<b>54</b>
6.1. DEFINITION .....	54
6.2. ENSEMBLES STATISTIQUES.....	55

## Chapitre 2

6.3.	DYNAMIQUE MOLECULAIRE A TEMPERATURE FINIE, LE THERMOSTAT DE NOSE-HOOVER .....	55
6.4.	OBTENTION DES TRAJECTOIRES.....	55
6.5.	DYNAMIQUE MOLECULAIRE <i>AB INITIO</i> .....	56
6.6.	DYNAMIQUE BORN-OPPENHEIMER.....	57
<b>7.</b>	<b>METHODE MUSIC : APPLICATION AUX SURFACES D'OXYDES.....</b>	<b>58</b>
<b>8.</b>	<b>MOYENS DE CALCUL.....</b>	<b>60</b>
	<b>CONCLUSION .....</b>	<b>60</b>
	<b>REFERENCES .....</b>	<b>60</b>

## Introduction

Les méthodes que nous utilisons pour résoudre notre problématique sont multi-échelles. Nous partons en effet de l'échelle atomique jusqu'aux échelles atteintes lors de la migration du carbone. Ce chapitre permet d'expliquer les méthodes utilisées et les choix réalisés pour décrire le système d'étude dans les meilleures conditions. Après des rappels théoriques, nous expliquerons comment les ondes planes nous permettent de décrire le système étudié. Nous détaillerons aussi le calcul du coefficient de diffusion du carbone. Nous expliquerons enfin le fonctionnement de la dynamique moléculaire.

### 1. Rappels théoriques

#### 1.1. Introduction à la mécanique quantique

La recherche sur le rayonnement du corps noir était à la pointe à la fin du XIX<sup>ème</sup> siècle, mais ce n'est qu'au début du XX<sup>ème</sup> siècle que Planck l'explique avec sa loi du rayonnement thermique. L'énergie émise par les atomes, entre les états excités est ainsi quantifiée alors que la mécanique classique prédisait un continuum d'états (Planck, 1901). Einstein expose en 1905 ses théories révolutionnaires sur la nature corpusculaire de la lumière suite à ses recherches sur l'effet photoélectrique (Einstein, 1905). En corroborant l'hypothèse des quantas énergétiques de Planck, il démontre que la lumière se comporte simultanément comme une onde et un flux de particules. De Broglie généralise en 1924 cette dualité onde-corpuscule de la lumière à l'ensemble des particules matérielles qui doivent ainsi être associées à une onde réelle reliée à la quantité de mouvement (Broglie, 1924). Schrödinger généralise en 1925 cette approche avec son équation éponyme (Schrödinger, 1926) :

$$\hat{H}|\psi(\vec{r}, t)\rangle = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2|\psi(\vec{r}, t)\rangle + \hat{V}(\vec{r}, t)|\psi(\vec{r}, t)\rangle \quad (2.1)$$

L'information que l'on peut obtenir d'un système constitué d'un ensemble de particules soumis à un potentiel  $\hat{V}(\vec{r}, t)$  est contenue dans la fonction d'onde  $\Psi(\vec{r}, t)$  dépendante du temps  $t$  et de la position  $\vec{r}$  de la particule. A chaque grandeur physique mesurable correspond un opérateur. L'énergie du système est définie comme égale à la valeur propre de l'opérateur hamiltonien  $\hat{H}$ . La recherche des fonctions propres de l'opérateur hamiltonien, décrivant les états du système, constitue l'opération fondamentale de la mécanique quantique.

Expérimentalement, la valeur macroscopique d'une observable  $A_{\text{obs}}$  est égale à la moyenne temporelle  $\langle A \rangle_{\text{temps}}$  des valeurs instantanées  $A(t)$  de cette grandeur prises sur un temps relativement long en dynamique moléculaire selon la vision de Boltzmann.  $A_{\text{obs}}$  est calculée par une moyenne d'ensemble statistique selon la vision de Gibbs en Monte Carlo. Par définition, un ensemble statistique correspond à une collection de toutes les configurations d'un système, définies dans l'espace des phases, qui décrivent un même état thermodynamique du système étudié.

$\hat{H}$  ne dépend pas du temps dans la plupart des cas et l'Équation 2.1 devient :

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \hat{V}(\vec{r}) \right] \Psi(\vec{r}) = E(\vec{r}) \Psi(\vec{r}) \quad (2.2)$$

où  $E$  est l'énergie totale du système. En considérant  $\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m}$  l'opérateur énergie cinétique,  $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$  et la forme réduite de l'équation de Schrödinger donne :

$$\hat{H}(\vec{r}) = E\Psi(\vec{r}) \quad (2.3)$$

Avec un système de  $n$  électrons en interaction avec  $N$  noyaux décrit par la fonction d'onde poly-électronique  $\Psi = \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n)$  d'énergie  $E$ , l'hamiltonien total du système est défini en unités atomiques par :

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{A=1}^N \frac{\nabla_A^2}{M_A} - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_A}{r_{Ai}} + \sum_{A=1}^N \sum_{B>A}^N \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{r_{ij}} = \hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN} \quad (2.4)$$

$i$  et  $j$  indicent les électrons tandis que  $A$  et  $B$  indicent les noyaux,  $r_{Ai}$ ,  $r_{ij}$  et  $r_{AB}$  sont respectivement les distances noyau /électron, électron/électron et noyau/noyau.  $M_A$  et  $Z_A$  sont respectivement la masse et la charge du noyau considéré.

$$\hat{T}_N = -\frac{1}{2} \sum_{A=1}^N \frac{\nabla_A^2}{M_A} \text{ est l'opérateur d'énergie cinétique des noyaux}$$

$$\hat{T}_e = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 \text{ est l'opérateur d'énergie cinétique des électrons}$$

$$\hat{V}_{Ne} = -\sum_{A=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_A}{r_{Ai}} \text{ est l'opérateur d'énergie d'attraction noyaux / électrons,}$$

$$\hat{V}_{NN} = \sum_{A=1}^N \sum_{B>A}^N \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} \text{ est l'opérateur d'énergie de répulsion noyau/ noyau et}$$

$$\hat{V}_{ee} = \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{r_{ij}} \text{ est l'opérateur d'énergie de répulsion électron / électron.}$$

La résolution exacte de l'équation de Schrödinger est pratiquement impossible dans le cas de système poly-électroniques. Les méthodes de chimie quantique visent donc à résoudre au mieux cette équation en mettant en place un certain nombre d'approximations. La plus simple d'entre elles, commune à toutes les méthodes quantiques, est l'approximation de Born-Oppenheimer. Elle utilise le fait que les noyaux sont beaucoup plus lourds que les électrons ( $M_p = 1836 M_e$ ), et donc que leurs mouvements sont beaucoup plus lents. Pour une position donnée des noyaux, les électrons sont considérés capables de se réorganiser instantanément. L'approximation de Born-Oppenheimer (BO) découple donc le mouvement des électrons et des noyaux (Born & Oppenheimer, 1927) (Équation 2.5).

$$\Psi \approx \Psi_{BO} = \Psi_{\text{élec}} \times \Psi_{\text{noyaux}} \quad (2.5)$$

Ainsi, pour les deux termes de l'Équation 2.4 ne dépendant que des noyaux,  $\hat{T}_N$  est négligé et  $\hat{V}_{NN}$  est constant. L'équation de Schrödinger est résolue pour cette position des noyaux et les hamiltoniens électronique et nucléaires s'écrivent :

$$\hat{H}_{\text{élec}} = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_i \sum_A \frac{Z_A}{R_{Ai}} + \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} = \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} \quad (2.6)$$

$$\hat{H}_{\text{noyaux}} = -\frac{1}{2} \sum_A \frac{\nabla_A^2}{M_A} + \sum_{A < B} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} = \hat{T}_N + \hat{V}_{NN} \approx \hat{V}_{NN} \quad (2.7)$$

Malgré ces simplifications, la résolution de cette équation pour un système à  $n$  électrons reste difficile car elle dépend de  $(3N + 3n)$  coordonnées d'espace et de  $n$  coordonnées de spin.

### Principe variationnel

Le principe variationnel (Gunnarsson & Lundqvist, 1976) établit que l'énergie d'un système chimique  $\bar{E}(\psi)$  calculée par n'importe quelle méthode approximative sera toujours supérieure ou égale à l'énergie exacte  $E$  de l'état fondamental. Il permet de proposer une solution approchée de l'équation de Schrödinger sans la résoudre directement. Plus la fonction d'onde correspond à un état d'énergie minimale, meilleure elle est. Nous recherchons donc la fonction d'onde pour laquelle la dérivée  $\delta \bar{E}(\psi)$  de l'énergie est nulle (en vérifiant en même temps la condition de normalisation). Il est impossible dans la pratique de tester toutes les fonctions d'onde envisageables. Le principe variationnel n'est ainsi appliqué que dans un sous-espace de l'espace des fonctions d'onde et suppose donc une limitation. En effet, il n'y a quasiment aucune chance que la fonction d'onde exacte se trouve dans le sous-espace sélectionné.

## 1.2. Méthode de Hartree-Fock

### 1.2.1. Principes

La méthode de Hartree proposée en 1927 consiste à calculer les fonctions d'ondes polyélectroniques avec un produit de fonctions d'ondes monoélectroniques (Hartree, 1928). Fock la corrige en 1930 car elle ne respecte pas le principe d'antisymétrie de la fonction d'onde (Fock, 1930). Les électrons pourraient en effet être dans le même état quantique : impossible d'après le principe d'exclusion de Pauli. La méthode, nommée alors Hartree-Fock (Rivail, 1999), permet une résolution approchée de l'équation de Schrödinger d'un système quantique à  $n$  électrons et  $N$  noyaux. La fonction d'onde poly-électronique  $\psi_{HF}$  s'écrit sous la forme d'un déterminant de Slater composé de spinorbitales mono-électroniques  $\varphi_i(j)$  :

$$\psi_{HF}(1,2,\dots,n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1) & \varphi_2(1) & \dots & \varphi_n(1) \\ \varphi_1(2) & \varphi_2(2) & \dots & \varphi_n(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_1(n) & \varphi_2(n) & \dots & \varphi_n(n) \end{vmatrix} \quad (2.8)$$

Les spinorbitales  $\varphi_i(i)$  sont solutions de l'équation de Hartree-Fock :

$$\hat{f} \varphi_i(i) = \varepsilon_i \varphi_i(i) \quad (2.9)$$

où  $\varepsilon_i$  représente les énergies associées aux orbitales moléculaires décrites par les spin-orbitales  $\varphi_i$ ,  $\hat{f}$  est l'opérateur de Hartree-Fock défini pour un électron par :

$$\hat{f}_i = -\frac{1}{2} \Delta_i - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{j=1}^N (\hat{J}_j - \hat{K}_j) \quad (2.10)$$

où  $\hat{J}$  est un opérateur décrivant la répulsion coulombienne et  $\hat{K}$  un opérateur corrigeant ce dernier en tenant compte de l'antisymétrie de la fonction d'onde.

Les équations de Hartree-Fock sont résolues via un procédé itératif pour déterminer la valeur minimale de l'énergie électronique, correspondant au meilleur jeu de fonctions propres  $\varphi_{i(i)}$  et leurs énergies associées  $\varepsilon_i$ . La solution est ainsi stationnaire ou auto-cohérente, on parle également de la méthode du champ auto-cohérente (Self Consistent Field, SCF).

### 1.2.2. Méthodes post Hartree-Fock

En moyennant la répulsion électronique, la méthode de Hartree-Fock présente l'inconvénient de négliger deux contributions principales de la corrélation électronique :

- La corrélation dynamique : interaction électrostatique instantanée des électrons entre eux. Dans l'approximation Hartree-Fock, la répulsion inter-électronique est traitée comme une moyenne de l'effet sur un électron des  $n-1$  autres électrons (approximation du champ moyen).
- La corrélation statique : un seul déterminant ne suffit pas toujours à décrire l'état fondamental d'un système. Dans le cas de niveaux quasi-dégénérés, plusieurs déterminants peuvent présenter des énergies comparables.

Deux familles de méthode ont été développées pour prendre en compte la corrélation électronique :

#### - Méthodes perturbatives

Dans ce type d'approche introduite par Møller et Plesset (Moller & Plesset, 1934), l'opérateur hamiltonien  $\hat{H}$  s'écrit :

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{V} \quad (2.11)$$

où  $\hat{H}_0$  est l'hamiltonien non perturbé auquel est ajoutée une petite perturbation  $\hat{V}$ ,  $\lambda$  est un paramètre réel arbitraire compris entre 0 et 1. Les solutions du système perturbé sont exprimées sous la forme de corrections de l'énergie et des fonctions d'onde du système non-perturbé. Si la valeur propre de l'hamiltonien exact  $\hat{H}$  est  $E_i$ , on peut exprimer la fonction d'onde  $\Psi_i$  et l'énergie  $E_i$  en série de puissances de  $\lambda$  :

$$E_i = \lambda^0 E_i^{(0)} + \lambda^1 E_i^{(1)} + \lambda^2 E_i^{(2)} + \lambda^3 E_i^{(3)} + \dots \quad (2.12)$$

$$\Psi_i = \lambda^0 \Psi_i^{(0)} + \lambda^1 \Psi_i^{(1)} + \lambda^2 \Psi_i^{(2)} + \lambda^3 \Psi_i^{(3)} + \dots$$

$E_i^{(k)}$  et  $\Psi_i^{(k)}$  sont respectivement les corrections d'ordre  $k$  sur l'énergie et sur la fonction d'onde.

En fonction de l'ordre de développement auquel on se limite, les corrections de la théorie des perturbations de Møller-Plesset (Moller & Plesset, 1934) sont notées MP2, MP3, MP4... Ces méthodes,

dont la MP2 est la plus connue, ne peuvent être appliquées qu'à de petits systèmes car le temps de calcul est conséquent.

### - Méthodes d'interaction de configurations (CI)

Elles sont fondées sur l'expansion de la fonction d'onde du système sur une base de configurations :

$$\Psi_{CI} = C_0 \Psi_0 + \sum_{i,a} C_i^a \Phi_i^a + \sum_{i,j>0} \sum_{a,b>0} C_{ij}^{a,b} \Phi_{ij}^{a,b} + \sum_{i,j,k>0} \sum_{a,b,c>0} C_{ijk}^{a,b,c} \Phi_{ijk}^{a,b,c} \quad (2.13)$$

où  $\Psi_0$  est une fonction de référence issue du calcul Hartree-Fock et où  $\Phi_i^a$ ,  $\Phi_{ij}^{a,b}$ ,  $\Phi_{ijk}^{a,b,c}$ , ... sont des configurations mono-excitées, di-excitées et ainsi de suite... Pour déterminer l'énergie électronique, on optimise les coefficients qui pondèrent les configurations ( $C_i^a$ ,  $C_{ij}^{a,b}$ ,  $C_{ijk}^{a,b,c}$ , ...) à l'aide du principe variationnel. La méthode d'interaction de configuration complète (Full Configuration Interaction, FCI) s'effectue avec une base de configurations infinie et donne la meilleure approximation de l'énergie exacte. On est cependant obligé de tronquer la base et de ne considérer que les excitations d'ordre inférieur à un certain seuil pour ne pas diagonaliser des matrices immenses. Les méthodes CI tronquées les plus utilisées sont celles dans lesquelles on ne garde que les simples et les doubles excitations (CISD). Les troncatures avec l'inclusion des triples ou des quadruples excitations conduisent à des calculs considérablement plus longs.

## 1.3. Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

### 1.3.1. Principes

En 1927, Thomas et Fermi posent les bases de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en représentant l'énergie cinétique d'un atome avec la densité électronique pour le calcul de son énergie (Thomas, 1927; Fermi, 1928). En 1928, Dirac (Dirac, 1928a,b) introduit le terme d'échange prédit par Hartree et Wigner ajoute celui de la corrélation électronique. Les  $n$  électrons dépendant de  $3n$  coordonnées du modèle sont ainsi remplacés par leur densité  $\rho(\vec{r})$  uniquement dépendante de 3 variables. L'état fondamental est décrit avec la fonction d'onde  $\Psi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n)$  correspondant à une unique densité  $\rho_0(\vec{r})$  et à une énergie  $E_0$ . L'hamiltonien est fixé par le potentiel externe  $\hat{v}_{ext}(\vec{r})$  créé par les  $N$  noyaux complètement déterminé. Le nombre d'électron  $n$  et le potentiel  $\hat{v}_{ext}(\vec{r})$  définissent ainsi toutes les propriétés de l'état fondamental. En 1964, Hohenberg et Kohn (HK) (Hohenberg & Kohn, 1964) démontrent l'unicité de la densité électronique  $\rho(\vec{r})$  pour un état fondamental non dégénéré sous

un potentiel extérieur  $\hat{v}_{ext}(\vec{r})$ . Ainsi, l'état fondamental a une énergie définie comme une fonctionnelle de  $\rho(\vec{r})$ , ce qui permet en principe de déterminer toutes ses propriétés.

### 1.3.2. Méthode de Kohn-Sham

En 1965, Kohn et Sham (Kohn & Sham, 1965), reformulent le problème en considérant les électrons immergés dans un potentiel effectif qui dépend uniquement de la densité électronique. Dans ce système virtuel, les électrons sont non-interagissant mais leur nombre et leur densité sont respectés. L'énergie électronique de l'état fondamental d'un système comprenant  $n$  électrons et  $N$  noyaux s'écrit :

$$E[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \int \psi_i^*(r_1) \nabla_i^2 \psi_i(r_1) dr_1 - \sum_{A=1}^N \int \frac{Z_A}{r_{Ai}} \rho(r_1) dr_1 + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 + E^{XC}[\rho] \quad (2.14)$$

Dans cette équation  $\psi_i$  sont les orbitales de Kohn-Sham, le premier terme représente l'énergie cinétique des électrons non interagissant, le deuxième correspond aux interactions noyau-électrons et le troisième à la répulsion coulombienne entre les distributions de charge totale en  $r_1$  et  $r_2$ . Enfin, le quatrième terme est appelé terme d'échange-corrélation. Il représente la correction à l'énergie cinétique de l'interaction électrostatique classique des électrons et toutes les corrections non-classiques de l'énergie de répulsion électron-électron. La formulation de ce terme constitue le défi capital de la DFT.

La densité électronique à la position  $r$  de l'espace est déterminée à partir des orbitales Kohn-Sham :

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^n |\psi_i(r)|^2 \quad (2.15)$$

Les orbitales  $\psi_i$  sont issues de la résolution des équations Kohn-Sham (application du principe variationnel à l'énergie électronique) :

$$\hat{h}_i \psi_i(r_1) = \varepsilon_i \psi_i(r_1) \quad (2.16)$$

où  $\hat{h}_i$  représente l'opérateur Kohn-Sham et  $\varepsilon_i$  sa valeur propre (énergie associée à  $\psi_i$ ). L'opérateur Kohn-Sham est défini par :

$$\hat{h}_i = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_{X=1}^M \int \frac{Z_X}{r_{Xi}} + \int \frac{\rho(r_2)}{r_{12}} dr_2 + V^{XC}(r_1) \quad (2.17)$$

$V^{XC}$  est un potentiel dérivé de l'énergie d'échange-corrélation :

$$V^{xc}[\rho] = \frac{\delta E^{xc}[\rho]}{\delta \rho} \quad (2.18)$$

Un traitement itératif auto-cohérent (SCF) des équations Kohn-Sham permet de déterminer l'énergie du système. A chaque itération, les orbitales Kohn-Sham sont utilisées pour construire la densité électronique et par suite l'expression de l'opérateur Kohn-Sham. Ce processus se répète jusqu'à convergence de la densité électronique et de l'énergie du système.

Dans tout le processus, une forme approximative de la fonctionnelle décrivant la dépendance de  $E^{xc}[\rho]$  à la densité des électrons est alors utilisée pour calculer  $V^{xc}$ . L'énergie d'échange-corrélation est généralement divisée en deux termes distincts, un terme d'échange  $E^x[\rho]$  et un autre de corrélation  $E^c[\rho]$ . Le terme d'échange est normalement associé aux interactions entre les électrons de même spin, tandis que le terme de corrélation est lié essentiellement à celles entre électrons de spins opposés. Les performances des différentes méthodes DFT résident dans les formulations utilisées pour ces termes.

### 1.3.3. Approximation de la densité locale (LDA)

Dans cette approximation la plus simple, la densité électronique est localement traitée comme un gaz uniforme d'électrons. La fonctionnelle d'échange-corrélation est dans ce cas connue. La première formulation de l'énergie d'échange basée sur l'approximation LDA a été proposée par Paul Dirac en 1930 (Dirac, 1930), par la suite utilisée dans le modèle de Thomas-Fermi :

$$E_{LDA}^{x-Dirac}[\rho] = -C_x \int \rho^{\frac{4}{3}}(r) dr \quad ; \quad C_x = -\frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (2.19)$$

Une formulation plus générale, prenant en compte le spin, a été proposée par J. C. Slater : LSDA (Gunnarsson & Lundqvist, 1976) (local spin density approximation). Cette dépendance au spin est nécessaire pour traiter les systèmes magnétiques. La fonctionnelle est définie par :

$$E_{LSDA}^x[\rho] = -2^{\frac{1}{3}} C_x \int \left( (\rho_\alpha)^{\frac{4}{3}} + (\rho_\beta)^{\frac{4}{3}} \right) dr \quad (2.20)$$

Pour les systèmes à couches fermées, les états de spin  $\alpha$  et  $\beta$  sont identiques et dans ce cas LSDA devient identique à LDA.

Il est complexe d'obtenir l'énergie de corrélation  $E^c$  séparément de l'énergie d'échange. Ceci est usuellement réalisé par ajustement d'une fonction dépendante de  $\rho$  sur un ensemble de valeurs calculées pour un certain nombre de densités différentes dans un gaz homogène d'électrons. Plusieurs fonctionnelles  $E^c[\rho]$  ont ainsi été développées, une des plus utilisées étant celle proposée par Vosko,

Wilk et Nusair, connue sous l'acronyme VWN (Vosko *et al.*, 1980).

Malgré sa simplicité conceptuelle, l'approximation LDA peut être étonnamment précise selon le système étudié. Dans le cas des systèmes moléculaires, l'énergie d'échange-corrélation en un point donné de l'espace ne peut être raisonnablement obtenue à partir de la densité électronique d'un gaz d'électrons homogène. En particulier, les fonctionnelles basées sur l'approche LSDA ont tendance à sous-estimer l'énergie de l'état fondamental et les énergies d'ionisation, tandis que les énergies de liaison sont généralement surestimées. Toutefois, de bons résultats pour de nombreux systèmes avec des gradients de densité relativement importants ont également été observés. Cet accord inattendu est souvent attribué à la compensation d'erreurs systématiques. En effet, les fonctionnelles LSDA sous-estiment généralement  $E^X$ , mais surestiment  $E^C$ , conduisant à une valeur de  $E^{XC}$  approximativement correcte.

#### 1.3.4. Approximation généralisée du gradient de la densité (GGA)

Les fonctionnelles GGA sont conseillées pour l'étude des systèmes moléculaires, caractérisés par une densité électronique fortement inhomogène. Dans ce cas, les énergies d'échange et de corrélation apparaissent comme des fonctionnelles de la densité  $\rho(r)$  mais aussi du gradient de la densité  $\nabla\rho(r)$ . Le développement des fonctionnelles GGA s'organise autour de deux idées :

- La première de Becke (Becke, 1986, 1997) : introduction de formalismes empiriques dans lesquels certains paramètres sont ajustés sur la base d'un ensemble de valeurs expérimentales déterminées pour des molécules modèles.
- La seconde de Perdew (Perdew, 1986; Kurth *et al.*, 1999) : s'assurer du respect de principes et résultats fondamentaux issus de la mécanique quantique (limites correctes pour les densités élevées ou faibles, retrouver le comportement LSDA quand la densité varie lentement...).

En général, les méthodes GGA apportent une amélioration significative par rapport aux méthodes LDA avec une meilleure description des énergies totales, des énergies d'atomisation et des barrières énergétiques de réaction. Toutefois, la précision des méthodes GGA n'est pas toujours suffisante pour obtenir une description correcte de nombreuses propriétés des molécules comme pour les interactions de Van der Waals (Patton & Pederson, 1997; Tao & Perdew, 2005). Néanmoins, elle a été choisie pour notre application car elle décrit bien les liaisons dans  $ZrO_2$ .

#### 1.3.5. Fonctionnelles hybrides

Les fonctionnelles hybrides combinent l'énergie d'échange-corrélation issue d'une méthode GGA conventionnelle avec un certain pourcentage d'échange de Hartree-Fock. Un certain degré

d'empirisme est utilisé pour optimiser le facteur de pondération pour chacune des composantes. Une façon de procéder est d'ajuster ces coefficients à partir de valeurs d'énergies d'atomisation, de potentiels d'ionisation, d'affinités protoniques, et d'autres paramètres expérimentaux d'un ensemble représentatif de molécules (Becke, 1993).

En général les méthodes hybrides représentent une amélioration significative pour l'étude de nombreuses propriétés moléculaires.

Par exemple, la fonctionnelle B3LYP (Becke, 1988, 1996) qui combine un terme d'échange exact HF, ( $E_X^{HF}$ ), à l'échange local de Slater,  $E_X^{LSDA}$ , et un terme d'échange avec correction du gradient,  $E_X^{B88}$  proposé par Becke. À ceux-ci s'ajoutent une combinaison de deux fonctionnelles de corrélation, une locale,  $E_C^{VWN}$ , due à Vosko, Wilk et Nusair (Vosko *et al.*, 1980) et une seconde usant du gradient de la densité,  $E_C^{LYP}$ , proposée par Lee-Yang-Parr (Lee *et al.*, 1988). L'expression finale de  $E_{XC}^{B3LYP}$  est :

$$E_{XC}^{B3LYP} = (1-a_0)E_X^{LSDA} + a_0E_X^{HF} + a_X\Delta E_X^{B88} + a_cE_C^{LYP} + (1-a_c)E_C^{VWN} \quad (2.21)$$

avec les valeurs optimisées suivantes pour les coefficients :  $a_0 = 0.2$ ,  $a_X = 0.72$  et  $a_c = 0.81$  (Becke, 1993; Stephens *et al.*, 1994). Cette fonctionnelle s'est révélée jusqu'à présent relativement efficace pour traiter la plupart des systèmes moléculaires. Elles n'ont pas été choisies dans la présente étude parce qu'elles sont trop consommatrices en temps et pas implémentées dans VASP.

## 2. Notion d'onde plane

### 2.1. Systèmes périodiques, conditions aux limites périodiques

Un cristal est modélisé selon la méthode des conditions aux limites périodiques par une cellule unitaire répétée à l'identique dans les trois directions de l'espace (Figure 2.1). Le choix de la cellule unitaire est une étape importante.

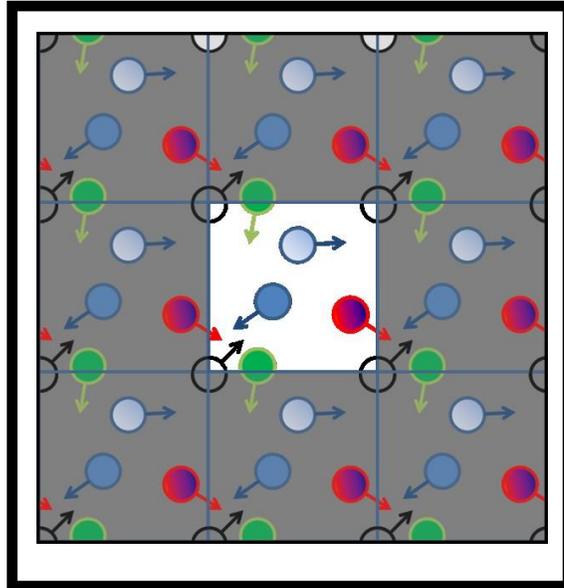


Figure 2.1 : Représentation des conditions aux limites périodiques

Le théorème de Bloch (Bloch, 1928) stipule que la fonction d'onde d'un électron dans un système périodique peut s'écrire sous la forme d'un produit d'une onde plane et d'une fonction périodique de même période que le cristal (Équation 2.22) :

$$\Psi_i(\mathbf{r}) = f_i(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \quad (2.22)$$

où  $\mathbf{k}$  est le vecteur d'onde de la première zone de Brillouin (ZB). Les fonctions  $f_i(\mathbf{r}_i)$  peuvent ensuite être exprimées sur une base d'ondes planes définie sur le réseau réciproque du cristal (Équation 2.23) :

$$f_i(\mathbf{r}_i) = \sum_{\mathbf{G}} c_{i,\mathbf{G}} \exp(i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}), \quad (2.23)$$

où  $\mathbf{G}$  représente le vecteur du réseau réciproque.

La Zone de Brillouin correspond à la plus petite maille de Wigner-Seitz du réseau réciproque de la supercellule étudiée. Elle contient l'ensemble des propriétés du système (densité électronique  $\rho(\vec{r})$ , énergie totale  $E[\rho]$ ). La précision de calcul de celles-ci dépend de l'échantillonnage de la ZB en points  $\mathbf{k}$ . Cette discrétisation est effectuée dans cette étude avec la méthode de Monkhorst-Pack (Monkhorst & Pack, 1976) qui permet d'obtenir une grille uniforme de point  $\mathbf{k}$  de taille finie.

Les fonctions d'onde monoélectroniques s'écrivent finalement comme une somme infinie d'ondes planes (Équation 2.24) :

$$\psi_i(\mathbf{r}_i) = \sum_{\mathbf{G}} c_{i,\mathbf{k}+\mathbf{G}} \exp[i(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}] \quad (2.24)$$

Comme il est difficile de réaliser ce calcul, le développement est tronqué avec une énergie de coupure (Équation 2.25). Les termes de hauts rangs sont négligés car ils ont une influence moins importante :

$$\frac{\hbar^2}{2m_i} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 \leq E_{cut} \quad (2.25)$$

L'énergie de coupure influe directement sur la précision des calculs mais impacte son coût de manière significative. Son choix constitue donc un compromis. Et les valeurs choisies seront présentées par la suite.

## 2.2. Description des interactions électrons-ions : les pseudopotentiels

En considérant l'approximation de Kohn-Sham, l'application du théorème de Bloch permet de représenter la fonction d'onde des électrons d'un système par un développement en ondes planes. Un pseudo-potential traite différemment les électrons de cœur, fortement lié au noyau, des électrons de valence, donnant la plupart des propriétés d'un solide. Pour différencier ces deux types d'électrons, un rayon de coupure est défini. En dessous du rayon de coupure, le potentiel  $Z/r$  qui agit sur la vraie fonction d'onde  $\Psi_v$  est remplacé par un pseudo-potential  $V_{pseudo}$  agissant sur la pseudo-fonction d'onde  $\Psi_{pseudo}$  (Figure 2. 2). Pour des distances plus grandes que le rayon de coupure, le pseudo-potential  $V_{pseudo}$  est égal au potentiel  $Z/r$ . Le pseudo-potential  $V_{pseudo}$  doit représenter l'interaction entre les électrons de valence et le potentiel créé par le noyau et les électrons de cœur.

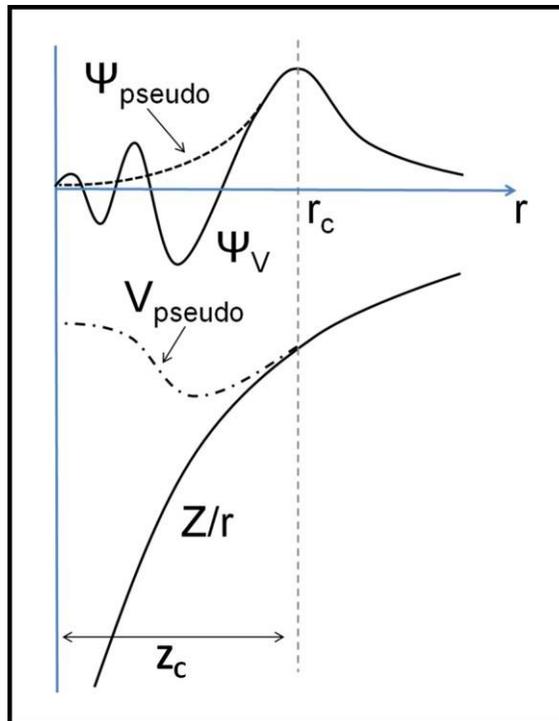


Figure 2. 2 : Représentation des approximations réalisées sur le pseudopotentiel et sur le potentiel (Meyer, 2006)

Il existe différents formalismes de pseudopotentiels qui se distinguent notamment par la conservation de la norme ou non dans la région du cœur  $Z_c$ . Si la norme est conservée comme pour les pseudopotentiels de Troullier-Martins (Troullier & Martins, 1991), les charges associées aux fonctions et pseudo-fonctions d'onde doivent être égales dans la zone  $Z_c$ . Cependant les pseudopotentiels à norme conservée nécessitent un rayon de coupure petit pour assurer la précision dans d'autres environnements que l'atome isolé. Le développement de la pseudo-fonction se réalise donc sur une base d'ondes planes plus importantes qui impacte par conséquent le coût des calculs. La deuxième classe de pseudopotentiel, appelés ultra-doux et issu des travaux de Vanderbilt (Vanderbilt, 1990), permettent une convergence plus rapide avec une énergie de coupure plus faible. Par la suite, Blöchl améliore les pseudopotentiels ultra-doux avec la méthode PAW (Projector Augmented Wave) en évaluant la densité de charge par intégration radiale autour des atomes (Blöchl, 1994). Ainsi, l'utilisation des pseudopotentiels PAW est généralement privilégiée (Kresse & Joubert, 1999) car ils nécessitent moins de paramètres. Ils peuvent aussi offrir une meilleure description dès lors que la reconstruction de la fonction d'onde de valence s'effectue de manière exacte avec tous les nœuds dans la région du cœur. Ainsi la description de nombreux systèmes magnétiques, alcalins et alcalino-terreux, des lanthanides et actinides est améliorée.

Le Tableau 2.1 regroupe l'ensemble des pseudopotentiels PAW utilisés dans ce travail, avec le nombre d'électrons de valence et l'énergie de coupure associés à chaque espèce. Les pseudopotentiels PAW sont utilisés avec la fonctionnelle GGA-PW91.

Notation utilisée dans cet article	Configuration électronique	Nombre d'électrons de valence	ENMAX (eV)
Zr_nosc	[Kr]4d <sup>2</sup> 5s <sup>2</sup>	4	154
Zr_sc	[Ar]4s <sup>2</sup> 4p <sup>6</sup> 4d <sup>2</sup> 5s <sup>2</sup>	12	290
C_s	[He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>2</sup>	4	274
C_std	[He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>2</sup>	4	400
O_s	[He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>4</sup>	6	250
O_std	[He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>4</sup>	6	400

Tableau 2.1 : Pseudopotentiels PAW utilisés dans ce travail

### 3. Le code de calcul et la construction de la surface

#### 3.1. Code VASP

Le code de calcul Vienna *Ab Initio* Simulation Package (VASP) (Kresse & Hafner, 1993, 1994; Kresse & Furthmüller, 1996) est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité. Il permet l'étude de la structure électronique du système ainsi que la réalisation de dynamique moléculaire de type Born-Oppenheimer à température finie. Il décrit l'interaction électrons-ions par les pseudopotentiels de type ultra-doux de Vanderbilt ou de type PAW. La modélisation des systèmes est périodique. Le code VASP répète la cellule initiale dans les trois directions de l'espace pour créer un système périodique. Ainsi, une surface est représentée alternativement par une série d'épaisseurs de matière séparées par un vide choisi pour éviter les interactions entre surfaces (Figure 2.3).

Compte tenu de la taille de la supercellule dans la direction perpendiculaire à la surface, la zone de Brillouin est réduite à un point  $k$  dans cette direction.

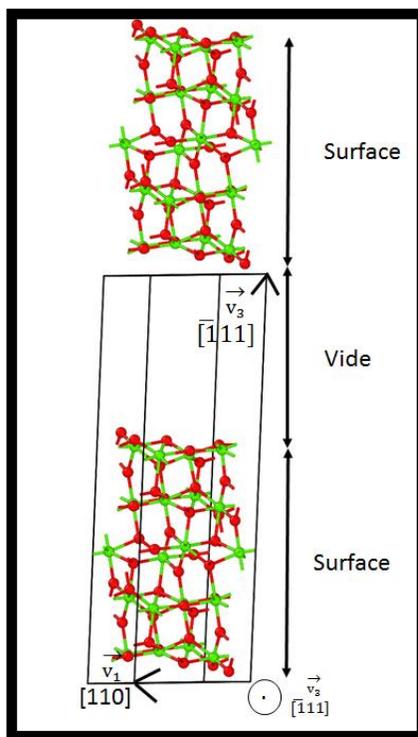


Figure 2.3 : Spécificité de la périodicité incluse dans le code VASP pour les surfaces (en vert : les atomes de zirconium, en rouge : les atomes d'oxygène).

### 3.2. Construction de la surface

Une supercellule contenant la face  $(\bar{1}11)$  la plus stable de  $ZrO_2$  monoclinique (Christensen & Carter, 1998) est créée à partir de la cellule unitaire du volume ( $12 \text{ atomes de } 5.19 \times 5.27 \times 5.37 \text{ \AA}^3$ ) présentée à la Figure 2.4. Le vecteur  $\vec{c}$  s'écrit  $c (\cos \beta, 0, \sin \beta)$  avec  $\beta=99.63^\circ$ .

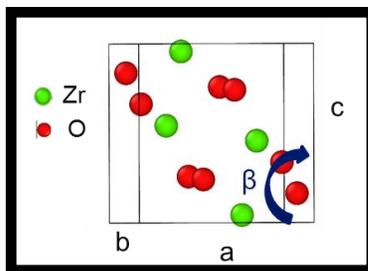


Figure 2.4 : Représentation de la maille monoclinique caractérisant la zirconite des CSD-C (structure baddeleyite, groupe d'espace  $P2_1/c$ ). Les positions atomiques réduites dans la cellule primitive sont  $(0.27, 0.04, 0.21)$ ,  $(0.72, 0.96, 0.79)$ ,  $(0.72, 0.54, 0.29)$  et  $(0.27, 0.46, 0.71)$  pour les atomes de zirconium et  $(0.07, 0.34, 0.34)$ ,  $(0.93, 0.67, 0.66)$ ,  $(0.93, 0.84, 0.16)$ ,  $(0.07, 0.16, 0.84)$ ,  $(0.45, 0.76, 0.48)$ ,  $(0.55, 0.24, 0.52)$ ,  $(0.55, 0.26, 0.02)$  et  $(0.45, 0.74, 0.98)$  pour les atomes d'oxygène.

Tout d'abord, des duplications dans chaque direction de la base cartésienne  $(x, 0, 0; 0, y, 0; t, 0, z)$  sont réalisées ainsi qu'un changement de base en  $(x+t, 0, z; x, y, 0; -x+t, y, z)$ . Dans cette nouvelle base,  $(-x+t, y, z)$  est le vecteur  $\vec{Z}$  orthogonal à la surface dans la direction  $[\bar{1}11]$ .  $(x+t, 0, z)$  et  $(x, y, 0)$  sont respectivement les vecteurs de surface  $\vec{v}_1$  et  $\vec{v}_2$  dans les directions  $[101]$  et  $[110]$ . Les plans  $(\bar{1}11)$  de la zirconite sont caractérisés par l'équation  $-x+t+y+z=\text{constante}$ . Le paramètre  $t$  est tel que  $t/z = \tan \beta$ . Une translation selon  $\vec{Z}$  est réalisée pour obtenir la couche d'atomes d'oxygène en haut de la cellule de 36 atomes définie par les vecteurs de base. La configuration de la première couche est obtenue dans les couches suivantes si bien que le nombre de couche de couche dans la supercellule peut être adapté. La hauteur (selon  $\vec{Z}$ ) de la cellule est modifiée en fonction du nombre de couches choisi et de l'épaisseur de vide. La longueur du vecteur  $\vec{v}_3$  dans la direction  $[\bar{1}11]$  sera ainsi donnée pour chaque supercellule que nous utiliserons.

L'optimisation de géométrie effectuée avec les paramètres de calcul optimisés dans le chapitre 3 sur la cellule unitaire donnent des longueurs de  $\vec{v}_1$  et  $\vec{v}_2$  respectivement égales à 7.45 et 6.79 Å. Ces valeurs sont identiques à celles des cellules de Korhonen et al. (Korhonen *et al.*, 2008). Les angles entre  $\vec{v}_1$  et  $\vec{v}_2$  et entre  $\vec{v}_1$  et  $\vec{v}_3$  sont respectivement de 63.7° et 88.4°. Les atomes de certaines couches peuvent être fixés aux positions du cristal en volume et la convergence avec le nombre de couches est évaluée selon la même procédure que dans la littérature (Perron *et al.*, 2007).

### 3.3. Représentations du plan $(\bar{1}11)$

Dans chaque surface  $\vec{v}_1 \times \vec{v}_2$ , représentée en pointillé à la Figure 2.5, les quatre atomes de zirconium et les huit atomes d'oxygène sont respectivement numérotés de 1 à 4 et de A à H. Tous ces atomes, à l'exception de l'oxygène H, sont en contact avec le vide. Les atomes d'oxygène A, B et F d'une part et C, G, et H d'autre part sont respectivement en-dessous et au-dessus de ces atomes de zirconium. Les deux atomes d'oxygène D et E sont à des altitudes comprises entre celles des atomes de zirconium. Les atomes d'oxygène B, E, G et F sont tripointés avec des liaisons sur les atomes de zirconium de la première couche de subsurface. Les atomes d'oxygène C et D sont quadripontés avec une liaison sur un zirconium de la deuxième couche de subsurface. L'oxygène H est tripointé avec une liaison sur un zirconium de la deuxième couche de subsurface. L'oxygène A est bi-ponté avec uniquement des liaisons sur les atomes de zirconium de la première couche de subsurface. Les trois atomes de zirconium 1, 2 et 4 font 6 liaisons avec les atomes d'oxygène et sont sous-coordinés tandis que le zirconium 3 fait 7 liaisons avec les atomes d'oxygène et n'est pas sous-coordiné.

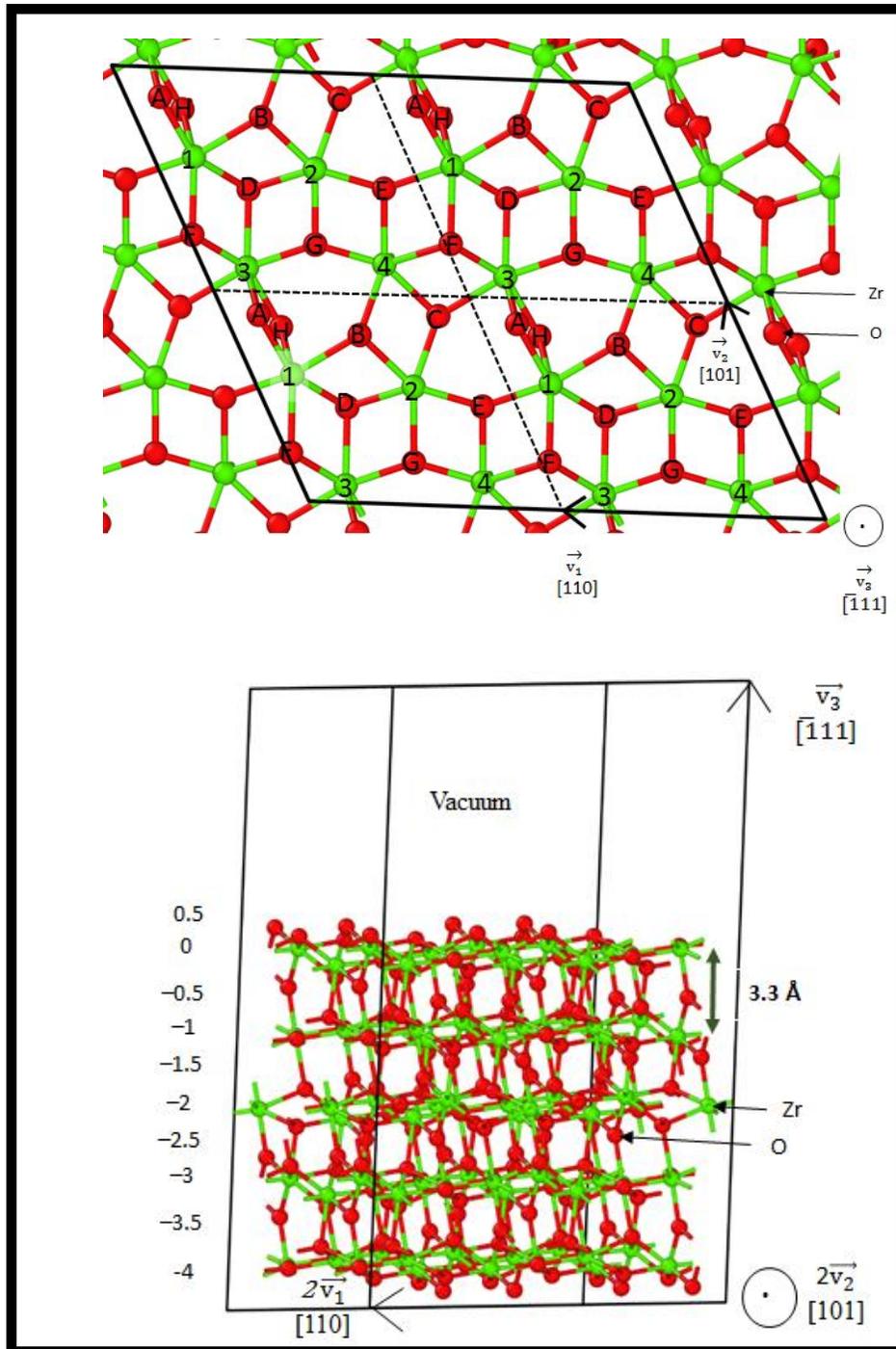


Figure 2.5 : Représentation de la surface  $(\bar{1}11)$   $2\vec{v}_1 \times 2\vec{v}_2$  et représentation des successions de couches selon le vecteur  $\vec{v}_3$  dans une supercellule nommée ZV5.

La configuration obtenue est comparable à celles déjà présentées dans les calculs DFT de la littérature montrés en Annexe 2.1. (Syzgantseva *et al.*, 2010; Piskorz *et al.*, 2011; Ricca *et al.*, 2015; Kouva *et al.*, 2015). Chaque couche et intercouche sont respectivement numérotées par une valeur

entière et demi-entière. Les couches sont caractérisées par un plan d'atomes de zirconium. Une intercouche correspond à l'espace composé d'oxygène entre deux couches. Le plan  $(\bar{1}11)$  de  $ZrO_2$  est une surface de type 2 selon la classification de Tasker telle que la charge latéralement moyennée des plans atomiques ne soit pas nulle mais présente un moment dipolaire nul (Tasker, 1979; Goniakowski *et al.*, 2008).

## 4. Détermination de la structure électronique : optimisations géométriques

### 4.1. Relaxation des structures

Le code VASP détermine la structure électronique d'un système en déterminant son état fondamental de manière itérative et auto-cohérente (Figure 2.6). La densité électronique  $\rho_{in}$  et les fonctions d'ondes  $\Psi_{in}$  sont générées au début à partir des paramètres d'entrée du calcul. Lors du cycle, une nouvelle densité  $\rho_{out}$  est calculée puis mélangée à  $\rho_{in}$  pour accélérer la convergence. L'énergie correspondant à la densité  $\rho_{mix}$  obtenue subit ensuite un test de convergence dont le critère est défini par l'utilisateur. S'il est négatif, la densité  $\rho_{mix}$  est de nouveau injectée à l'entrée du cycle. Lorsque la condition de convergence est vérifiée, l'énergie déterminée correspond à l'état fondamental.

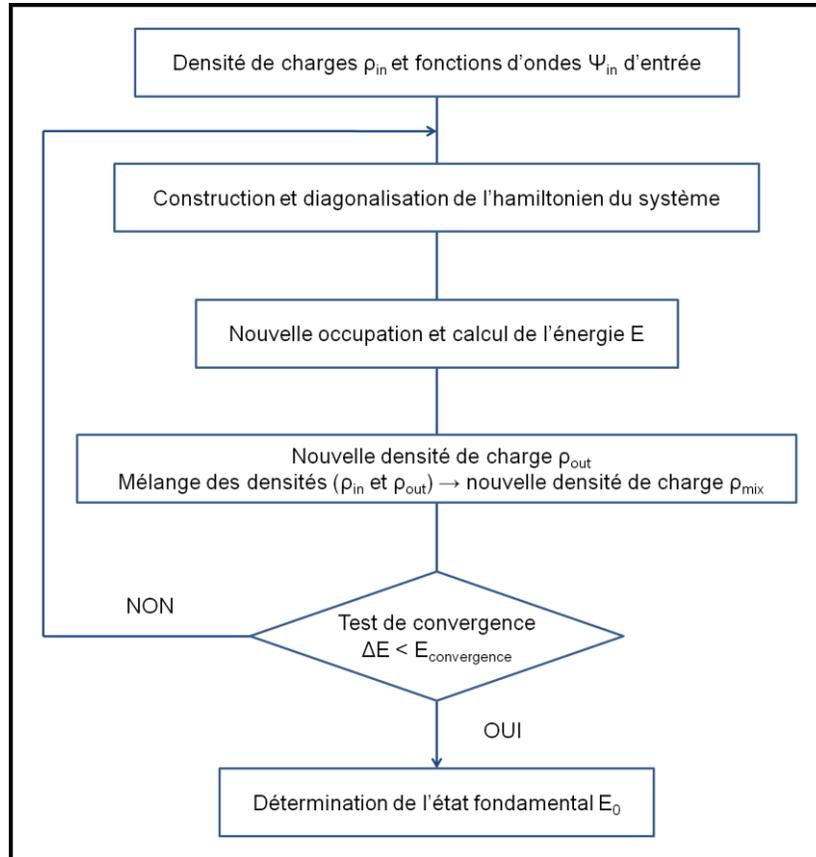


Figure 2.6 : Cycle auto-cohérent permettant la réalisation de l'optimisation de géométrie.

## 4.2. Énergie d'interaction

L'Équation 2.26 permet de calculer l'énergie d'interaction entre l'atome de carbone et la zircone.  $E_{Zr}$  et  $E_{C-ZrO_2}$  sont respectivement les énergies de la supercellule de la zircone sans l'atome de carbone et de la supercellule de la zircone avec l'atome de carbone. Nous avons pris  $E_c$  comme étant l'énergie d'un carbone dans le vide (e.g. dans une supercellule cubique  $10 \times 10 \times 10 \text{ \AA}^3$ ) pour effectuer un choix simple de référence.

$$E_I = E_{C-ZrO_2} - (E_c + E_{ZrO_2}) \quad (2.26)$$

## 4.3. Énergie de surface

L'Équation 2.27 est utilisée pour calculer l'énergie de surface  $\sigma$  :

$$\sigma = \frac{E_{tot} - n E_{motif}}{2A} \quad (2.27)$$

où  $E_{tot}$ ,  $n$ ,  $E_{motif}$  et  $A$  sont respectivement l'énergie totale de la cellule (avec deux surfaces), le

nombre de motif  $ZrO_2$  à l'intérieur de la cellule, l'énergie d'un motif et l'aire de la surface.

Si les couches du bas sont gelées, l'énergie de la surface du dessus (avec des couches relaxées)  $\sigma_{\text{upper-layer-bottom-slab-frozen}}$  est calculée avec l'Équation 2.28.

$$\sigma_{\text{upper-layer-bottom-slab-frozen}} = 2 \sigma_1 - \sigma_2 \quad (2.28)$$

où  $\sigma_1$  et  $\sigma_2$  sont respectivement l'énergie de surface calculée selon l'Équation 2.27 de la configuration considérée et d'une configuration avec toutes les couches gelées.

#### 4.4. Relaxation intercouche

La relaxation intercouches entre les couches  $i$  et  $i-1$  est calculée avec l'Équation 2.29. Elle est due à l'optimisation de géométrie de la surface initialement configurée dans les positions du volume.

$$\text{Interlayer-relaxation}(i, i-1) = \Delta Z_{\text{layer after optimization}}(i, i-1) - \Delta Z_{\text{layer bulk position}}(i, i-1) \quad (2.29)$$

La différence de hauteur  $\Delta Z_{\text{layer}}(i, i-1)$  entre les couches  $i$  et  $i-1$  est calculée selon l'Équation 2.30.

$$\Delta Z_{\text{layer}}(i, i-1) = Z_{\text{layer}}(i) - Z_{\text{layer}}(i-1) \quad (2.30)$$

où  $Z_{\text{layer}}(i)$  est la position moyenne selon  $\vec{v}_3$  des atomes de zirconium appartenant au même plan  $(i)$ .

## 5. Calcul du coefficient de diffusion

### 5.1. Détermination du chemin de réaction : la méthode

#### Nudged Elastic Band

Par optimisation de géométrie, le modèle étudié est optimisé et les sites stables du carbone peuvent être caractérisés en surface et en subsurface. Afin de calculer précisément un coefficient de diffusion, tous les sites doivent être caractérisés. Pour ce faire, il est nécessaire de définir la non-identité entre deux sites. Le cas le plus facile est lorsque les proches voisins sont différents. Les proches voisins du carbone sont les atomes de zirconium, d'oxygène et d'hydrogène respectivement distants de moins de 2.5, 1.6 et 1.2 Å. Néanmoins, deux sites avec des proches voisins identiques peuvent être considérés différents si les distances avec ces derniers et l'énergie totale varient respectivement de plus de 0.1 Å et de 0.05 eV. Pour connaître l'énergie de migration (Emig) du carbone d'un site identifié à un autre, la méthode NEB (« Nudged Elastic Band » en anglais) (Jónsson et al.,

1998) est utilisée. Elle permet de déterminer le chemin de minimum d'énergie ou MEP (« minimum energy pathway » en anglais), c'est-à-dire le chemin qui possède l'énergie minimale de migration (Figure 2.7), à partir de positions intermédiaires notés « images » choisis initialement.

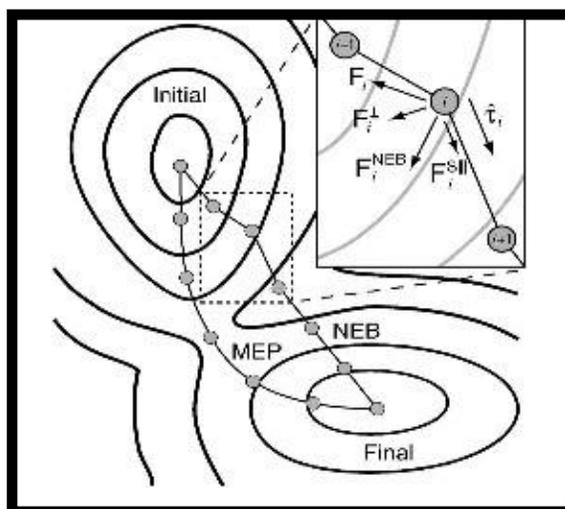


Figure 2.7 : Principes de la méthode NEB (Sheppard et al., 2008) .

Ces états intermédiaires (images) sont initialement construits en considérant un chemin de diffusion "pensé comme raisonnable". Nous traçons dans la plupart des cas le chemin direct entre le site initial et le site final puis nous adaptons les distances entre atomes dans chacune des images par interpolation linéaire. Grâce à des forces fictives de ressort ajoutées, la linéarité des chaînes d'images est conservée ainsi que l'espace constant entre les images. Les forces réelles (forces potentielles) sont calculées à chaque étape de manière à déterminer la tangente perpendiculaire à ces forces qui elle-même détermine l'évolution du chemin. La direction des forces de ressort évolue selon cette tangente calculée.

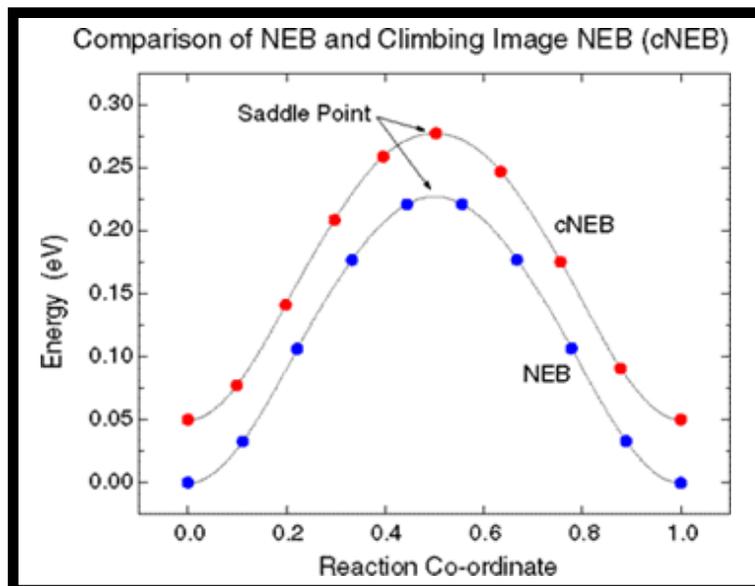


Figure 2.8 : The comparison of NEB and Climbing Image NEB (CINEB) (Henkelman *et al.*, 2000)

Pour connaître au mieux l'énergie de migration, une technique complémentaire, la CINEB (Climbing Image Nudged Elastic Band) a été utilisée. Elle consiste à modifier les forces de ressort de telle manière à ce que l'image la plus proche du col (i.e. de plus haute énergie) puisse atteindre la valeur maximale en énergie (Figure 2.8). Les forces du ressort pour cette image et les forces réelles sont inversées de manière à ce que le site converge au maximum d'énergie. Dans VASP, cette technique s'active en écrivant `LCLIMB=TRUE` dans le fichier `INCAR` (Henkelman *et al.*, 2000). Afin de calculer la meilleure estimation de l'énergie maximale du chemin, il peut être nécessaire de faire une NEB et d'utiliser le chemin trouvé pour réaliser ensuite une CINEB. La précision de cette énergie à l'état de transition ( $E_{\text{transition}}$ ) est importante puisqu'elle permet de déterminer l'énergie de migration  $E_{\text{mig}}$  (Équation 2.31).

$$E_{\text{mig}} = E_{\text{transition}} - E_{\text{initial}} \quad (2.31)$$

où  $E_{\text{initial}}$  est l'énergie totale du système quand l'atome est à l'état initial.

Dans nos calculs, nous utilisons la plupart du temps 5 images entre des sites initiaux et finaux distants de moins de 3 Å.

## 5.2. Calcul des fréquences d'attaque

La fréquence d'attaque s'écrit de la façon suivante :

$$\nu_{0,i,j} = \frac{\prod_{k=1}^{3N} \nu_k}{\prod_{k=1}^{3N-1} \nu'_k} \quad (2.32)$$

où  $\nu_k$  et  $\nu'_k$  sont respectivement les fréquences de vibration réelles à l'état initial et à l'état final.  $N$  est le nombre total d'atomes pour lesquelles les modes de vibration sont calculés. Il y a  $3N-1$  fréquences de vibration réelles pour l'état de transition parce qu'une fréquence est imaginaire. Seulement les atomes proches du carbone dans l'état de transition peuvent être pris en compte d'après l'approximation de Vineyard (Vineyard, 1957). Le calcul de l'état de transition est alors correct si la fréquence imaginaire a été calculée. Pour diminuer les temps de calcul, les calculs sont d'abord effectués sur le carbone seul puis avec les atomes voisins si la fréquence imaginaire n'a pas été obtenue. La précision utilisée sur l'énergie est de  $10^{-6}$  eV et de  $10^{-5}$  eV/Å sur les forces et le déplacement du carbone est de 0.01 Å.

## 5.3. Probabilités de sauts

La probabilité de saut entre deux sites  $i$  et  $j$  s'écrit selon une loi d'Arrhenius (Équation 2.33) et nécessite de connaître la fréquence d'attaque et l'énergie de migration :

$$\Gamma_{ij} = \nu_{0,i,j} e^{\frac{-E_{mig}}{k_B T}} \quad (2.33)$$

où  $E_{mig}$ ,  $k_B$ ,  $T$ ,  $\Gamma_{ij}$  and  $\nu_{0,i,j}$  sont respectivement l'énergie de migration, la constant de Boltzmann, la température, la probabilité de saut et la fréquence d'attaque entre les sites  $i$  et  $j$ .

Dans l'étape suivante, nous changeons d'échelle avec la méthode de Monte Carlo cinétique permettant de calculer le coefficient de diffusion du carbone.

## 5.4. Monte Carlo cinétique

Les méthodes de type Monte Carlo Cinétique reposent sur une approche stochastique et non pas déterministe. Elles sont donc basées sur des phénomènes aléatoires dépendant du temps. Soit  $E_1, E_2, \dots, E_n$  un nombre fini d'évènements indépendants associés à  $\Gamma_1, \Gamma_2, \dots, \Gamma_n$  leurs fréquences d'occurrence (probabilités) respectives. Les fréquences d'occurrences de l'évènement  $\Gamma_r$  « passer du site  $i$  au site  $j$  » suivent une loi d'Arrhenius donnée à l'Équation 2.34 :

$$\Gamma_r = \nu_{0,i,j} e^{\frac{-E_a}{k_B T}} \quad (2.34)$$

où  $\nu_{0,i,j}$  et  $E_a$  et  $k_B$  représentent respectivement un la fréquence d'attaque et l'énergie d'activation pour

passer du site  $i$  au site  $j$  correspondant à l'évènement  $r$ .  $k_B$  est la constante de Boltzmann.  $r$  est un nombre compris entre 1 et  $n$ .

Un nombre aléatoire est tiré entre 0 et la somme des fréquences d'occurrence  $S_p$  permettant de choisir l'évènement qui se produira. La somme  $S_p$  est détaillée à l'Équation 2.35.

$$S_p = \sum_0^p \Gamma_i \quad (2.35)$$

Il s'agira de l'évènement  $E_k$  si le nombre aléatoire est compris entre  $\sum_0^k \Gamma_i$  et  $\sum_0^{k+1} \Gamma_i$  comme montré à la Figure 2.9.

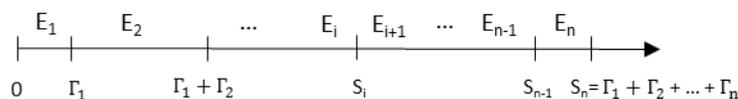


Figure 2.9 : Représentation des évènements en fonction sur un axe d'une part et représentation de la somme des fréquences d'occurrences  $S_p$  associées.

Un temps de résidence  $\Delta t$  est associé à l'évènement  $E_k$  qui est proportionnel à l'inverse de  $S_n$  comme montré avec l'Équation 2.36 :

$$\Delta t = \frac{1}{S_n} \quad (2.36)$$

La répétition de l'action de tirer un nombre aléatoire entre 0 et  $S_n$  à chaque pas de temps  $\Delta t$  permet de réaliser une succession d'évènements aléatoires et d'obtenir une évolution du système dans le temps.

La différence entre le Monte Carlo d'Objet et le Monte Carlo Atomique (OKMC et AKMC) est que l'on raisonne sur des objets de taille variable dans le premier cas et non sur des atomes et des défauts ponctuels comme dans le deuxième.

## 5.5. Calcul du coefficient de diffusion

A l'aide du Monte Carlo cinétique atomique, nous déterminons le déplacement carré moyen  $\langle r \rangle^2$  de l'atome à une température donnée. Nous en déduisons ensuite le coefficient de diffusion  $D$  grâce à l'équation d'Einstein :

$$\langle r \rangle^2 = 2dDt \quad (2.37)$$

où  $d$  est la dimension considérée (égale à 2 dans le cas de la diffusion sur la surface et 3 pour la diffusion

en volume). Le coefficient de diffusion évolue en fonction de la température selon une loi d'Arrhenius :

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-E_{act}}{k_B T}\right) \quad (2.38)$$

où  $D_0$  est le préfacteur pour le calcul de  $D$ ,  $T$  est la température,  $E_{act}$  l'énergie de migration effective et  $k_B$  la constante de Boltzmann.

En transformant cette équation par :

$$\ln D = \ln D_0 - \frac{E_{act}}{k_B T} \quad (2.39)$$

Les valeurs de  $E_{act}$  et de  $D_0$  peuvent ensuite être déterminées en simulant les trajectoires du carbone à différentes températures. L'expression du coefficient de diffusion en fonction de la température est ainsi déterminée.

## 6. La dynamique moléculaire, notions générales

### 6.1. Définition

La dynamique moléculaire est une technique de simulation numérique déterministe. Elle permet le calcul de propriétés macroscopiques à l'équilibre et de transport d'un système à particules par intégration des équations de la mécanique newtonienne, en particulier la seconde loi de Newton

$$f_I = m_I \ddot{R}_I \quad (2.40)$$

où  $f_I$  représente la force appliquée sur une particule de masse  $m_I$  située à la position  $R_I$ . Cette force est donnée par le théorème de Hellmann-Feynman (Feynman, 1939) (Équation 2.41) :

$$f_I = - \frac{\partial V}{\partial R_I} \quad (2.41)$$

où  $V$  correspond à la somme des interactions que la particule échange avec les  $N-1$  autres particules du système.

L'approximation est correcte pour la plupart des éléments à température ambiante. Deux approches existent pour la dynamique moléculaire, variant dans la façon de calculer les forces. Dans l'approche classique, elles sont déterminées avec des potentiels d'interactions (champ de force). Les fonctions mathématiques qui les expriment sont paramétrées avec des calculs de chimie quantique ou avec des données expérimentales. Par exemple, les champs de force dit universel UFF (Universal Force Field) (Rappe *et al.*, 1992) et CHARMM (Chemistry at HARvard Macromolecular Mechanics)

(Brooks *et al.*, 1983) ont été développés avec cette approche. Dans l'approche *ab initio*, les forces sont obtenues directement à partir de calculs de structures électroniques, basés en règle générale sur la théorie de la fonctionnelle de la densité.

## 6.2. Ensembles statistiques

En dynamique moléculaire, l'intégration des équations de mouvement génère une trajectoire. L'observable  $A_{\text{obs}}$  correspond donc à la moyenne temporelle des valeurs instantanées  $A(t)$ . Pour un système à  $N$  particules, chaque configuration est exprimée avec  $3N$  coordonnées de position et  $3N$  coordonnées de quantité de mouvement.

Il existe quatre ensembles statistiques : micro-canonique NVE, canonique NVT, isobare-isotherme NPT et grand canonique  $\mu$ VT. Les paramètres thermodynamiques (l'énergie du système  $E$ , le nombre de particule  $N$ , la température  $T$ , le volume  $V$ , la pression  $P$  et le potentiel chimique  $\mu$ ) exprimés sont constants pour chaque ensemble statistique. L'ensemble NVE est usuellement utilisé en mécanique statistique. Les ensembles NVT et NPT permettent en revanche de reproduire les conditions expérimentales de température et de pression. L'ensemble NVT correspond à ce travail où nous avons  $N$  particules dans le système d'un volume  $V$  clos à une température  $T$  constante.

## 6.3. Dynamique moléculaire à température finie, le thermostat de Nosé-Hoover

Le thermostat de Nosé-Hoover (Nosé, 2002, 1986, 1984, 1991) permet d'imposer la température en ajoutant le terme  $m_I \dot{R}_I \dot{\xi}$  dans l'équation de mouvement (Équation 2.42).

$$f_I - m_I \dot{R}_I \dot{\xi} = m_I \ddot{R}_I \quad (2.42)$$

Ce terme s'interprète comme un coefficient de friction dynamique tend à ralentir ou à accélérer les atomes quand leur énergie cinétique est respectivement supérieure ou inférieure à  $k_B T$ .

## 6.4. Obtention des trajectoires

L'intégration des équations de mouvement s'effectue dans ce travail au moyen de l'algorithme itératif de Verlet (Verlet, 1967). Les positions à un instant  $(t+n\tau)$  sont déterminées à partir des informations aux pas de temps  $\tau$  précédents.

La qualité d'un algorithme d'intégrations est définie par la valeur du pas temps maximum (à erreur donnée), par la conservation de l'énergie et des quantités de mouvement et par la réversibilité temporelle.

L'algorithme de Verlet détermine la position  $R$  à l'instant  $(t+\tau)$  avec les positions aux instants  $t$  et  $(t-\tau)$  et avec l'accélération  $\ddot{R}$  à l'instant  $t$  (obtenue à partir de l'Équation 2.43) :

$$R(t + \tau) = 2 R(t) - R(t - \tau) + \ddot{R}(t)\tau^2 \quad (2.43)$$

La vitesse  $\dot{R}$  à l'instant  $t$  est calculée à partir des positions  $R(t-\tau)$  et  $R(t+\tau)$  (Équation 2.44).

$$\dot{R}(t) = \frac{R(t+\tau) - R(t-\tau)}{2\tau} \quad (2.44)$$

Cet algorithme est simple à mettre en œuvre et peu coûteux en termes de stockage. Un des autres algorithmes itératifs est celui de *Velocity Verlet* (Swope *et al.*, 1982) qui est plus précis. La position à l'instant  $R(t+\tau)$  est déterminée selon l'Équation 2.45.

$$R(t + \tau) = R(t) + \dot{R}(t)\tau + \frac{1}{2} \ddot{R}(t)\tau^2 \quad (2.45)$$

Afin d'obtenir la vitesse  $\dot{R}(t + \tau)$ , la vitesse à mi pas de temps  $\dot{R}(t + \frac{\tau}{2})$  est d'abord déterminée (Équation 2.46) :

$$\dot{R}(t + \frac{1}{2}\tau) = \dot{R}(t) + \frac{1}{2}\ddot{R}(t)\tau \quad (2.46)$$

La vitesse  $\dot{R}(t + \tau)$  s'obtient (Équation 2.47) avec l'accélération  $\ddot{R}(t + \tau)$  calculée avec l'Équation 2.46 à l'instant  $(t + \tau)$ .

$$R(t + \tau) = \dot{R}(t + \frac{1}{2}\tau)\tau + \frac{1}{2}\ddot{R}(t + \tau)\tau^2 \quad (2.47)$$

L'algorithme du *Velocity Verlet* est stable et précis mais nécessite un stockage plus important en raison de la détermination de la vitesse  $\dot{R}$  à l'instant  $(t + \tau)$ .

Le pas de temps  $\tau$  a été fixé à 1 fs ( $10^{-15}$  s), pour permettre la description du mouvement de toutes les particules. Il doit être suffisamment petit pour prendre en compte l'ensemble des fréquences du système, y compris les plus hautes.

## 6.5. Dynamique moléculaire *ab initio*

La dynamique moléculaire *ab initio* permet de simuler des systèmes composés jusqu'à  $10^3$  particules sur des temps de l'ordre de la nanoseconde. C'est moins que l'approche classique allant jusqu'à  $10^6$  particules sur des temps de l'ordre de la nanoseconde avec des calculs moins parallélisés. Elle présente deux avantages (Marx, 2006) :

- Un traitement de la formation et de la rupture des liaisons chimiques sans hypothèse préalable

malgré l'existence de champs de force dit réactifs en dynamique classique (van Duin *et al.*, 2001).

- S'affranchir de la construction et de la paramétrisation des champs de force.

Dans cette approche, l'expression des équations de mouvement s'effectue le plus souvent avec le formalisme de Lagrange exprimé à l'Équation 2.48 :

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\mathbf{R}}} \right) = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \mathbf{R}}, \quad (2.48)$$

où  $\mathcal{L}$  représente le lagrangien du système.

## 6.6. Dynamique Born-Oppenheimer

La dynamique de Born-Oppenheimer est utilisé dans ce travail et se base sur l'approximation de Born-Oppenheimer (Born & Oppenheimer, 1927). (Les noyaux sont considérés fixes devant les mouvements des électrons). Le Lagrangien  $\mathcal{L}_{BO}$  du système s'écrit (Équation 2.49) :

$$\mathcal{L}_{BO} = \sum_I \frac{1}{2} m_I \dot{\mathbf{R}}_I^2 - \min_{\{\psi_i\}} E_{KS}(\{\psi_i\}, \{\mathbf{R}_I\}). \quad (2.49)$$

Le premier terme, classique, est l'énergie cinétique des ions de masse  $m_I$  situés aux positions  $\mathbf{R}_I$ . Le second terme, quantique, correspond à l'énergie fondamentale du système dans l'approximation de Kohn-Sham (Kohn & Sham, 1965).  $\Psi_i$  représente les fonctions d'ondes (ou orbitales) des électrons.

En appliquant le principe variationnel, l'équation de mouvement d'une dynamique Born-Oppenheimer s'écrit (Équation 2.50) :

$$m_I \ddot{\mathbf{R}}_I = -\nabla_I \left[ \min_{\{\psi_i\}} E_{KS}(\{\psi_i\}, \{\mathbf{R}_I\}) \right]. \quad (2.50)$$

Comme montré sur la Figure 2.10, la dynamique Born-Oppenheimer présente deux étapes distinctes et répétées pour chaque pas. Dans un premier temps, les positions des ions sont calculées grâce à l'équation de la mécanique classique (Équation 2.40). Ensuite, une relaxation des électrons vers l'état fondamental est effectuée pour la position trouvée des ions.

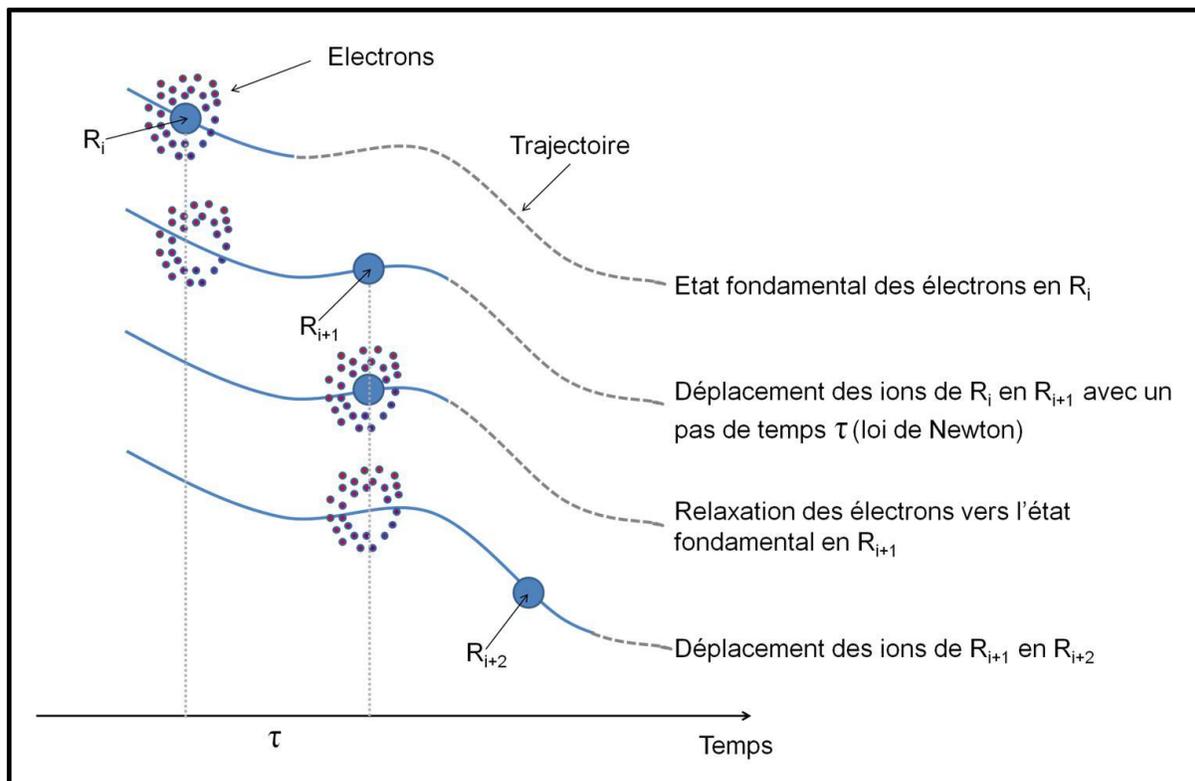


Figure 2.10 : Principe de fonctionnement de la dynamique moléculaire *ab initio* de type Born-Oppenheimer (Sebbari, 2011).

Les forces sont calculées de manières exactes même si cela demande d'importantes ressources informatiques. L'autre méthode basée sur une approche moléculaire adiabatique, la dynamique Car Parinello, ne nécessite pas de relaxer les électrons (Car & Parrinello, 1985). Elle considère les électrons comme des particules classiques en leur assignant une masse fictive et les déplace simultanément avec les ions. Cette méthode n'a cependant pas été retenue ici car elle nécessite des pas de temps plus petits ( $10^{-16}$  s contre  $10^{-15}$  s) et n'apporte pas un gain de temps en plus d'être plus approximative.

## 7. Méthode MUSIC : application aux surfaces d'oxydes

La méthode MUSIC (Hiemstra *et al.*, 1996; Hiemstra & Van Riemsdijk, 1996) (MULTI SITE Complexation) se réalise en deux étapes : en raisonnant dans le volume dans un premier temps pour appliquer les résultats trouvés à la surface.

En volume, on utilise le principe d'électronneutralité dans les oxydes : la charge des ions est totalement et intrinsèquement compensée. La charge du cation est compensée par la charge des atomes d'oxygène auxquels il est lié, et réciproquement. Si les polyèdres de coordinations étaient réguliers,

cela mènerait au principe de la liaison de valence  $v$  introduit par Pauling : la charge totale d'un ion est distribuée équitablement sur les différents atomes liés. Les liaisons zirconium-oxygène présentent cependant des distances différentes. Le modèle MUSIC propose donc la correction suivante pour chaque contribution de valence :

$$s = \exp\left[\frac{R_0 - R}{b}\right] \quad (2.51)$$

où  $s$  est exprimé en unité de valence,  $R_0$  est la longueur de la liaison considérée (en Å),  $R$  est une distance spécifique à un couple cation-anion (en Å) et  $b$  est une constante égale à 0.37 Å. Dans le cristal, la somme des contributions est égale à  $-V$ , où  $V$  est la charge formelle de l'oxygène, c'est-à-dire -2. Cela permet de déduire le  $R_0$ .

$$V = -(\sum s)_{\text{volume}} = -2 \quad (2.52)$$

Nous passons ensuite à la surface où des liaisons Zr-O sont manquantes et l'Équation 2.52 devient fautive. La somme des contributions des liaisons zirconium nous indique une sursaturation ou une sous-saturation.

$s = 2$	Saturation
$s > 2$	Sur-saturation
$s < 2$	Sous-saturation

Tableau 2.2 : Etat de saturation en fonction de l'indice de valence.

Le pKa de l'atome d'oxygène est lié à ce calcul de saturation. Un oxygène sous-saturé aura en effet toujours de la valence disponible pour se lier à un proton et sera donc toujours plus basique qu'un oxygène saturé ou sur-saturé. Les possibles liaisons hydrogènes et covalentes sont considérées pour le calcul du pKa : (La saturation des atomes d'oxygène doit être corrélée avec l'acidité du groupe fonctionnel.)

$$(\sum s)_{\text{surface}} = \sum s_{\text{Zr}} + m s_{\text{H}} + n (1-s_{\text{H}}) \quad (2.53)$$

où  $\sum s_{\text{Zr}}$  correspond aux contributions des  $M$  liaisons réalisées avec les atomes de zirconium déjà calculées avec l'Équation 2.52.  $m$  et  $n$  correspondent respectivement au nombre de liaisons covalentes et hydrogènes.  $s_{\text{H}} = 0.8$  si bien que la contribution pour une liaison hydrogène est de 0.2. Nous aurons dans tous les cas  $M + m + n \leq 4$ . L'expression empirique du pKa devient :

$$\text{pKa} = -A ((\sum s)_{\text{surface}} + V) \quad (2.54)$$

où  $A$  est une constante égale à 19.8 et a été déduite en fonction de la sous-saturation de valence des solutions de monomères de complexes hydroxo et oxo.

## 8. Moyens de calcul

En raison du coût des simulations de dynamique moléculaire ab initio et de la taille des systèmes étudiés (traitement explicite du solvant), ce travail a été possible par l'utilisation massive du calcul parallèle. Nous avons à notre disposition trois machines en permanence qui nous permettaient d'utiliser environ 1600 processeurs (chacun ayant 24 cœurs) en parallèle. Les machines athos, porthos et eole sont respectivement cadencés à 2.6 GHz, 2.6 GHz et 2.4 GHz.

## Conclusion

Les différentes méthodes de calcul ont été introduites dans ce chapitre. Les bases de la théorie de la DFT ont été expliquées pour montrer selon quelles approximations l'équation de Schrödinger est résolue. Le code VASP a été présenté ainsi que la méthodologie pour construire la surface. Le calcul des chemins et énergies de migration utilisant la NEB et le calcul des fréquences d'attaque ont été détaillés. Cela permet d'utiliser par la suite une méthode AKMC pour calculer le coefficient de diffusion. La dynamique moléculaire ab initio a été expliquée avec les méthodes utilisées : Born Oppenheimer et algorithme de Verlet. Les méthodes utilisées présentent certaines approximations parce que le but est d'obtenir le meilleur compromis entre description fine du système et temps de calcul (exploration plus vaste du problème étudié). Enfin, le modèle MUSIC basé sur le principe de la valence de Pauling permet d'estimer les pKa des couples acido-basiques sur la surface.

## Références

Becke, A. D. (1986). *J. Chem. Phys.* **84**, 4524–4529.

Becke, A. D. (1988). *Phys. Rev. A.* **38**, 3098.

Becke, A. D. (1993). *J. Chem. Phys.* **98**, 5648–5652.

Becke, A. D. (1996). *J. Chem. Phys.* **104**, 1040–1046.

- Becke, A. D. (1997). *J. Chem. Phys.* **107**, 8554–8560.
- Bloch, F. (1928). *Z. Für Phys.* **52**, 555.
- Blöchl, P. E. (1994). *Phys. Rev. B.* **50**, 457.
- Born, M. & Oppenheimer, J. R. (1927). *Ann. Phys.* **84**, 457–484.
- Brogie, L. D. (1924). Recherches sur la théorie des Quanta. PhD.
- Brooks, B. R., Bruccoleri, R. E., Olafson, B. D., States, D. J., Swaminathan, S. & Karplus, M. (1983). *J. Comput. Chem.* **4**, 187.
- Car, R. & Parrinello, M. (1985). *Phys. Rev. Lett.* **55**, 2471–2474.
- Christensen, A. & Carter, E. A. (1998). *Phys. Rev. B.* **58**, 8050.
- Dirac, P. A. M. (1928a). *Proc. R. Soc. Math. Phys. Eng. Sci.* **117**, 610–624.
- Dirac, P. A. M. (1928b). *Proc. R. Soc. Math. Phys. Eng. Sci.* **118**, 351–361.
- Dirac, P. A. M. (1930). *Math. Proc. Camb. Philos. Soc.* **26**, 376.
- van Duin, A. C. T., Dasgupta, S., Lorant, F. & Goddard, W. A. (2001). *J. Phys. Chem. A.* **105**, 9396–9409.
- Einstein, A. (1905). *Ann. Phys.* **322**, 132–148.
- Fermi, E. (1928). *Z. Für Phys.* **48**, 73–79.
- Feynmann, R. P. (1939). *Phys. Rev.* **56**, 340.
- Fock, V. (1930). *Z. Für Phys.* **61**, 126–148.
- Goniakowski, J., Finocchi, F. & Noguera, C. (2008). *Rep Prog Phys.* **71**, 1.
- Gunnarsson, O. & Lundqvist, B. I. (1976). *Phys. Rev. B.* **13**, 4274–4298.
- Hartree, D. R. (1928). *Math. Proc. Camb. Philos. Soc.* **24**, 89.
- Henkelman, G., Uberuaga, B. P. & Jónsson, H. (2000). *J. Chem. Phys.* **113**, 9901–9904.
- Hiemstra, T. & Van Riemsdijk, W. H. (1996). *J. Colloid Interface Sci.* **179**, 488–508.

- Hiemstra, T., Venema, P. & Riemsdijk, W. H. V. (1996). *J. Colloid Interface Sci.* **184**, 680–692.
- Hohenberg, P. & Kohn, W. (1964). *Phys. Rev.* **136**, B864–B871.
- Jónsson, H., Mills, G. & Jacobsen, K. W. (1998). Vol. pp. 385–404. World Scientific.
- Kohn, W. & Sham, L. J. (1965). *Phys. Rev.* **140**, A1133–A1138.
- Korhonen, S. T., Calatayud, M. & Krause, A. O. I. (2008). *J. Phys. Chem. C.* **112**, 16096–16102.
- Kouva, S., Honkala, K., Lefferts, L. & Kanervo, J. (2015). *Catal. Sci. Technol.* **5**, 3473–3490.
- Kresse, G. & Furthmüller, J. (1996). *Phys. Rev. B.* **54**, 11169–11186.
- Kresse, G. & Hafner, J. (1993). *Phys. Rev. B.* **47**, 558–561.
- Kresse, G. & Hafner, J. (1994). *Phys. Rev. B.* **49**, 14251–14269.
- Kresse, G. & Joubert, D. (1999). *Phys. Rev. B.* **59**, 1758.
- Kurth, S., Perdew, J. P. & Blaha, P. (1999). *Int. J. QUANTUM Chem.* **75**, 21.
- Lee, C., Yang, W. & Parr, R. G. (1988). *Phys. Rev. B.* **37**, 785.
- Marx, D. (2006). An Introduction to Ab Initio Molecular Dynamics Simulations Computational nanoscience: do it yourself! winter school, 14 - 22 February 2006, Forschungszentrum Jülich, Germany ; lecture notes Jülich: NIC-Secretariat, Research Centre Jülich.
- Meyer, B. (2006). The pseudopotential PLane Wave Approach Computational nanoscience: do it yourself! winter school, 14 - 22 February 2006, Forschungszentrum Jülich, Germany ; lecture notes Jülich: NIC-Secretariat, Research Centre Jülich.
- Moller, C. & Plesset, M. S. (1934). *Phys Rev.* **46**, 618–622.
- Monkhorst, H. J. & Pack, J. D. (1976). *Phys. Rev. B.* **13**, 5188–5192.
- Nosé, S. (1984). *J. Chem. Phys.* **81**, 511–519.
- Nosé, S. (1986). *Mol. Phys.* **57**, 187–191.
- Nosé, S. (1991). *Prog. Theor. Phys. Suppl.* **103**, 1.

- Nosé, S. (2002). *Mol. Phys.* **100**, 191–198.
- Patton, D. C. & Pederson, M. R. (1997). *Phys. Rev. A.* **56**, R2495–R2498.
- Perdrew, J. P. (1986). *Phys. Rev. B.* **33**, 8800.
- Perron, H., Vandendorre, J., Domain, C., Drot, R., Roques, J., Simoni, E., Ehrhardt, J.-J. & Catalette, H. (2007). *Surf. Sci.* **601**, 518–527.
- Piskorz, W., Gryboś, J., Zasada, F., Cristol, S., Paul, J.-F., Adamski, A. & Sojka, Z. (2011). *J. Phys. Chem. C.* **115**, 24274–24286.
- Planck, M. (1901). *Ann Phys.* **4**, 553–563.
- Rappe, A. K., Casewit, C. J., Colwell, K. S., Goddard, W. A. & Skiff, W. M. (1992). *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 10024–10035.
- Ricca, C., Ringuedé, A., Cassir, M., Adamo, C. & Labat, F. (2015). *J. Comput. Chem.* **36**, 9–21.
- Rivail, J.-L. (1999). *Éléments de chimie quantique à l'usage des chimistes.*
- Schrödinger, E. (1926). **79**, 361–376.
- Sebbari, K. (2011). *Modélisation de l'adsorption de l'ion uranyle aux interfaces eau/TiO<sub>2</sub> et eau/NiO par dynamique moléculaire Born-Oppenheimer.* PhD. Paris Sud.
- Sheppard, D., Terrell, R. & Henkelman, G. (2008). *J. Chem. Phys.* **128**, 134106.
- Stephens, P. J., Devlin, F. J., Chabalowski, C. F. & Frisch, M. J. (1994). *J Phys Chem.* **98**, 11623.
- Swope, W. C., Andersen, H. C., Berens, P. H. & Wilson, K. R. (1982). *J. Chem. Phys.* **76**, 637–649.
- Syzgantseva, O., Calatayud, M. & Minot, C. (2010). *J. Phys. Chem. C.* **114**, 11918–11923.
- Tao, J. & Perdew, J. P. (2005). *J. Chem. Phys.* **122**, 114102.
- Tasker, P. W. (1979). *J. Phys. C Solid State Phys.* **12**,.
- Tersoff (1988). *Phys. Rev. B.* 9902.
- Thomas, L. H. (1927). *Math. Proc. Camb. Philos. Soc.* **23**, 542.

Trouillier, N. & Martins, J. L. (1991). *Phys. Rev. B.* **43**, 1993.

Vanderbilt, D. (1990). *Phys. Rev. B.* **41**, 7892.

Verlet, L. (1967). *Phys. Rev.* **159**, 98–103.

Vosko, S. H., Wilk, L. & Nusair, M. (1980). *Can. J. Phys.* **58**, 1200–1211.

## Chapitre 3 : Migration du carbone du volume vers la surface anhydre

## Table des matières

<b>CHAPITRE 3 : MIGRATION DU CARBONE DU VOLUME VERS LA SURFACE ANHYDRE .....</b>	<b>65</b>
<b>INTRODUCTION .....</b>	<b>67</b>
<b>1. SITES DU VOLUME .....</b>	<b>67</b>
1.1. OPTIMISATION DES PARAMETRES AVEC L'ENERGIE DE FORMATION DE LA ZIRCONNE .....	67
1.1.1. Zirconne .....	67
1.1.2. Zirconium .....	68
1.1.3. Dioxygène .....	68
1.1.4. Énergie de formation de la zirconne .....	69
1.2. SITES DE L'ATOME DE CARBONE DANS LE VOLUME .....	70
<b>2. MIGRATION DU CARBONE DU VOLUME VERS LA SUBSURFACE ET AU SEIN DE LA SUBSURFACE ....</b>	<b>72</b>
2.1. MODELE D'ETUDE .....	72
2.2. DEFINITION DE LA SUBSURFACE .....	76
2.3. RELAXATIONS DU CARBONE EN SUBSURFACE .....	78
2.4. MIGRATION DU CARBONE EN SUBSURFACE ET DU VOLUME A LA SUBSURFACE .....	79
<b>3. MIGRATION DE LA SUBSURFACE A LA SURFACE .....</b>	<b>82</b>
3.1. MODELE D'ETUDE .....	82
3.2. SITES DE L'ATOME DE CARBONE A L'INTERCOUCHE -0.5 DE LA SUBSURFACE .....	84
3.3. SITES DE L'ATOME DE CARBONE EN SURFACE .....	86
3.4. ÉNERGIE DE MIGRATION POUR FRANCHIR LA FRONTIERE SUBSURFACE-SURFACE .....	89
3.5. EFFETS DES ATOMES D'OXYGENE TRIPONTES MILIEU E ET G .....	90
3.6. DIFFUSION LATERALE .....	92
<b>4. MIGRATION SUR LA SURFACE (111) .....</b>	<b>93</b>
4.1. MODELE D'ETUDE .....	93
4.2. ÉNERGIES DE MIGRATION ET FREQUENCES D'ATTAQUE .....	94
4.3. COEFFICIENT DE DIFFUSION SUR LA SURFACE .....	95
<b>CONCLUSION .....</b>	<b>96</b>
<b>REFERENCES .....</b>	<b>97</b>

## Introduction

Ce chapitre présente une étude détaillée de la migration du carbone à partir du volume de  $\text{ZrO}_2$  jusqu'à la surface anhydre. La diffusion du carbone a déjà été étudiée dans le volume lors de la thèse de Yu Xu (Xu, 2015). Nous nous intéressons dans ce chapitre à son comportement lorsqu'il approche la surface. Deux supercellules à 12 et à 5 couches de zircone sont utilisées pour étudier quatre situations de diffusion : du volume à la subsurface, au sein de la subsurface, de la subsurface à la surface et sur la surface.

### 1. Sites du volume

La nomenclature utilisée pour les pseudopotentiels a été définie dans la partie méthode. Nous optimisons les paramètres de calcul et les paramètres géométriques afin de minimiser les ressources tout en assurant la convergence des paramètres physiques considérés. Les optimisations sont effectuées avec les énergies de formation de la zircone et du carbure de zirconium pour assurer la bonne représentation de l'interaction entre le zirconium et l'oxygène et entre le carbone et le zirconium. Nous avons varié le maillage en points K et l'énergie de coupure avec différents couples de pseudopotentiels. Ces derniers peuvent être O\_s ou O\_std pour l'oxygène, Zr\_sc ou Zr\_nosc pour le zirconium et C\_s pour le carbone.

#### 1.1. Optimisation des paramètres avec l'énergie de formation de la zircone

Nous optimisons séparément les paramètres pour la zircone, le zirconium et le dioxygène afin qu'ils représentent correctement certaines propriétés physiques comme les paramètres de maille et l'énergie de formation.

##### 1.1.1. Zircone

La cellule unitaire de la zircone est représentée à la Figure 3.1. Les dimensions expérimentales sont de 5.15 Å, 1.01, 1.03 et 99.23° (Howard *et al.*, 1988) respectivement pour a, b/a, c/a et  $\beta$ . Nous réalisons dans un premier temps une optimisation de géométrie à volume variable. Nous obtenons une convergence des paramètres a, b, c et  $\beta$  avec un maillage en points K de  $3 \times 3 \times 3$  et avec une énergie de coupure de 300 eV pour les pseudopotentiels Zr\_nosc et O\_s comme montré dans l'Annexe 3.1. La dimension de la cellule unitaire de zircone monoclinique avec ces paramètres est de 5.21 Å, 1.02, 1.03 et 99.63° respectivement pour a, b/a, c/a et  $\beta$ . Elles sont en bon accord avec les données expérimentales. Nous obtenons une convergence de l'énergie d'un motif  $\text{ZrO}_2$  de la zircone pour les pseudopotentiels Zr\_nosc et O\_s avec un maillage en points K de  $3 \times 3 \times 3$  et avec une énergie de coupure de 400 eV. Les autres couples de pseudopotential analysés en fonction du maillage en points K et des énergies de coupure sont : (O\_std, Zr\_sc), (O\_s, Zr\_nosc) et (O\_s, Zr\_sc). Le meilleur maillage en points K et la meilleure énergie de coupure pour chacun de ces couples de pseudopotentiels sont

donnés en Annexe 3.2.

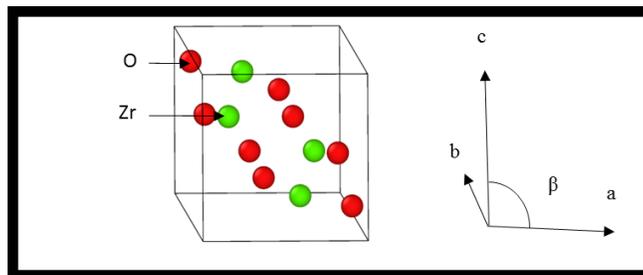


Figure 3.1 : Représentation de la maille élémentaire de zircone ( $a = 5.15 \text{ \AA}$ ,  $b/a = 1.01$ ,  $c/a = 1.03$  et  $\beta = 99.23^\circ$ ).

### 1.1.2. Zirconium

Les positions de Wyckoff du zirconium sont  $(\frac{1}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2})$  et  $(0, 0, 0)$  dans une maille hexagonale compacte de dimensions  $a = b = 3.23 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.15 \text{ \AA}$  et d'angles  $\alpha = \beta = 90^\circ$  et  $\gamma = 120^\circ$  (Hull, 1921). Le même maillage en points K dans l'espace réciproque doit être utilisé pour les calculs sur le zirconium et sur la zircone alors que les dimensions des cellules unitaires diffèrent. Nous avons ainsi réalisé une correspondance entre les maillages en points K des deux cellules unitaires comme montré en Annexe 3.3. Nous calculons des valeurs convergées des paramètres de maille et de l'énergie de la supercellule pour les paramètres suivants : maillage en points K « équivalent zircone » de  $3 \times 3 \times 3$ , énergie de coupure de 250 eV et pseudopotentiel Zr\_nosc. Les valeurs restent identiques quel que soit l'énergie de coupure que nous avons testée. Les valeurs convergées sont  $a = b = 3.24 \text{ \AA}$  et  $c = 5.16 \text{ \AA}$ . Elles sont en bon accord avec les valeurs expérimentales. L'énergie de la maille de zirconium a atteint la convergence avec le maillage en points K « équivalent zircone » de  $3 \times 3 \times 3$  et une énergie de coupure de 250 eV avec les pseudopotentiels Zr\_nosc et Zr\_sc.

### 1.1.3. Dioxygène

La supercellule utilisée pour les calculs sur le dioxygène est de même dimension que la cellule unitaire de la zircone. Ce choix permet d'obtenir exactement le même maillage en points K dans l'espace réciproque. L'absence d'interaction de l'oxygène avec ses images créées par les conditions périodiques a été vérifiée. Le moment magnétique a été pris en compte après avoir analysé l'interaction électronique. L'énergie du dioxygène a atteint la convergence pour une énergie de coupure de 300 eV et un maillage en points K de  $2 \times 2 \times 2$  avec les pseudopotentiels O\_s et O\_std.

Les meilleurs maillages en points K et énergies de coupure pour chaque couple de pseudopotentiel (sans prendre en compte l'énergie de formation de la zircone) pour chaque système (zircone, zirconium et dioxygène) sont synthétisés en Annexe 3.2.

#### 1.1.4. Énergie de formation de la zircone

L'énergie de formation de la zircone est calculée avec l'Equation (1) :

$$E_{\text{formation}}(\text{ZrO}_2) = E(\text{ZrO}_2) - E(\text{Zr}) - \frac{1}{2}E(\text{O}_2) \quad (1)$$

Les graphiques de l'énergie de formation en fonction du maillage en points K et des énergies de coupure pour tous les couples de pseudopotentiels analysés sont dans l'Annexe 3.4. Les analyses ont permis de déterminer les paramètres les moins coûteux pour obtenir une valeur convergée de l'énergie de formation de la zircone. Les meilleurs maillages en points K et énergies de coupure pour chaque couple de pseudopotentiel sont synthétisés dans le Tableau 3.1 avec la valeur de l'énergie de formation convergée.

Pseudopotentiel		Meilleurs paramètres associés		Énergie de formation (eV/motif de ZrO <sub>2</sub> )
Oxygène	Zirconium	Maillage en points K	Énergie de coupure (eV)	
Soft	Sc	3 × 3 × 3	300	-11.17
	Nosc		-11.06	
Std	Sc		450	-10.45
	Nosc		-10.35	

Tableau 3.1 : Valeur des énergies convergées en fonction des pseudopotentiels analysés. Le maillage en points K et l'énergie de coupure les plus performants associées aux pseudopotentiels analysés sont synthétisés colonne 3 et 4.

La valeur expérimentale de l'énergie de formation est -11.38 eV dans la littérature (Chase, 1998). La valeur calculée avec les pseudopotentiels (Zr\_sc, O\_s) de -11.17 eV est plus proche de la valeur expérimentale. Elle n'est cependant pas suffisamment éloignée de la valeur de -11.06 eV calculée avec les pseudopotentiels (Zr\_sc, O\_s) pour justifier l'augmentation du temps de calcul. La différence de 0.7 eV environ entre les pseudopotentiels O\_s et O\_std peut être fortement diminuée à 0.2 eV environ en prenant en compte l'énergie de formation du dioxygène. Les paramètres de calcul

O<sub>s</sub> et Zr<sub>nosc</sub> avec une énergie de coupure de 300 eV et un maillage en points K de  $3 \times 3 \times 3$  sont donc justifiés pour représenter l'interaction entre l'oxygène et le zirconium.

Nous avons aussi vérifié la bonne représentation de l'interaction entre le carbone et le zirconium en analysant l'énergie de formation du carbure de zirconium comme montré dans l'Annexe 3.5.

Les conditions optimales de simulation ont été déterminées pour obtenir la convergence des propriétés physiques avec le minimum de ressource. A la suite des calculs d'énergie de formation de la zirconite et du carbure de zirconium, les paramètres choisis sont les suivants pour la cellule unitaire de ZrO<sub>2</sub> : les pseudopotentiels Zr<sub>nosc</sub>, O<sub>s</sub> et C<sub>s</sub>, une énergie de coupure de 300 eV et un maillage en points K de  $3 \times 3 \times 3$ . Les atomes de zirconium, d'oxygène et de carbone sont donc respectivement décrits avec 4, 6 et 4 électrons de valence. La dimension de la cellule unitaire de zirconite monoclinique avec ces paramètres est de 5.19 Å, 1.02 et 1.03 respectivement pour a, b/a et c/a. Ces valeurs sont en bon accord avec les paramètres structuraux expérimentaux de 5.15 Å, 1.01 et 1.03 (Howard *et al.*, 1988).

### 1.2. Sites de l'atome de carbone dans le volume

Les positions interstitielles du carbone dans le cristal ont déjà été caractérisées dans la thèse de Xu (Xu, 2015). Ces sites avaient été calculés avec une méthode de discrimination en raison du caractère anisotrope de la zirconite monoclinique. Huit types de sites sont calculés et chacun d'eux présente quatre positions symétriques par maille. Nous avons d'abord recalculé les huit types de sites dans une cellule dont les trois vecteurs de base sont doublés par rapport à la cellule unitaire. Les sites sont représentés à la Figure 3.2. Nous les avons classifiés selon leurs énergies d'interactions données à la Figure 3.3 avec une notation 'BK' (pour « BulK » qui signifie « volume » en anglais). BK1 est le site le plus stable et BK8 le moins stable.

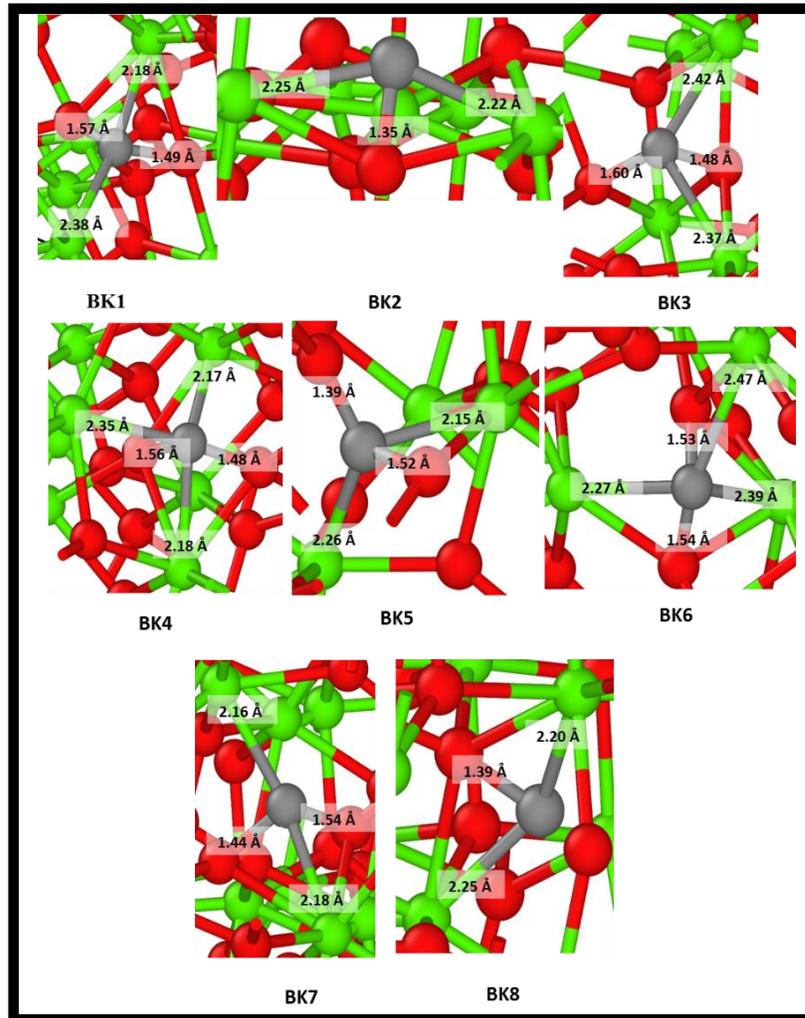


Figure 3.2 : Représentation des huit sites 'BK' dans le volume avec les distances aux plus proches voisins.

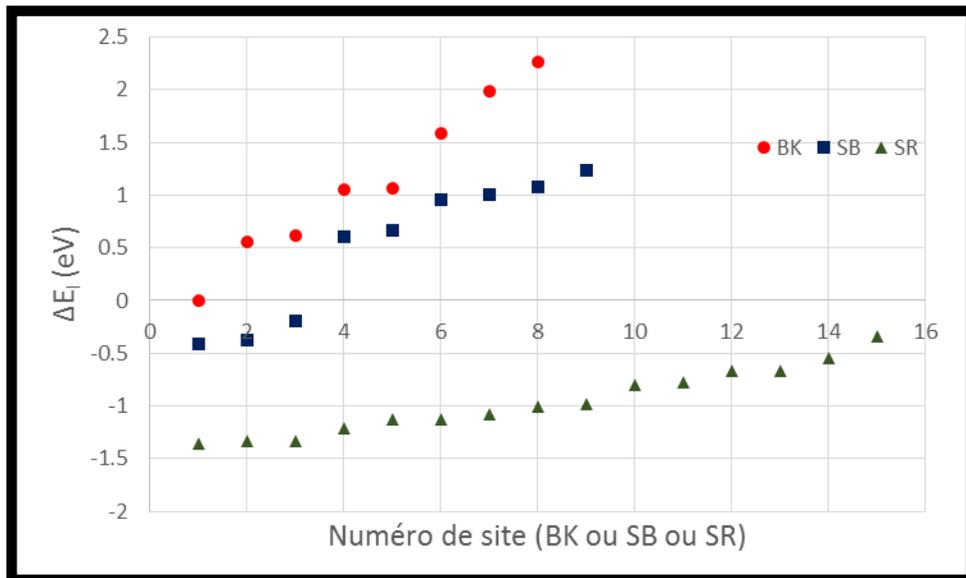


Figure 3.3 : Énergie d'interaction des sites du volume (BK), de l'intercouche  $-0.5$  de la subsurface (SB) et de la surface (SR).  $\Delta E_i$  est la différence de l'énergie d'interaction du site pris en compte avec le site le plus stable du volume.

## 2. Migration du carbone du volume vers la subsurface et au sein de la subsurface

Les propriétés de migration de l'atome de carbone du volume vers la subsurface et en subsurface sont analysées dans cette partie. L'évolution de l'énergie d'interaction du carbone lorsqu'il se dirige du volume vers la surface (selon  $\vec{v}_3$ ) est analysée pour définir la subsurface. Nous utilisons ainsi une supercellule nommée ZV12 (« Zirconne Vide » avec 12 couches de zirconne) avec un nombre conséquent de 12 couches pour s'assurer que le carbone est bien caractérisé dans les premières couches en dessous de la surface. La supercellule ZV12 de 576 atomes représentée à la Figure 3.4 contient aussi une surface de dimension  $2 \vec{v}_1 \times 2 \vec{v}_2$  et  $10 \text{ \AA}$  de vide. Le gel de la couche la plus basse en altitude permet d'assurer que les positions du volume sont respectées.

### 2.1. Modèle d'étude

Nous justifions dans cette partie le modèle et les paramètres de calcul utilisés. Les paramètres optimums assurent la convergence des propriétés physiques tout en minimisant les ressources. L'optimisation effectuée sur la supercellule ZV12 prend en compte les résultats de la cellule unitaire du volume (cf. partie 3.1). Nous avons vérifié que les pseudopotentiels Zr\_nosc et O\_s avec un maillage en points K de  $2 \times 2 \times 1$  et une énergie de coupure de 300 eV étaient optimums. Le maillage en points K peut être modifié de  $3 \times 3 \times 3$  à  $2 \times 2 \times 1$  en raison des dimensions doublées selon  $\vec{v}_1$  et  $\vec{v}_2$  et plus que triplé selon  $\vec{v}_3$ . L'énergie de surface calculée avec ces paramètres est de  $0.95 \text{ J/m}^2$  comme le montre

le Tableau de l'Annexe 3.6. Cette énergie de surface est en bon accord avec celle calculée dans la littérature de  $0.86 \text{ J/m}^2$  (Piskorz *et al.*, 2011). Utiliser des pseudopotentiels et/ou des énergies de coupure plus consommateurs en temps de calcul n'est ainsi pas nécessaire. Aucune variation significative n'apparaît pour la relaxation intercouche présentée en Annexe 3.6 en fonction des paramètres analysés.

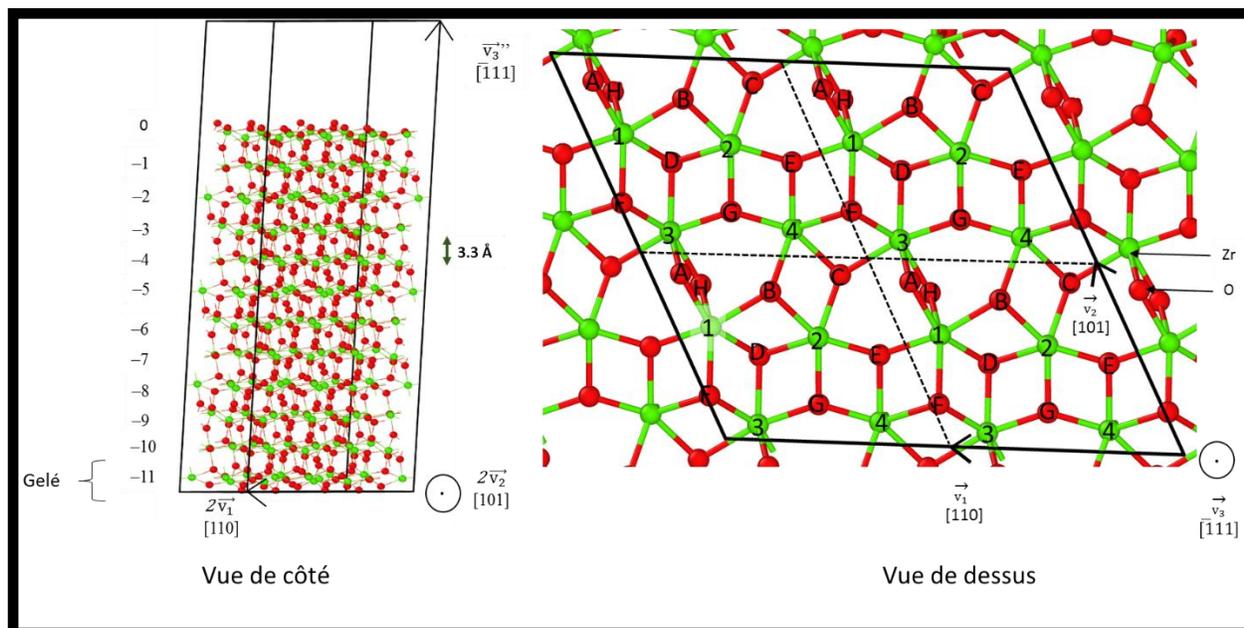


Figure 3.4 : Représentation de la supercellule ZV12 de dimensions  $2 \vec{v}_1$  ( $14.89 \text{ \AA}$ )  $\times$   $2 \vec{v}_2$  ( $13.59 \text{ \AA}$ )  $\times$   $\vec{v}_3$  ( $48.50 \text{ \AA}$ ). La dernière couche est gelée aux positions du volume. Les autres couches peuvent relaxer. La supercellule ZV12 contient 576 atomes.

Nous avons ensuite analysé l'interaction du carbone avec la surface selon le site présenté à la Figure 3.5 en utilisant le pseudopotentiel C\_s du carbone. Les paramètres choisis (à la première ligne du Tableau de l'Annexe 3.6) permettent de calculer une énergie d'interaction convergée. Les distances sont aussi très bien caractérisées comme le montre les faibles variations observées sur le Tableau de l'Annexe 3.6. Les résultats associés aux autres pseudopotentiels ne sont pas suffisamment différents pour justifier leur utilisation.

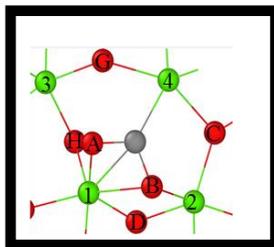


Figure 3.5 : Représentation du site de surface du carbone analysé pour la vérification des paramètres utilisés.

Les résultats sont identiques lorsque le maillage en points K est réduit à  $2 \times 2 \times 1$  compte tenu de la duplication des vecteurs  $2 \vec{v}_1$  et  $2 \vec{v}_2$ . Ce maillage en points K est donc utilisé avec les pseudopotentiels Zr\_nosc, O\_s et C\_s ainsi qu'une énergie de coupure de 300 eV dans la supercellule ZV12.

La précision des calculs réalisés avec le modèle d'étude choisi (supercellule ZV12) est ensuite analysée. Les résultats du Tableau 3.2 sur l'énergie d'interaction de l'atome de carbone confirment que la dimension  $2 \vec{v}_1 \times 2 \vec{v}_2$  est suffisante. Une variation significative d'énergie apparaît en effet sur l'énergie d'interaction avec la dimension  $\vec{v}_1 \times \vec{v}_2$  contrairement à la dimension  $3 \vec{v}_1 \times 3 \vec{v}_2$ .

Dimension de la surface	Site analysé :			
	Énergie d'interaction du carbone (eV)	Distance (Å)		
		Zr 2	Zr 4	O E
$1 \vec{v}_1 (7.45 \text{ Å}) \times 1 \vec{v}_2 (6.79 \text{ Å})$	-4.45	2.24	2.30	1.47
$2 \vec{v}_1 (14.89 \text{ Å}) \times 2 \vec{v}_2 (13.59 \text{ Å})$	-4.72	2.25	2.31	1.43
$3 \vec{v}_1 (22.36 \text{ Å}) \times 3 \vec{v}_2 (20.39 \text{ Å})$	-4.68	2.25	2.31	1.43

Tableau 3.2 : Effet de la dimension de la surface sur l'énergie d'interaction de l'atome de carbone et sur les distances des plus proches voisins au site de surface choisie. La numérotation des atomes d'oxygène (de A à H) et de zirconium (de 1 à 4) sur la surface établie au Chapitre 2 (partie 3.3) est répétée à la Figure 3.4.

La hauteur du vide est ensuite analysée comme montré sur la Figure 3.6. Aucune variation d'énergie totale apparaît si la hauteur de vide est supérieur à 5 Å si bien que 10 Å est suffisamment grand (utilisé pour les prochaines études de spéciation du carbone).

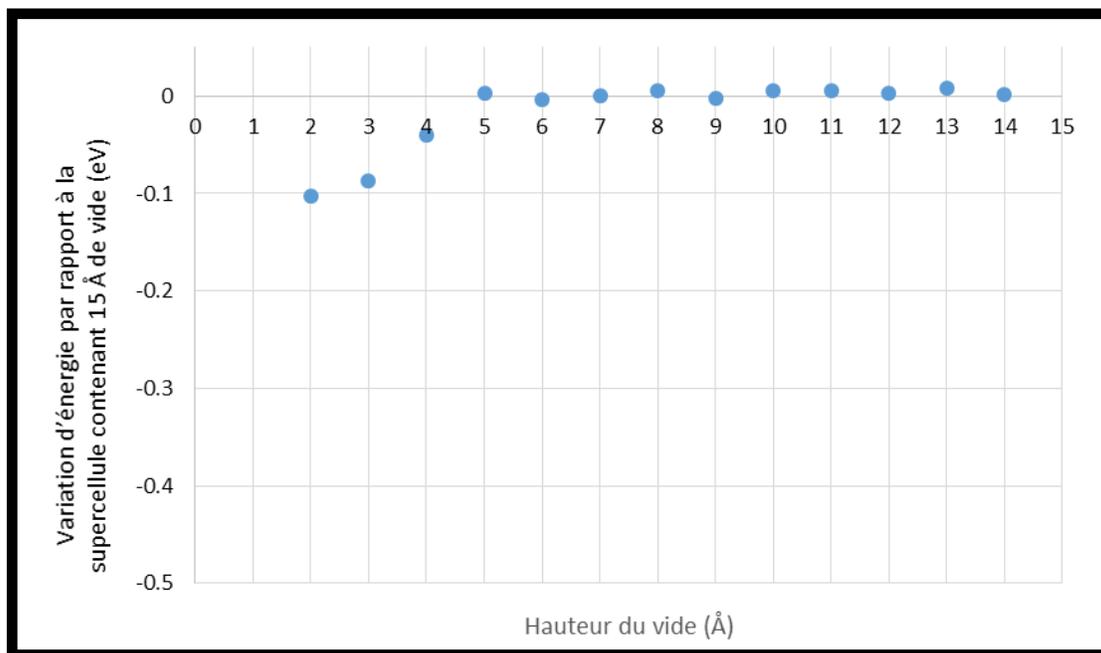


Figure 3.6 : Effet de la hauteur de vide sur l'énergie totale de la supercellule. La référence prise en compte est l'énergie totale de la supercellule contenant 15 Å de vide. La hauteur de vide est modifiée de 2 à 15 Å.

Le nombre de couche est finalement analysé en fonction de l'énergie de surface comme le montre la Figure 3.7. Le nombre de couche est suffisant comme attendu puisqu'une bonne représentation de l'énergie de surface nécessite un nombre de couche supérieure à trois.

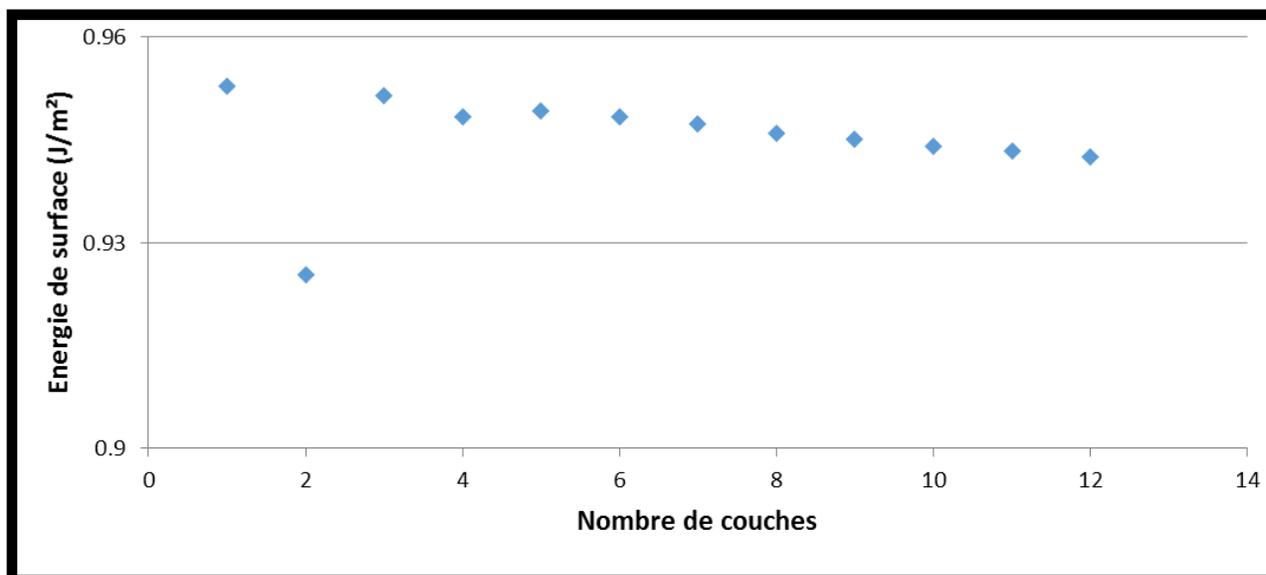


Figure 3.7 : Énergie de surface en fonction du nombre de couche varié entre 1 et 12.

La hauteur de vide, les dimensions de la surface et le nombre de couche de la supercellule ZV12 sont donc adéquats pour effectuer des calculs précis.

Le Tableau 3.3 recense l'ensemble des paramètres optimisés pour décrire le carbone en surface mais aussi à différentes profondeurs de la surface.

Pseudo-potentiels	Énergies de coupure (eV)	Maillage en points K	Hauteur du vide (Å)	Dimensions de la surface	Nombre de couche
O_s Zr_nosc C_s	300	$2 \times 2 \times 1$	10	$2 \vec{v}_1$ (14.89 Å) $\times 2 \vec{v}_2$ . (13.59 Å).	12

Tableau 3.3 : Synthèse des paramètres utilisés avec la supercellule ZV12

Nous avons vérifié une fois le modèle optimisé que la terminaison la plus stable est bien celle du plan ( $\bar{1}11$ ). Son énergie de surface de 0.95 J/ m<sup>2</sup> présente en effet une meilleure stabilité que le deuxième plan le plus stable (111). Ce dernier présente une énergie de surface de 1.16 J/ m<sup>2</sup>. Ceci est en bon accord avec les calculs d'énergie de surface de Piskorz *et al.* (Piskorz *et al.*, 2011) de 0.87 J/m<sup>2</sup> et 1.06 J/m<sup>2</sup> respectivement pour les plans ( $\bar{1}11$ ) et (111) mais aussi avec d'autres calculs de DFT (Christensen & Carter, 1998). Les expériences de Mc Murdie *et al.* confirment aussi ces résultats avec un ratio de 68 % entre les aires de surface des plans (111) sur ( $\bar{1}11$ ) (McMurdie *et al.*, 1986).

Nous avons vérifié avec les paramètres utilisés que le plan le plus stable est bien le ( $\bar{1}11$ ) pour la zircone monoclinique.

## 2.2. Définition de la subsurface

L'énergie d'interaction de l'atome de carbone est utilisée dans cette partie pour caractériser la subsurface. La Figure 3.8 montre l'évolution de l'énergie d'interaction du carbone lors de sa migration vers la surface. La Figure 3.8 met ainsi en évidence la frontière entre le volume et la subsurface. La valeur d'énergie d'interaction X associée à chaque couche Y sur la Figure 3.8 est l'énergie d'interaction qui présente la plus forte stabilité parmi les huit optimisations de géométrie effectuées. Ces dernières

sont réalisées en plaçant initialement le carbone dans les huit types de configurations caractérisées dans le volume. Les résultats sont présentés jusqu'à la couche  $-8.5$  car la dernière couche gelée dans la supercellule ZV12 modifie les valeurs des énergies d'interaction sur les trois dernières intercouches. L'énergie d'interaction du carbone est égale à celle du volume jusqu'à la l'intercouche  $-2.5$  et diffère significativement ensuite à partir de la couche  $-1.5$ . La couche  $-2$  caractérise donc la frontière entre la subsurface et la surface (volume en dessous et subsurface au-dessus). La subsurface contient donc les couches de zirconium  $-1$  et  $-2$  et les intercouches d'oxygène  $-0.5$  et  $-1.5$ .

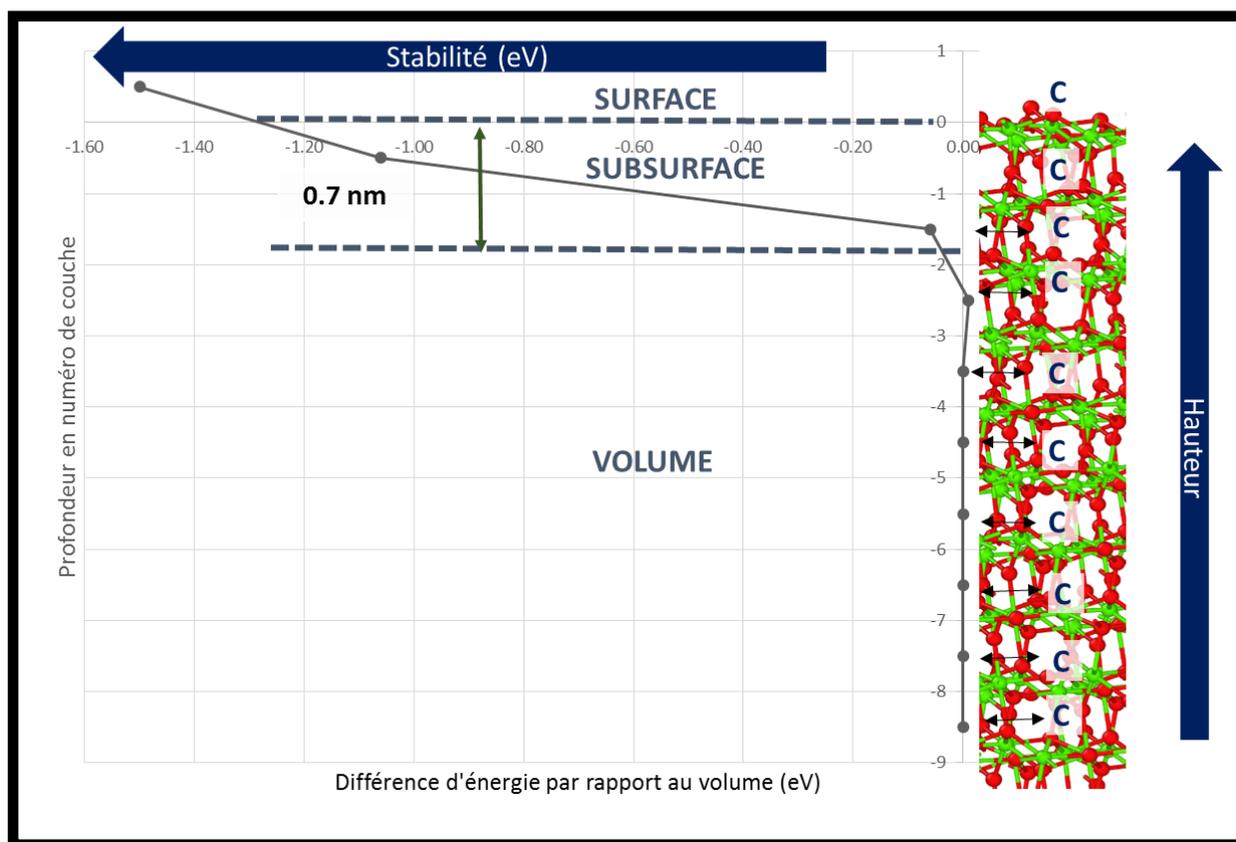


Figure 3.8 : Variation de l'énergie d'interaction en fonction de la distance à la surface (selon  $\vec{v}_3$ ) du carbone. L'énergie d'interaction du carbone en volume est celle correspondant au site BK1 le plus stable.

Le carbone atteint la subsurface lors de sa migration vers la surface lorsque l'énergie d'interaction de son site le plus stable diffère de celle du volume. La subsurface contient deux couches de zirconium sur une épaisseur de 0.7 nm.

### 2.3. Relaxations du carbone en subsurface

La stabilisation n'est pas identique suivant le type de site du volume utilisé pour la position initiale de l'optimisation de géométrie comme montré sur la Figure 3.9. La stabilisation la plus forte de  $-1$  eV s'effectue lorsque le carbone est initialement positionné à l'intercouche  $-0.5$  dans la configuration du site BK8. Le site le plus stable caractérisé à l'intercouche  $-0.5$  était dans la configuration du site BK2 avant l'optimisation de géométrie. Les relaxations sont donc significatives entre le volume et la subsurface comme en témoigne l'exemple de l'évolution des distances avec les plus proches voisins sur la Figure 3.10. L'évolution de la longueur de la distance entre le carbone et l'oxygène 1 de  $1.54$  Å à  $2.77$  Å montre que certaines liaisons fortes peuvent être rompues. Une liaison forte dans la zircone est une liaison chimique et nous la caractérisons par une distance carbone oxygène inférieure à  $1.60$  Å.

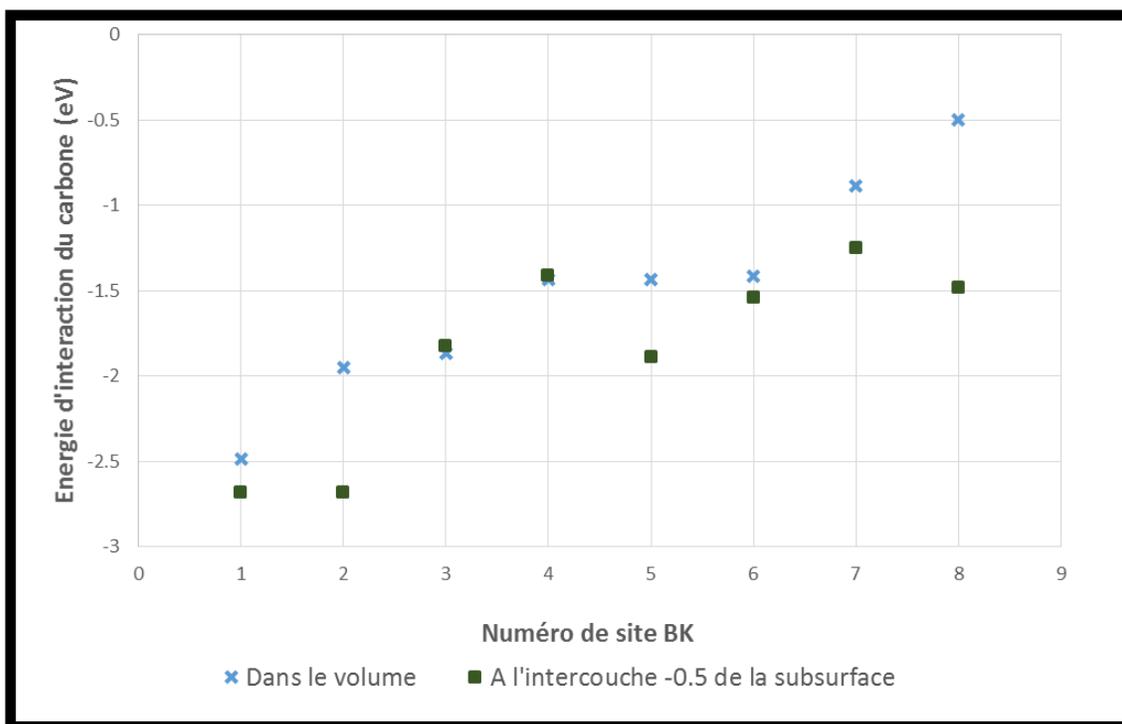


Figure 3.9 : Évolution de l'énergie d'interaction lorsque le carbone est positionné à l'intercouche  $-0.5$  avec une configuration initiale selon un site BK. Les croix bleues représentent l'énergie d'interaction du site BK dans le volume. Les carrés verts montrent l'énergie d'interaction calculée lorsque le site est initialement positionné dans la configuration BK à l'intercouche  $-0.5$  de la subsurface. L'énergie d'interaction du carbone représenté dans cette figure est celle définie au Chapitre 2 (Equation 2.26).

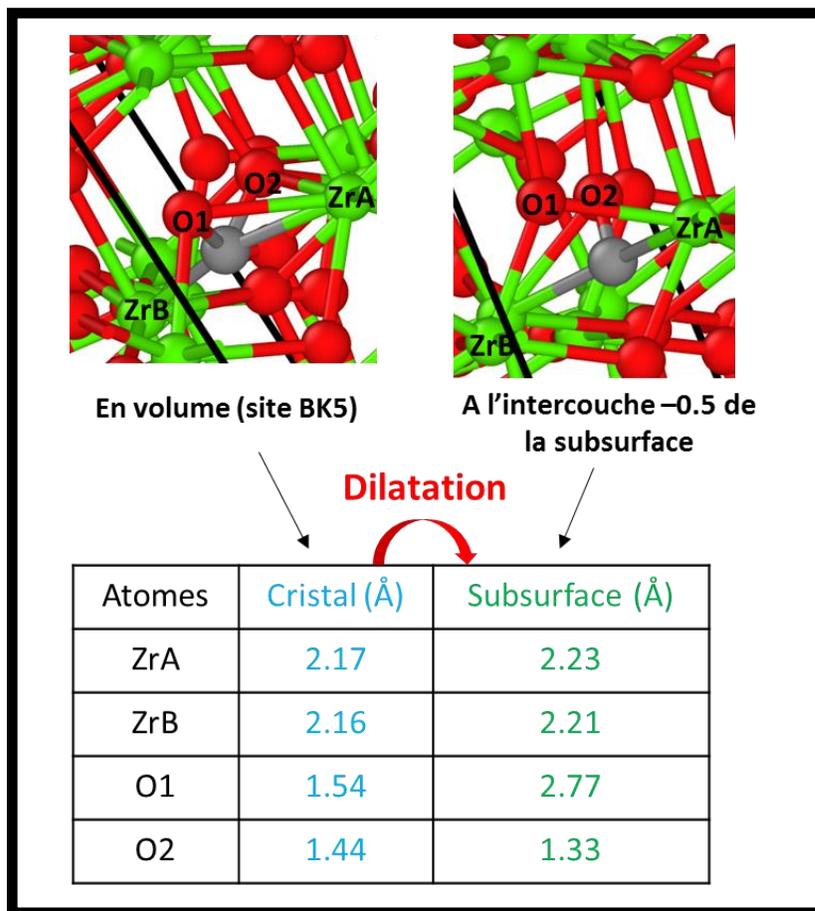


Figure 3.10 : Relaxation du carbone initialement configuré dans le site BK5 à l'intercouche  $-0.5$  de la subsurface.

Les positions des atomes de subsurface sont plus flexibles que dans le volume. Les fortes relaxations observées à l'intercouche  $-0.5$  de subsurface stabilisent le carbone.

## 2.4. Migration du carbone en subsurface et du volume à la subsurface

Les propriétés de migration sont étudiées dans la zone Z représentée sur la Figure 3.11. Nous analysons dans les deux sens les migrations en subsurface entre les couches  $-1.5$  et  $-0.5$  et les migrations volume-subsurface entre les couches  $-2.5$  et  $-1.5$ .

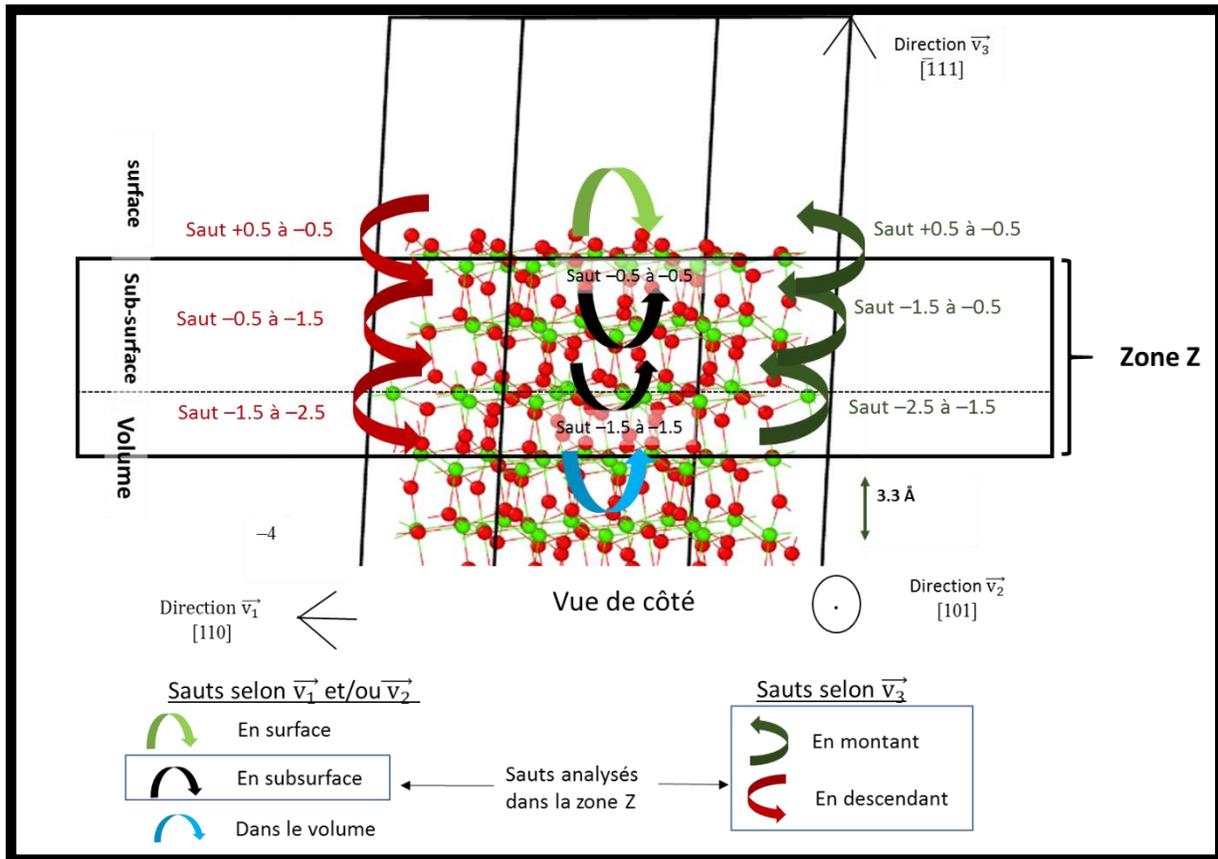


Figure 3.11 : Représentation de la zone Z et des sauts analysés pour l'étude de migration du volume à l'intercouche -0.5 de la subsurface.

Les ordres de grandeur des variations des fréquences d'attaques et des énergies de migration sont supposés être du même ordre de grandeur dans la zone Z que dans le volume. Les variations des fréquences d'attaque et des énergies de migration dans le volume sont respectivement d'un et de deux ordres de grandeurs d'après les calculs de Xu (Xu, 2015). La fréquence d'attaque agit selon un facteur simple dans l'expression des probabilités de saut alors que l'énergie de migration agit dans un facteur exponentiel. La variation du terme de l'exponentielle proportionnelle en  $-E_m/T$  est significative avec les énergies de migration  $E_m$  compte tenu de la faible température  $T$  de 50 °C. Les fréquences d'attaques sont ainsi négligées pour ces raisons (mathématiques). La discussion sur la migration est donc uniquement réalisée avec les valeurs des énergies de migration.

Les propriétés de migration sont étudiées dans la zone Z de la Figure 3.11 et sont déduites de la variation des énergies de migration. L'effet des fréquences d'attaque est négligé en raison notamment de la faible température de 50 °C.

Les énergies de migration sont préférentielles dans le sens de  $\vec{v}_3$  lorsque le carbone se situe dans la zone Z pour deux raisons. Le carbone se stabilise pour rappel lorsqu'il se dirige dans le sens  $\vec{v}_3$  dans la zone Z comme le montre la Figure 3.8. L'énergie de migration entre deux sites est plus faible du site le moins stable au site le plus stable. L'énergie de migration est ainsi plus élevée pour revenir en arrière si l'atome de carbone se dirige une fois selon  $\vec{v}_3$  dans la zone Z. Ceci est la première raison pour laquelle l'atome de carbone se dirige préférentiellement vers la surface.

Les énergies de migration du carbone relatives aux sauts de la zone Z en direction de la surface devraient être de plus en plus faibles au fur et à mesure que sa coordonnée selon  $\vec{v}_3$  augmente. L'évolution de la stabilité de la Figure 3.8 s'explique par une meilleure capacité de réarrangement.

Le carbone peut en effet adopter une configuration de plus en plus favorable car il y a de moins en moins d'atomes au-dessus de lui qui peuvent le contraindre. La présence du vide crée des forces d'interactions plus faibles entre les atomes proches de celui-ci. Les distances interatomiques sont ainsi la plupart du temps plus élevées à l'intercouches  $-0.5$  de la subsurface que dans le volume comme le montre la Figure 3.10. La Figure 3.8 montre ainsi l'augmentation de la flexibilité des positions atomiques selon  $\vec{v}_3$  dans la zone Z. Le carbone peut donc migrer de plus en plus facilement lorsqu'il se dirige vers la surface dans la zone Z puisque l'énergie nécessaire au déplacement des atomes pour la réalisation du chemin est de plus en plus faible.

La faible différence d'énergie d'interaction de  $0.1$  eV entre le volume et la subsurface (entre les intercouches  $-2.5$  et  $-1.5$ ) suggère une faible augmentation de la flexibilité de position des atomes. Les valeurs d'énergie de migration devraient donc être plus faibles mais proches de celles du volume. La différence d'énergie d'interaction de  $1$  eV entre les intercouches  $-1.5$  et  $-0.5$  suggèrent en revanche une forte augmentation de la flexibilité des positions atomiques. Les énergies de migration associées au saut  $-1.5$  à  $-0.5$  devraient donc être plus faibles que celles associées au saut  $-2.5$  à  $-1.5$  (Figure 3.10).

La diffusion latérale dans la zone Z concernant les sauts  $-1.5$  à  $-1.5$  et  $-0.5$  à  $-0.5$  serait moins probable que le déplacement vers la surface. La flexibilité des positions atomiques et la stabilité du carbone ne sont en moyenne pas modifiées au cours d'un déplacement latéral. La diffusion devrait cependant être plus facile dans l'intercouches  $-0.5$  que dans l'intercouches  $-1.5$  en raison d'une plus grande flexibilité de positions atomiques des couches proche de la surface.

L'atome de carbone à la frontière de la subsurface (intercouches  $-2.5$  du volume) se dirige donc plus facilement vers l'intercouches  $-0.5$  de la subsurface que dans les autres directions. Les calculs de la partie suivante sur la diffusion subsurface-surface confirment ces déductions.

Le carbone se dirige préférentiellement vers la surface s'il atteint la zone Z lors de sa migration dans le volume. Les énergies de migration sont en effet de plus en plus faibles dans cette direction lorsque le carbone se rapproche de la surface. Le déplacement vers le volume serait moins probable que le déplacement latéral en subsurface.

### 3. Migration de la subsurface à la surface

#### 3.1. Modèle d'étude

Le nombre de couches et leurs configurations gelées ou relaxées sont optimisés dans l'étude de la diffusion de la subsurface à la surface pour réduire les coûts de calcul. Une étude a été effectuée en modifiant le nombre de couches et leurs configurations gelées ou relaxées comme le montre la Figure 3.12. Le graphique de la Figure 3.12(a) montre que trois couches relaxées suffisent pour décrire l'énergie d'interaction du carbone à l'intercouches  $-0.5$ . La Figure 3.12(b) montre qu'on obtient alors une bonne description du carbone à l'intercouches  $-0.5$  avec deux couches gelées en dessous des trois couches autorisées à relaxer.

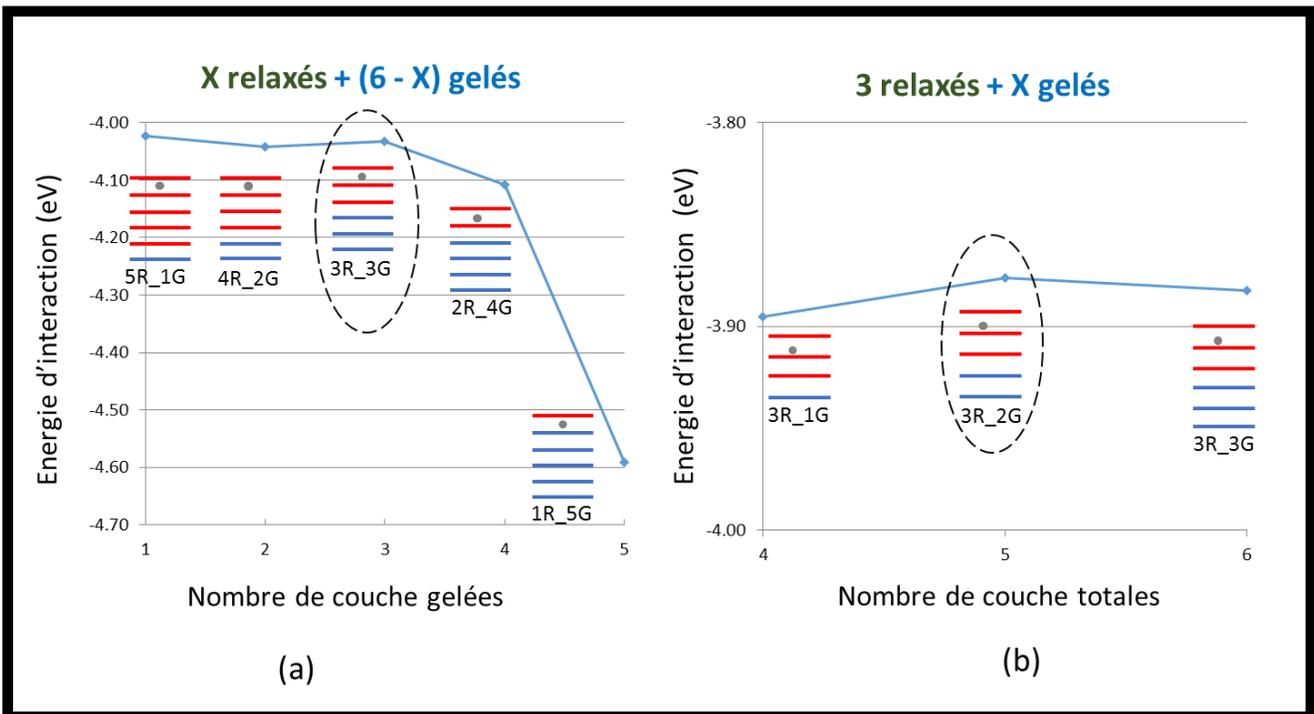


Figure 3.12 : Variation de l'énergie d'interaction du carbone à l'intercouches  $-0.5$  de la subsurface en fonction du type de modèle choisi. Les couches en bleues et en rouge sont respectivement gelées (G) et relaxées (R).

La supercellule utilisée nommée ZV5 (« Zirconne Vide » avec 5 couches de zirconne) prend ainsi en compte ces résultats et est présentée à la Figure 3.13. Elle contient donc 5 couches avec les deux dernières gelées, 10 Å de vide et une dimension de surface  $2\vec{v}_1 \times 2\vec{v}_2$ . Les autres paramètres pris en compte sont les pseudopotentiels Zr\_nosc, O\_s et C\_s, une énergie de coupure de 300 eV et un maillage en points K de  $2 \times 2 \times 1$ . 72 et 108 atomes sont respectivement gelés et autorisés à relaxer dans la supercellule ZV5.

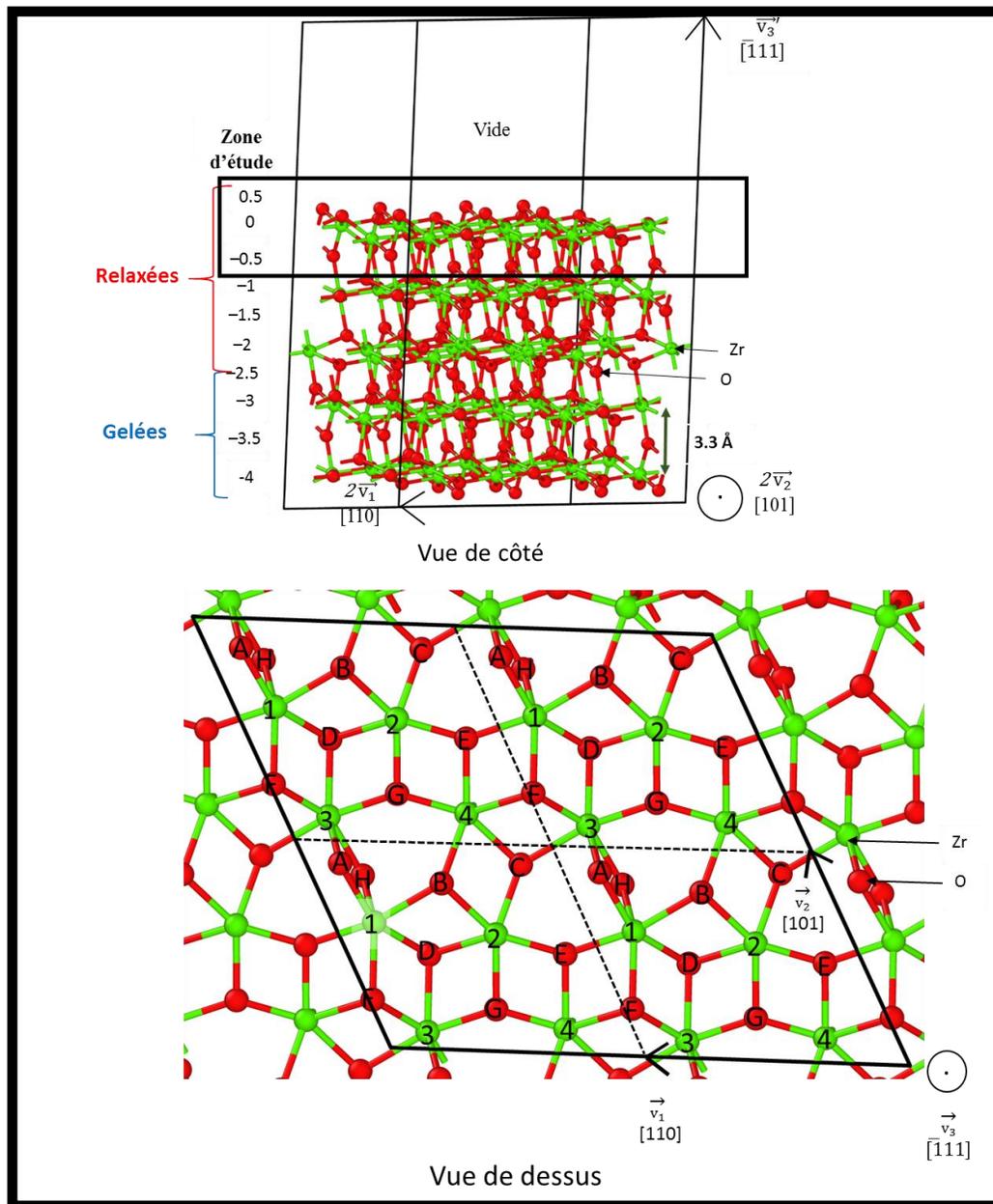


Figure 3.13 : Représentation de la supercellule ZV5 de dimensions  $2\vec{v}_1$  (14.89 Å)  $\times$   $2\vec{v}_2$  (13.59 Å)  $\times$   $\vec{v}_3$  (26.04 Å) utilisée pour étudier la diffusion subsurface-surface du carbone. La supercellule contient 240 atomes.

La supercellule ZV5 utilisée pour analyser la migration subsurface-surface contient 5 couches avec les deux dernières gelées.

### 3.2. Sites de l'atome de carbone à l'intercouche $-0.5$ de la subsurface

Neuf sites du carbone ont été caractérisés à l'intercouche  $-0.5$  de la subsurface. Ces sites nommés 'SB' (SuBsurface) peuvent être des sites initiaux pour la migration vers la surface. La Figure 3.14, le Tableau 3.4 et la Figure 3.3 donnent respectivement leurs localisations dans la supercellule avec une représentation de leur configuration, les distances avec leurs plus proches voisins et les énergies d'interaction. La numérotation 'SB' est réalisée en fonction de l'énergie d'interaction comme pour les sites en volume, de SB1 le plus stable à SB9 le moins stable. Huit sites ont été identifiés à l'intercouche  $-0.5$  de la subsurface en reproduisant initialement la configuration des huit types de site du volume pour l'optimisation de géométrie. Le site SB3 a été identifié lors d'un calcul de NEB. Les sites symétriques du volume devraient cependant relaxer vers des configurations différentes en raison de la plus grande flexibilité des positions atomiques. Plus de sites 'SB' pourraient donc exister mais nous ne les avons pas caractérisés. L'objectif ici est uniquement d'identifier des chemins de migration probable à 50 °C (et pas de calculer un coefficient de diffusion comme pour la surface).

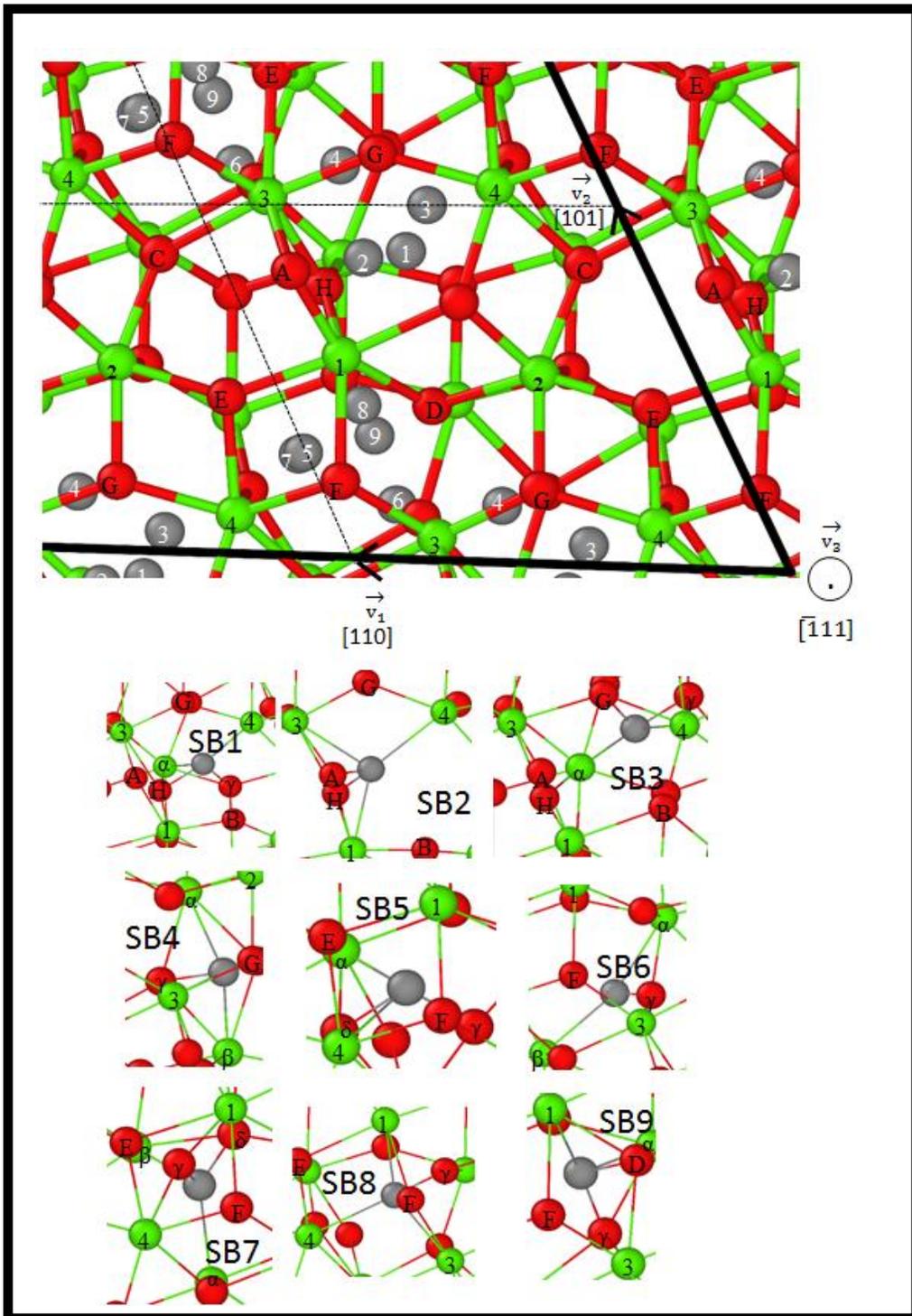


Figure 3.14 : Localisation (Haut) et représentation (Bas) des neuf sites identifiés à l'intercouche  $-0.5$  de la subsurface.

	Zirconium				Oxygène								Zirconium		Oxygène	
	1	2	3	4	A	B	C	D	E	F	G	H	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\delta$
<b>SB1</b>				2.48								1.51	2.25		1.54	
<b>SB2</b>	2.27		2.31	2.44	1.53							1.51				
<b>SB3</b>				2.19							1.52		2.41		1.52	
<b>SB4</b>			2.49										2.18	2.18	1.53	1.52
<b>SB5</b>				2.40									2.33		1.54	1.50
<b>SB6</b>													2.21	2.23	1.33	
<b>SB7</b>													2.26	2.17	1.40	1.53
<b>SB8</b>	2.19		2.38					1.52		1.47						
<b>SB9</b>	2.46							1.47					2.17			1.54

Tableau 3.4 : Distances du carbone (en Å) avec les plus proches voisins pour les sites SB. La numérotation des atomes d'oxygène (de A à H) et de zirconium (de 1 à 4) sur la surface établie au Chapitre 2 (partie 3.3) est répétée à la Figure 3.13.  $\alpha$  et  $\beta$  pour les atomes de zirconium et  $\gamma$  et  $\delta$  pour les atomes d'oxygène sont adaptés pour chaque site et identifiés à la Figure 3.14. Une case vide témoigne d'une absence d'interaction forte avec le carbone. Les énergies des sites SB sont données à la Figure 3.3.

Neuf sites ont été identifiés à l'intercouche  $-0.5$  de la subsurface pour étudier la migration du carbone à  $50$  °C.

### 3.3. Sites de l'atome de carbone en surface

Tous les sites sont caractérisés en surface grâce à une méthode de discrimination contrairement à la subsurface. Cette caractérisation précise sera utilisée pour le calcul du coefficient de diffusion de la partie suivante. Les positions du carbone selon  $\vec{v}_1$  et  $\vec{v}_2$  sont positionnés au barycentre de deux ou trois atomes voisins dans cette méthode de discrimination. La position selon  $\vec{v}_3$  est adaptée pour respecter une distance minimale avec les atomes de zirconium et d'oxygène respectivement de  $1.3$  et  $1.9$  Å. Les calculs NEB effectués entre tous ces sites caractérisés permettent d'identifier les derniers sites restants. La Figure 3.15 présente les 15 sites du carbone caractérisés sur la surface et nommés 'SR' (SuRface) avec leurs localisations dans la supercellule. La Figure 3.3 et le Tableau 3.5 donnent respectivement leurs énergies d'interaction et les distances avec les voisins. La numérotation 'SR' est réalisée en fonction de l'énergie d'interaction comme pour les sites BK et SB, de SR1 le moins stable

à SR15 le plus stable.

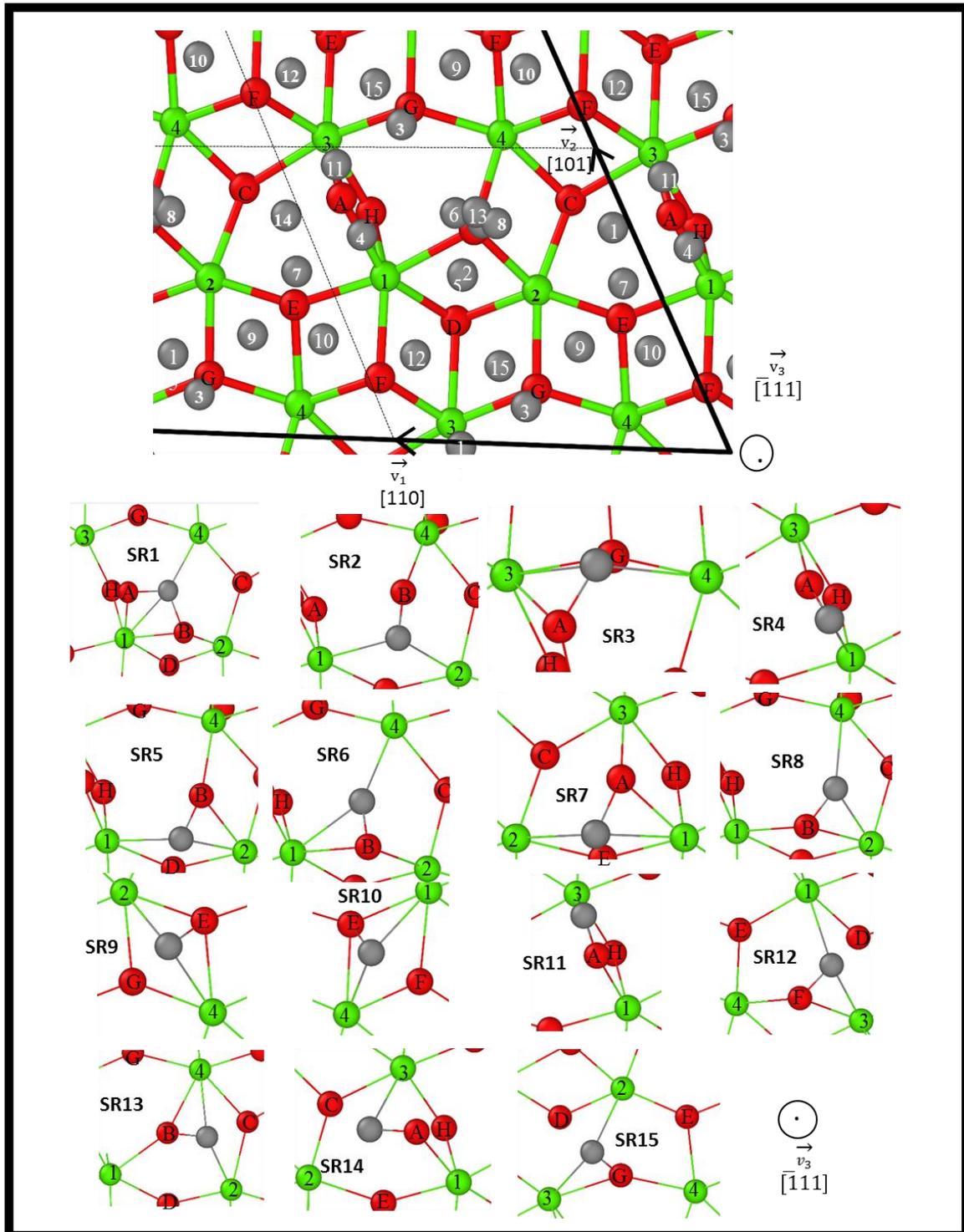


Figure 3.15 : (Haut) Localisation des 15 sites de surface. (Bas) Représentation de la configuration des 15 sites de surface.

	Zirconium				Oxygène							
	1	2	3	4	A	B	C	D	E	F	G	H
<b>SR1</b>	2.26			2.34	1.45	1.47						
<b>SR2</b>	2.40	2.37				1.30						
<b>SR3</b>			2.34	2.38	1.48						1.57	
<b>SR4</b>	2.3				1.31	2.98						
<b>SR5</b>	2.33	2.28				1.34						
<b>SR6</b>	2.38			2.26		1.33						
<b>SR7</b>	2.46	2.26			1.45				1.7			
<b>SR8</b>		2.29		2.43		1.31						
<b>SR9</b>		2.25		2.31					1.44			
<b>SR10</b>	2.32			2.25					1.54	1.63		
<b>SR11</b>			2.31		1.30						2.81	
<b>SR12</b>	2.36		2.35							1.34		
<b>SR13</b>		2.35		2.31		1.35						
<b>SR14</b>		2.6	2.3		1.32							
<b>SR15</b>		2.3	2.24								1.36	

Tableau 3.5 : Distances du carbone (en Å) avec les plus proches voisins pour les sites de la surface (SR). La numérotation des atomes d'oxygène (de A à H) et de zirconium (de 1 à 4) sur la surface établie au Chapitre 2 (partie 3.3) est répétée à la Figure 3.15. Une case vide témoigne d'une absence d'interaction forte avec le carbone. Les énergies des sites SR sont données à la Figure 3.3.

L'atome de carbone est plus stable en surface qu'en subsurface comme le montre la Figure 3.3. L'absence de contrainte des atomes au-dessus et la possibilité de se déplacer vers le vide expliquent la meilleure stabilité des sites de surface. La dispersion des énergies d'interaction des sites de surface de 1 eV est plus faible que celles de 1.65 eV et de 2.26 eV associées respectivement aux sites de l'intercouches -0.5 et du volume. La diminution des contraintes et la meilleure capacité de réarrangement conduisent à un rapprochement des énergies d'interaction.

Nous avons cherché une corrélation entre l'environnement atomistique et l'énergie d'interaction. Les plus proches voisins du carbone sont les atomes de zirconium et d'oxygène présentant des distances maximales respectives de 2.50 et 1.60 Å. Le nombre de plus proche voisin modifierait la stabilité. Les deux sites les plus stables présentent quatre plus proches voisins alors que deux des trois sites les moins stables présentent deux plus proches voisins. Cette hypothèse est en revanche infirmée par l'étude des fonctions d'autocorrélation. Nous observons cependant que l'atome de carbone serait plus stable en respectant des configurations tétraédrique, plan et linéaire lorsqu'il est respectivement lié à quatre (SR1), trois (SR2) et deux (SR4 est proche de cette configuration) atomes.

Quinze sites de surface ont été identifiés pour étudier la migration subsurface-surface du carbone à 50 °C. Les sites sont plus stables qu'en subsurface en raison de la meilleure capacité de réarrangement. Le respect de la configuration VSEPR expliquerait la meilleure stabilité des sites les plus stables de surface.

### 3.4. Énergie de migration pour franchir la frontière subsurface-surface

Le Tableau 3.6 montre des calculs d'énergie de migration par NEB effectués entre l'intercouche -0.5 de la subsurface et la surface (saut -0.5 à +0.5). Le carbone est en probabilité plus longtemps dans le site le plus stable. Nous avons donc choisi comme point de départ les sites les plus stables dans l'intercouche -0.5 de la subsurface et de la surface pour les calculs d'énergie de migration. La contrainte était aussi d'utiliser des sites accessibles en une étape à partir des sites identifiés en subsurface. C'est pourquoi nous avons choisi le site SR11 pour l'un de ces sauts.

Sites	Énergie de migration (eV)	
	Saut vers la surface	Saut vers le volume
<b>SB2 - SR1</b>	0.20	1.18
<b>SB1 - SR2</b>	0.40	1.32
<b>SB2 - SR11</b>	0.80	1.19
<b>SB2 - SR2</b>	1.01	1.96

Tableau 3.6 : Énergies de migration entre les deux sites les plus stables de l'intercouche -0.5 de la subsurface vers des sites de surface.

Les déductions réalisées précédemment sont confirmés. La diffusion préférentielle vers la surface apparaît en raison d'une propriété générale déjà identifié dans la zone Z (Figure 3.11) : l'énergie de migration est plus basse du site le moins stable au site le plus stable. Les énergies de migration sont en effet de 0.60 eV en moyenne pour le saut  $-0.5$  à  $+0.5$  contre 1.41 eV dans l'autre sens (saut  $+0.5$  à  $-0.5$ ). (Les sites en surface sont pour rappel plus stables que les sites en subsurface). Les énergies de migration sont plus basses quand le carbone approche la surface car les positions atomiques augmentent en flexibilité. L'énergie de migration de 0.2 eV pour le saut  $-0.5$  à  $+0.5$  est en effet plus basse que l'énergie de migration effective de 1.19 eV du volume.

### 3.5. Effets des atomes d'oxygène tripontés milieu E et G

Nous avons observé que l'oxygène G (Figure 3.10) était assez proche du carbone dans les sites SB et SR les plus stables. Cet oxygène G est aussi dans les chemins de migration de plus faible énergie de migration. Les atomes auraient donc des effets différents sur la diffusion subsurface-surface. Nous avons analysé leur sens préférentiel de relaxation selon  $\vec{v}_3$  en fonction de leur type pour déterminer leurs effets.

Les atomes de surface et de subsurface relaxent pour rappel pendant l'optimisation de géométrie lorsqu'ils sont initialement positionnés dans leurs configurations du volume. Le sens et l'amplitude de la relaxation suivant  $\vec{v}_3$  sont analysés pour évaluer l'impact de ces changements d'environnement local sur le chemin de migration du carbone. La relaxation des atomes en subsurface est négligeable ( $< 0.01$  Å en moyenne). Elle l'est aussi pour les atomes de zirconium de la surface (0.001 Å en moyenne). La relaxation est en revanche significative pour les atomes d'oxygène de surface avec une valeur moyenne de 0.03 Å.

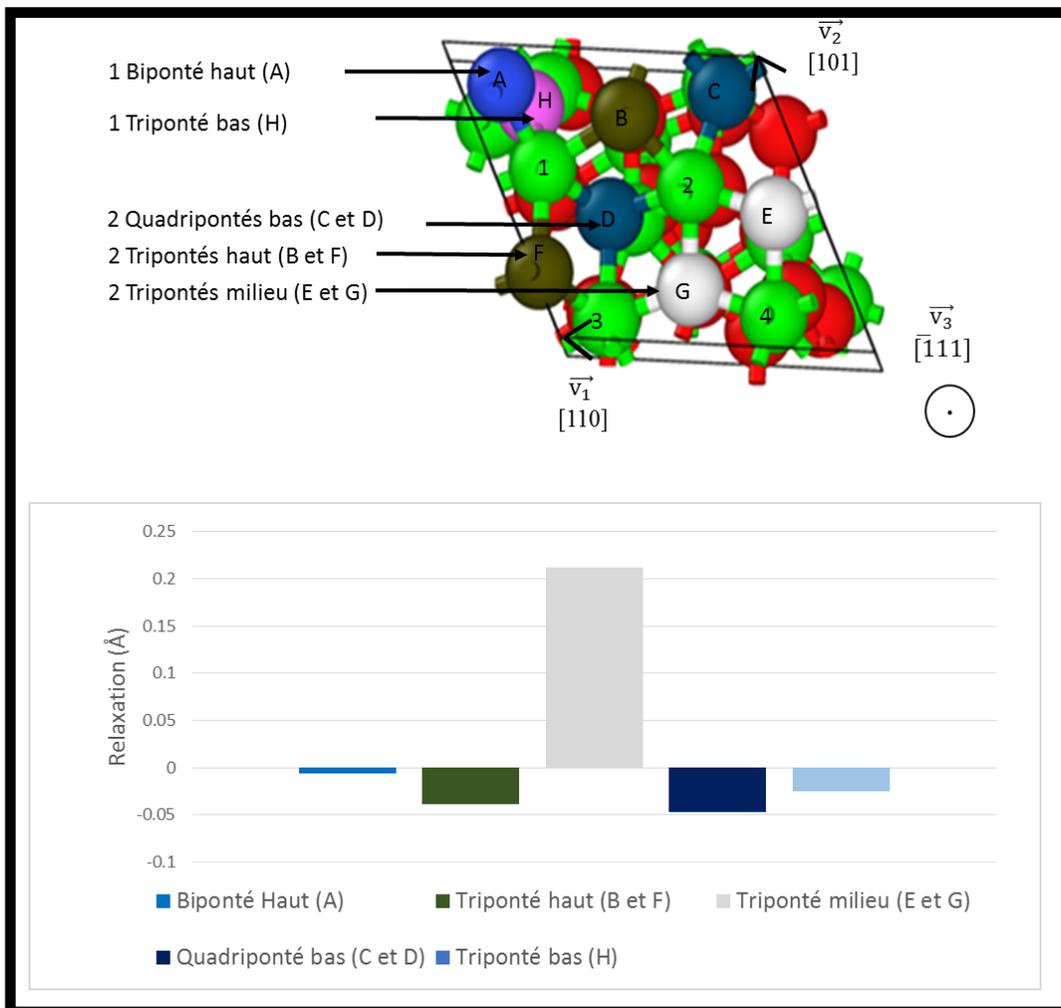


Figure 3.16 : (Haut) Représentation des cinq types d'oxygène sur la surface  $\vec{v}_1 \times \vec{v}_2$ . La numérotation A à H des atomes d'oxygène est celle définie au chapitre 2 (partie 3.3). (Bas) Relaxation suivant  $\vec{v}_3$  de ces cinq types d'atome d'oxygène lors de l'optimisation de géométrie de la surface initialement configurée avec les positions du volume. Une moyenne est réalisée si deux atomes sont du même type.

La Figure 3.16 montre cinq types d'oxygène sur la surface non dupliquée  $\vec{v}_1 \times \vec{v}_2$ . Le type triponté haut n'effectue aucune liaison forte avec les couches du dessous contrairement aux quadripontés bas et tripontés bas. Les types biponté haut et tripontés haut ont une liaison forte manquante par rapport à leur configuration du volume. Une liaison forte entre l'oxygène et le zirconium dans la zircone est une liaison chimique que nous caractérisons par une distance inférieure à 2.50 Å.

Seulement les types tripontés milieu (atomes d'oxygène E et G) relaxent vers le vide (« dilatation ») pendant l'optimisation de géométrie de la surface initialement configuré dans la position du volume. Leur déplacement est un ordre de grandeur au-dessus en raison de l'absence de gênes électrostatiques et stériques dans le vide contrairement au volume. Un atome de carbone situé à l'intercouche -0.5 de la subsurface devrait être moins contraint lorsqu'il réalise une liaison forte avec

ce type d'oxygène. Le carbone ne « subirait » pas une « contraction » de la part de ces atomes d'oxygène E et G contrairement aux autres. Ceci explique pourquoi l'atome d'oxygène G est présent dans l'environnement du carbone des trois sites les plus stables de l'intercouche  $-0.5$  de la subsurface (SB1, SB2 et SB3). L'oxygène G aurait certainement effectué une liaison forte supplémentaire avec le carbone s'il avait eu un mouvement préférentiel vers le volume pendant l'optimisation de géométrie. Le carbone n'aurait donc pas été aussi stable. Nous estimons que l'oxygène E joue le même rôle mais aucun site de subsurface n'a été recherché dans cette zone pour le vérifier sur ce système. Nous pourrions confirmer cet effet lors de l'étude de la diffusion de la subsurface à la surface hydratée.

Leur mouvement préférentiel vers le vide pendant l'optimisation de géométrie montre moins de forces attractives vers le volume que pour les autres atomes. Ces atomes d'oxygène E et G pourraient ainsi se déplacer plus facilement vers le vide au cours de la diffusion subsurface-surface du carbone que les autres types d'atomes. Ces atomes d'oxygène E et G offrent ainsi plus d'espace au carbone au cours de la diffusion subsurface-surface. Les chemins de migration faisant intervenir ces atomes d'oxygène seraient donc moins énergétiques. Les deux plus basses énergies de migration à 0.20 eV et 0.40 eV font intervenir ce type d'oxygène tripointé milieu.

L'étude de la relaxation des atomes d'oxygène en surface lorsqu'ils sont initialement configurés dans leur position du volume permet d'identifier deux familles. La famille d'atomes d'oxygène A, B, C, D, F et H se dirigent vers le volume pendant l'optimisation de géométrie. La famille d'oxygène E et G qui ont la caractéristique d'être des « tripointés milieu » se dirigent vers la surface. Ces derniers stabilisent d'avantage le carbone à l'intercouche  $-0.5$  de la subsurface lorsqu'il est dans leur environnement. Ces atomes d'oxygène E et G offrent aussi plus de place au carbone pour diffuser plus facilement de la subsurface à la surface.

### 3.6. Diffusion latérale

L'éventuelle diffusion « latérale » du carbone nécessite d'être analysée pour déterminer si elle peut concurrencer la diffusion « verticale ». La diffusion verticale est définie par des migrations selon  $\vec{v}_3$ . La diffusion latérale est définie par des migrations selon  $\vec{v}_1$  et/ou  $\vec{v}_2$ . L'énergie de migration calculée entre les deux sites les plus stables de l'intercouche  $-0.5$  de la subsurface est en effet de 1.09 eV de SB2 à SB1 et de 1.12 eV de SB1 à SB2. Ces énergies de migration sont en effet bien plus élevées que les 0.2 eV du saut  $-0.5$  à  $+0.5$ . La diffusion latérale est moins probable que la diffusion verticale. La migration latérale du carbone à l'intérieur de l'intercouche  $-0.5$  (saut  $-0.5$  à  $-0.5$ ) devrait néanmoins être plus facile que dans le volume car la dispersion en énergie d'interaction des sites 'SB' est plus basse que celle des sites 'BK'.

Pour conclure sur la diffusion du volume à la surface, le carbone se dirige selon  $\vec{v}_3$  une fois qu'il a atteint l'intercouche  $-2.5$  dans le volume. La différence d'énergie de migration entre « se déplacer vers la surface » ou « revenir vers le volume » augmente à chaque fois que le carbone se rapproche de la surface. Les énergies de migration subsurface-surface de  $0.2$  eV au minimum dans le sens  $\vec{v}_3$  et de  $1.18$  eV au minimum dans l'autre sens rendent compte de ce phénomène. La diffusion latérale est moins probable avec une énergie de migration minimale de  $1.09$  eV que celle dans le sens de  $\vec{v}_3$ . Les énergies de migration sont aussi de plus en plus faibles pour se diriger vers la surface au fur et à mesure que la coordonnée du carbone augmente selon  $\vec{v}_3$ .

## 4. Migration sur la surface ( $\bar{1}11$ )

Les sites de surface avec leurs énergies d'interaction ont été caractérisés (Figure 3.3 et Figure 3.15). Les énergies de migration et les fréquences d'attaque sont calculées dans cette partie pour déterminer le coefficient de diffusion sur la surface.

### 4.1. Modèle d'étude

Une supercellule contenant trois couches avec la dernière gelée suffit pour représenter l'énergie de surface et l'énergie d'interaction d'un carbone du site SR9 d'après nos calculs. Ce résultat est en bon accord avec la littérature (Piskorz *et al.*, 2011). Tous les sites de surface ont cependant été identifiés dans la supercellule ZV5 (Figure 3.13). La différence de temps de calcul entre la supercellule contenant 3 couches et la supercellule ZV5 est aussi faible. Ces raisons nous ont poussées à utiliser la supercellule ZV5 pour l'étude de la diffusion sur la surface.

La supercellule ZV5 (Figure 3.13) est aussi utilisée pour analyser la migration du carbone sur la surface.

## 4.2. Énergies de migration et fréquences d'attaque

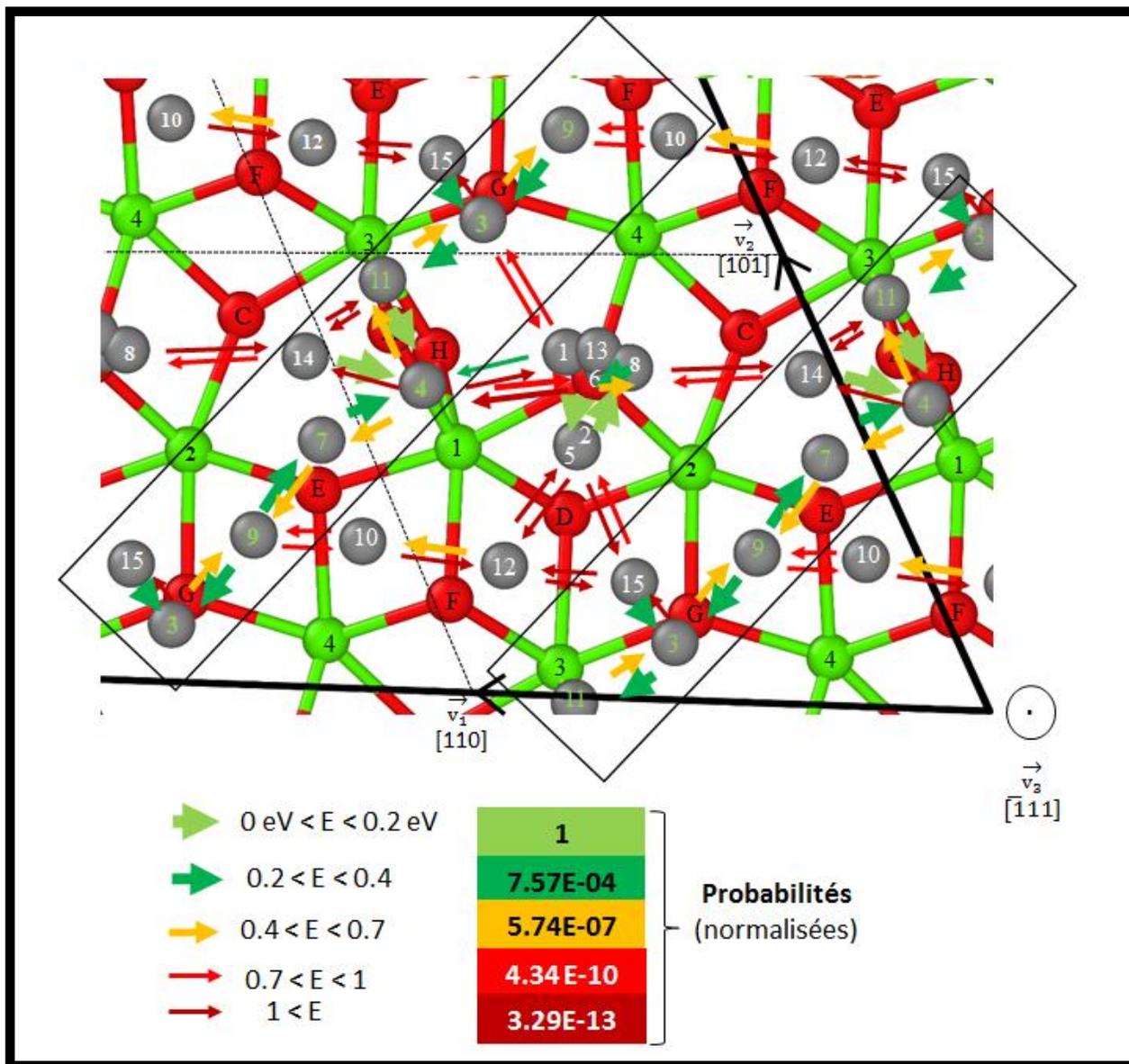


Figure 3.17 : Représentation des énergies de migration des sauts directs identifiés sur la surface par un encadré caractérisé par la couleur et la forme des flèches. Les probabilités normalisées sont calculées à 50°C.

L'épaisseur et la couleur des flèches utilisés sur la Figure 3.17 encadrent les énergies de migration calculées entre les sites de surface. Les énergies de migration ont été calculées entre les sites voisins. L'absence de flèche entre deux sites voisins signifie qu'il n'existait pas de chemin direct et que l'énergie de migration ne pouvait pas être calculée avec un seul saut. Cette Figure 3.17 met en évidence un chemin de diffusion préférentiel caractérisé par les sites SR2, SR11, SR4, SR7 et SR9. Ce chemin

nécessite uniquement des énergies de migration inférieures à 0.7 eV (flèches vertes et orange). Elles sont nécessairement supérieures (flèches rouges) si le carbone part à droite ou à gauche de ce chemin. Les fréquences d'attaque ont donc été calculées entre les sites de ce chemin SR2-SR11-SR4-SR7-SR9 dans un premier temps. Le Tableau en Annexe 3.7 montre que les fréquences d'attaques et les énergies de migration calculées varient d'un ordre de grandeur. Le terme d'énergie de migration est dans un facteur exponentiel alors que le terme de la fréquence d'attaque est un facteur simple dans l'expression de la probabilité de saut. Les fréquences d'attaque ont ainsi un effet négligeable par rapport aux énergies de migration puisque la température est faible. C'est pourquoi nous considérons dans le calcul KMC la valeur moyenne de  $250 \text{ cm}^{-1}$  pour les fréquences d'attaque inconnues. La diffusion du carbone serait probable en une dimension à  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  compte tenu des énergies de migration identifiées dans le chemin SR2-SR11-SR4-SR7-SR9.

Les énergies de migration mettent en évidence un chemin de migration suivant une direction préférentielle probable à  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ .

### 4.3. Coefficient de diffusion sur la surface

Le coefficient de diffusion à la température choisie de  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  est ensuite déterminé grâce aux équations présentées dans la partie méthode. Les déplacements carrés moyens associés à chaque température simulée sont déduits avec les simulations KMC. Le coefficient de diffusion est ensuite déduit d'après l'équation d'Einstein. Nous considérons plusieurs températures pour obtenir une bonne régression avec la loi d'Arrhenius. Le coefficient de diffusion sur la surface est exprimé à partir de l'Equation (2). L'énergie de migration effective est de 0.76 eV et le préfacteur  $D_0$  vaut  $1.1 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ .

$$D_{surf} = 1.1 \times 10^{-3} \left( \frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \right) \times e^{\left( \frac{-0.76 \text{ eV}}{k_B T} \right)} \quad (2)$$

Le coefficient de diffusion de  $10^{-15} \text{ cm}^2/\text{s}$  à  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  est sept ordres de grandeur plus élevé que celui du volume. La diffusion serait ainsi en une dimension de l'ordre du mm en 100 000 ans. Cette diffusion limitée est à mettre en contraste avec celle de l'ordre du nm dans le volume sur la même échelle de temps (Xu, 2015). La diffusion en deux dimensions est improbable car elle n'a pas été observée avant  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Le coefficient de diffusion de  $10^{-15} \text{ cm}^2/\text{s}$  à  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  témoigne d'une diffusion probable à  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ . La distance parcourue serait de l'ordre du mm sur 100 000 ans (en considérant une surface sans défaut).

## Conclusion

Le comportement de l'atome de carbone a été étudié du volume à la surface ( $\bar{1}11$ ) de la zircone monoclinique. L'approche multi-échelle a permis de déterminer l'expression du coefficient de diffusion sur la surface.

Des optimisations du modèle et des paramètres de calcul ont d'abord été effectuées sur le volume avec le calcul des énergies de formation de la zircone et du carbure de zirconium. Les sites du carbone caractérisés dans la thèse de Xu (Xu, 2015) ont été recalculés et numérotés en fonction de leur énergie d'interaction.

La subsurface contient deux couches dans lesquelles la stabilité du carbone augmente lorsqu'il se rapproche de la surface. L'expression mathématique de la probabilité de saut permet de négliger l'effet des fréquences d'attaque par rapport à celui de l'énergie de migration en raison notamment de la faible température de stockage de 50 °C. Les énergies de migration sont plus basses quand le carbone migre du volume vers la surface car les positions des atomes sont de plus en plus flexibles. La diffusion latérale est moins probable car les positions atomiques gardent moyennement la même flexibilité au site initial qu'au site final. (Le nombre d'atome exerçant des contraintes au-dessus du carbone et la distance par rapport au vide restent identiques). La diffusion de la surface vers le volume est très improbable. La migration du carbone vers la surface est donc le mécanisme la plus probable si celui-ci atteint l'intercouche  $-2.5$  du volume.

Huit et quinze sites ont respectivement été identifiés à l'intercouche  $-0.5$  de la subsurface et sur la surface pour étudier la diffusion subsurface-surface. L'effet des fréquences d'attaques est négligé comme dans la zone Z et dans le volume. L'énergie de migration minimale calculée de 0.2 eV indique donc une diffusion probable de la subsurface à la surface à 50 °C. Les chemins présentant la plus basse énergie de migration font intervenir des atomes d'oxygène « tripointés milieu ». Ces atomes d'oxygène ont une direction préférentielle de relaxation vers le vide lorsque les atomes de la surface sont initialement positionnés dans la configuration du volume. La migration est donc préférentielle dans le sens du volume vers la surface et est aussi de plus en plus probable lorsque le carbone s'approche de la surface. Une ségrégation du carbone sur la surface pourrait ainsi être observée.

Les calculs de Monte Carlo Cinétique montrent une diffusion à une dimension selon le chemin SR2-SR11-SR4-SR7-SR9. La diffusion est probable dans nos conditions puisque le coefficient de diffusion vaut  $10^{-15}$  cm<sup>2</sup>/s à 50°C. Elle reste cependant limitée à l'ordre du mm sur 100 000 ans.

Le relâchement du carbone serait donc faible à partir du zirconium oxydé. Nous déterminerons dans les deux chapitres suivants l'effet de l'hydratation de la surface et les molécules que le carbone pourrait potentiellement former en cas de relâchement.

## Références

- Chase, M. W. (1998). *J. Phys. Chem. Ref. Data.* **9**, 1–1951.
- Christensen, A. & Carter, E. A. (1998). *Phys. Rev. B.* **58**, 8050.
- Howard, C. J., Hill, R. J. & Reichert, B. E. (1988). *Acta Crystallogr. B.* **44**, 116–120.
- Hull, A. W. (1921). *Phys. Rev.* **18**, 88–89.
- McMurdie, H. F., Morris, M. C., Evans, E. H., Paretzkin, B., Wong-Ng, W., Zhang, Y. & Hubbard, C. R. (1986). *Powder Diffr.* **1**, 334–345.
- Piskorz, W., Gryboś, J., Zasada, F., Cristol, S., Paul, J.-F., Adamski, A. & Sojka, Z. (2011). *J. Phys. Chem. C.* **115**, 24274–24286.
- Xu, Y. (2015). Etude de la diffusion du carbone dans le zirconium et la zircone en volume des gaines de combustible usées par simulations multi-échelles. PhD. Paris Saclay.



## Chapitre 4 : Hydratation de la surface de la zircone

## Table des matières

<b>CHAPITRE 4 : HYDRATATION DE LA SURFACE DE LA ZIRCONÉ .....</b>	<b>99</b>
<b>INTRODUCTION .....</b>	<b>102</b>

### Monocouche d'eau

<b>1. DONNEES DE LA LITTERATURE .....</b>	<b>102</b>
1.1. ADSORPTION DE L'EAU SUR LA ZIRCONÉ .....	102
1.2. DIFFERENTES CONFIGURATIONS DE LA PREMIERE COUCHE D'EAU.....	104
1.3. TAUX DE SOLVATATION DE LA SURFACE .....	107
<b>2. ÉTUDE DE L'ADSORPTION D'UNE MONOCOUCHE D'EAU EN DFT STATIQUE .....</b>	<b>109</b>
2.1. OPTIMISATION DU MODELE .....	109
2.2. TESTS DES CONFIGURATIONS DE LA LITTERATURE .....	110
2.3. EFFETS DES PARAMETRES DE CONVERGENCE .....	112
2.4. NOUVELLE CONFIGURATION D'HYDRATATION DE LA SURFACE .....	113
<b>3. EFFETS DE LA DUPLICATION DE LA SURFACE.....</b>	<b>115</b>
<b>4. EFFETS DE LA TEMPERATURE.....</b>	<b>118</b>
4.1. RESULTATS DE LA LITTERATURE.....	118
4.2. DYNAMIQUE MOLECULAIRE AB INITIO A 323 K.....	120

### Solvant

<b>5. EFFETS DU SOLVANT.....</b>	<b>120</b>
5.1. RESPECT DES PROPRIETES DU SOLVANT .....	120
5.2. PLUSIEURS COUCHES D'HYDRATATION .....	130
5.3. ÉVOLUTION DE LA CONFIGURATION SURFACIQUE D'HYDRATATION.....	137

pH

<b>6. EFFETS DU PH .....</b>	<b>143</b>
6.1. DONNEES DE LA LITTERATURE .....	143
6.2. MODELE MUSIC : DETERMINATION DES PKA .....	144
<b>CONCLUSION .....</b>	<b>146</b>
<b>REFERENCES .....</b>	<b>147</b>

## Introduction

L'objectif de ce chapitre est d'analyser l'interaction de l'eau avec la surface de la zircone afin de caractériser le système avec lequel le carbone réagit lors de sa spéciation. Nous analyserons dans un premier temps les résultats de la littérature. Nous calculerons ensuite notre propre hydratation de la surface par une monocouche d'eau afin de le comparer à la littérature. Nous évaluerons aussi l'effet de l'augmentation du nombre de degré de liberté des molécules d'eau. Nous simulerons ensuite par dynamique moléculaire la surface avec une monocouche d'eau afin d'analyser la stabilité de celle-ci. Ensuite, nous étudierons l'hydratation de la surface par un solvant explicitement décrit par dynamique moléculaire. Nous caractériserons les interactions entre la surface et l'eau. Nous évaluerons ensuite la configuration d'hydratation de la surface compte tenu de nos conditions de pH basiques.

## 1. Données de la littérature

Nous analyserons dans un premier temps la chimie de la surface en contact avec de l'eau. Nous prendrons en compte le pH élevé de l'eau et la température de 50 °C des conditions de stockage dans un deuxième temps.

### 1.1. Adsorption de l'eau sur la zircone

La zircone a de nombreuses propriétés catalytiques et réagit fortement avec son environnement dans certaines conditions. Par exemple, l'énergie d'activation minimale calculée pour la réaction de la zircone avec le dihydrogène est de 0.28 eV (Syzgantseva *et al.*, 2010). L'adsorption de l'eau avec les surfaces oxydées augmente aussi, en règle générale, la stabilité thermodynamique de la surface en diminuant son énergie. Elle compense par exemple quasiment l'énergie de surface dans  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . (Castro & Quach, 2012). La présence des groupements hydroxyles sur la zircone monoclinique et tétragonale hydratée est prouvée depuis plus de 40 ans (Agron *et al.*, 1975).

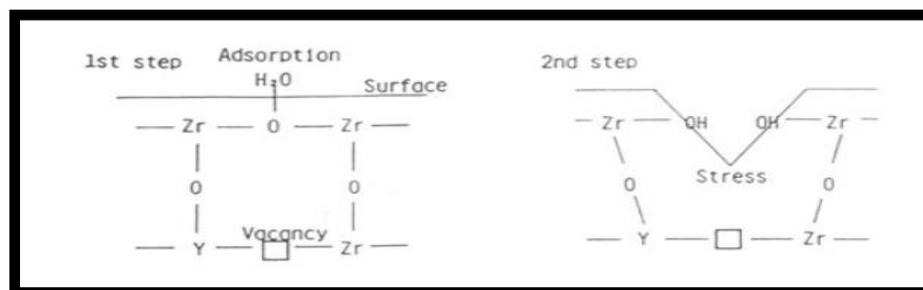


Figure 4.1 : Mécanisme de réaction de l'eau sur la zircone cubique yttrée (Yoshimura *et al.*, 1987)

Le premier mécanisme de réaction de l'eau sur la zircone est proposé en 1987 avec la zircone cubique yttrée (Yoshimura *et al.*, 1987) comme montré sur la Figure 4.1. Ils montrent le processus d'adsorption dissociatif qui contient la rupture d'une liaison covalente O-H de la molécule d'eau détaillé sur la Figure 4.2. Un hydrogène s'adsorbe sur un oxygène biponté ou triponté et l'ion hydroxyle restant s'adsorbe sur un zirconium. Ainsi, la même molécule d'eau forme d'une part, un groupement hydroxyle biponté ou triponté et d'autre part, un groupement hydroxyle monoponté. Le pontage des groupements hydroxyles dépend du nombre de liaison forte que l'oxygène réalise avec les zirconiums. Les groupements monopontés, bipontés et tripontés ont ainsi un atome d'oxygène réalisant respectivement une, deux et trois liaisons fortes avec des atomes de zirconium.

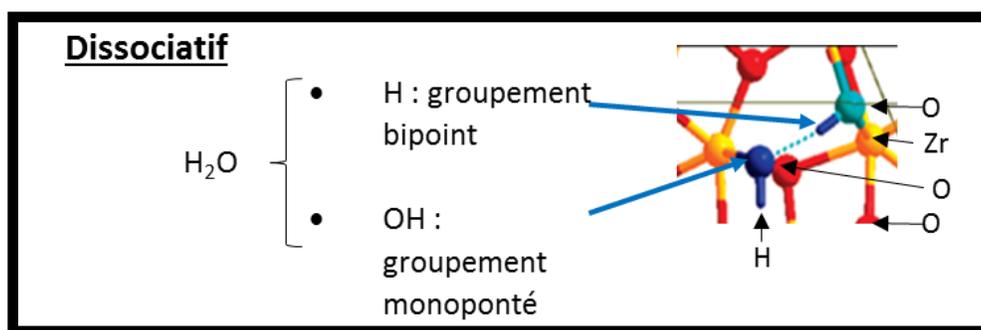


Figure 4.2 : Exemple d'adsorption dissociative avec la formation d'un groupement hydroxyle biponté et d'un groupement hydroxyle monoponté monoproté. Image présentant une surface  $(\bar{1}11)$  de zircone monoclinique issu de l'article de Korhonen *et al.* (Korhonen *et al.*, 2008)

Le processus d'adsorption moléculaire ne contient pas de rupture de liaison de la molécule d'eau comme montré sur la Figure 4.3. La molécule d'eau forme ainsi un groupement hydroxyle monoponté doublement protoné ou se physisorbe.

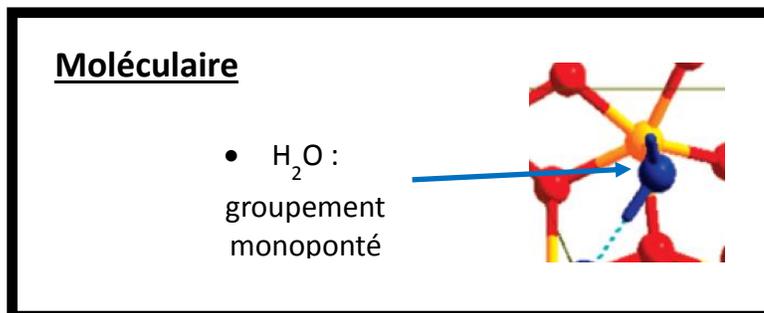


Figure 4.3 : Exemple d'adsorption associative avec la formation d'un groupement hydroxyle doublement protoné chimisorbé. Image présentant une surface  $(\bar{1}11)$  de zircone monoclinique issu de l'article de Korhonen *et al.* (Korhonen *et al.*, 2008)

Les processus d'adsorptions moléculaires ou dissociatifs peuvent être mis en évidence par spectroscopie infrarouge ou par calcul DFT. D'après la Figure 4.11, la spectroscopie infrarouge montre les monopontés, les bipontés et les tripontés respectivement à  $3775\text{ cm}^{-1}$ , entre  $3720$  et  $3730\text{ cm}^{-1}$  et entre  $3665$  et  $3670\text{ cm}^{-1}$  (Cerrato *et al.*, 1997). Elle met ainsi en évidence l'adsorption dissociative puisque les groupements bipontés et tripontés ne peuvent être formés que par ce processus. L'adsorption dissociative et associative s'observent par DFT puisque certaines molécules d'eau s'adsorbent sans la dissociation d'une liaison covalente O-H.

L'eau s'adsorbe de manière thermodynamiquement favorable sur la surface par des mécanismes d'association ou de dissociation.

## 1.2. Différentes configurations de la première couche d'eau

La première couche d'hydratation correspond à l'ensemble des groupements hydroxyles ou molécules d'eau chimisorbées (Figure 4.4). Les couches suivantes d'hydratation correspondent aux molécules d'eau liées par des liaisons hydrogènes. Les molécules de la première couche d'hydratation sont en-dessous de celles de la deuxième couche d'hydratation. Ces dernières sont en dessous de la troisième couche d'hydratation et ainsi de suite. Pour notre étude, les molécules d'eau les plus proches du carbone lié à la surface sont chimisorbées.

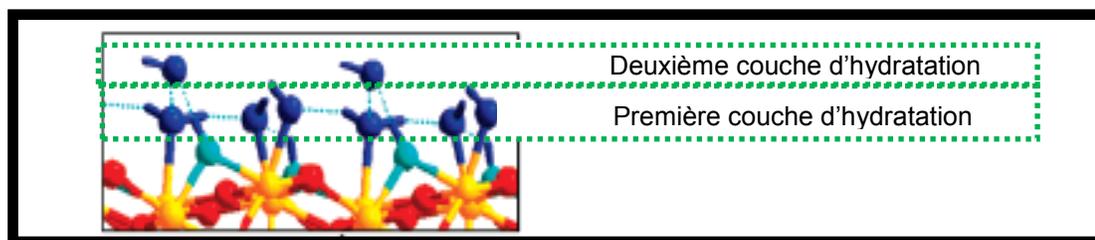


Figure 4.4 : Première et deuxième couche d'hydratation sur la zircone monoclinique. Image issue de l'article de Korhonen *et al.* (Korhonen *et al.*, 2008). Les traits pleins et pointillés représentent respectivement les liaisons chimiques et hydrogènes. Seule la première molécule d'eau de la deuxième couche d'hydratation est représentée.

### Représentation des différences entre auteurs

La configuration de l'hydratation la plus stable de la surface ( $\bar{1}11$ ) de la zircone a été étudiée dans la littérature (Piskorz *et al.*, 2011; Korhonen *et al.*, 2008). Les configurations représentées sur la Figure 4.5 sont proches dans le sens où les groupements hydroxyles monopontés sont adsorbés sur les trois mêmes zirconiums 1, 2 et 4 (numérotation établie au Chapitre 2, partie 3.3). Les liaisons hydrogènes mises en jeu, les types d'hydroxyles et la protonation des atomes d'oxygènes tripontés varient cependant.

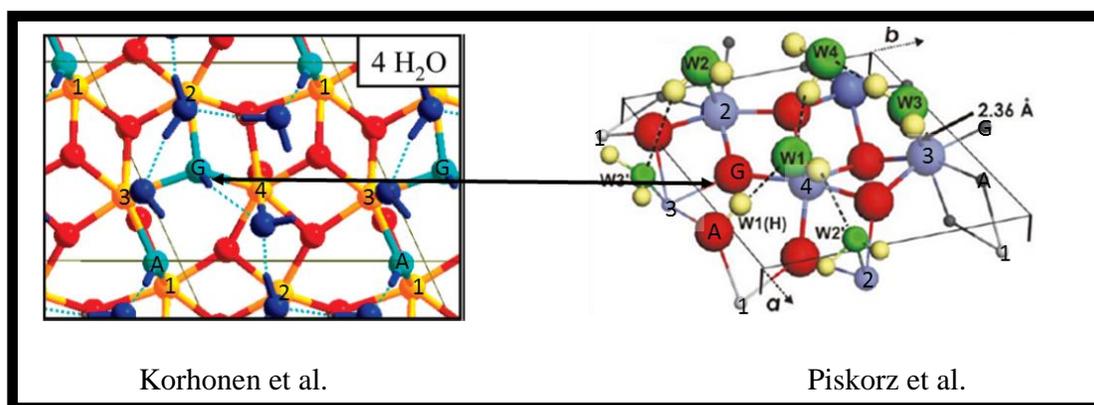


Figure 4.5 : Deux configurations d'hydratation différentes des surfaces ( $\bar{1}11$ )  $\vec{v}_1 \times \vec{v}_2$  de zircone monoclinique avec 4 molécules d'eau (à gauche : Korhonen *et al.* (Korhonen *et al.*, 2008), à droite, Piskorz *et al.* (Piskorz *et al.*, 2011)). Les traits pleins et pointillés représentent respectivement les liaisons chimiques et hydrogènes. La numérotation des zirconiums de 1 à 4 et des oxygènes de A à H a été établie au Chapitre 2 (partie 3.3). La double flèche pointe sur le même triponté qui est soit protoné (Korhonen *et al.*) soit non-protoné (Piskorz *et al.*) représente un exemple de différence entre les configurations des deux auteurs.

### Ordre et type d'adsorption

Les calculs DFT montrent que les adsorptions associatives et dissociatives se combinent (Ignatchenko *et al.*, 2006; Korhonen *et al.*, 2008; Piskorz *et al.*, 2011) sur la surface ( $\bar{1}11$ ) de la zircone. La combinaison varie en revanche dans les mécanismes proposés par Piskorz *et al.* et Korhonen *et al.* comme le montre le Tableau 4.1. Korhonen *et al.* calculent en effet que seule la première molécule appartient à la catégorie des molécules adsorbées dissociativement alors que Piskorz *et al.* y ajoutent la troisième molécule.

Ordre (molécule d'eau)	Type d'adsorption	
	(Korhonen <i>et al.</i> , 2008)	(Piskorz <i>et al.</i> , 2011)
1 <sup>ère</sup>	Dissociative	
2 <sup>ème</sup>	Associative	
3 <sup>ème</sup>	Associative	Dissociative
4 <sup>ème</sup>	Associative	

Tableau 4.1 : Ordre et type d'adsorption pour Korhonen *et al.* et Piskorz *et al.* Les processus moléculaires et dissociatifs se combinent différemment suivant les auteurs pour l'adsorption la plus stable de l'eau sur la surface ( $\bar{1}11$ ) de  $ZrO_2$ -m.

L'ordre des zirconiums sur lesquels les trois premières molécules d'eau s'adsorbent varie. La première molécule d'eau de Piskorz *et al.* et de Korhonen *et al.* ne s'adsorbe pas sur les mêmes zirconiums. Le zirconium 1 se lie aussi à la première et à la troisième molécule d'eau respectivement pour Korhonen *et al.* et Piskorz *et al.*

### Énergies d'adsorption

L'énergie d'adsorption correspond pour rappel à l'énergie du système avec un élément, moins l'énergie du système seul et l'élément seul. L'énergie d'adsorption augmente avec le nombre de molécules d'eau adsorbées à l'exception des deux premières molécules d'eau pour Piskorz *et al.* Cela est dû à l'augmentation de la gêne stérique et électrostatique pour l'accès aux sites d'adsorptions. La diminution de l'énergie d'adsorption de la deuxième molécule d'eau pour Piskorz *et al.* est due à l'effet des liaisons hydrogènes créées suite à l'adsorption d'eau (Tableau 4.2).

Nombre de molécules (H <sub>2</sub> O)	Énergies d'adsorption (eV)	
	(Korhonen <i>et al.</i> , 2008)	(Piskorz <i>et al.</i> , 2011)
1	-1.20	-1.10
2	-1.05	-1.13
3	-0.93	-0.93
4	-0.83	-0.85

Tableau 4.2 : Les énergies d'adsorption calculées par Korhonen *et al.* et Piskorz *et al.* sont proches sur la surface ( $\bar{1}11$ ) de ZrO<sub>2</sub>-m.

Les énergies d'adsorption sont comparables pour les deux études et sont confortées par l'expérimentation. L'énergie d'adsorption de chaque molécule d'eau mesurée par calorimétrie est en effet d'environ 1 eV (Ushakov & Navrotsky, 2005). L'étude de Piskorz *et al.* est aussi confortée par sa valeur de densité moyenne des groupements hydroxyles de 2.54  $\mu\text{mol}/\text{m}^2$  avec ses 4 molécules d'eau qui est en accord avec la valeur expérimentale mesurée par spectroscopie infrarouge et fluorescence au rayon X de 2.29  $\mu\text{mol}/\text{m}^2$  (Fierro, 2006).

Les énergies d'adsorption des deux structures proposées par Korhonen *et al.* et Piskorz *et al.* sont assez proches. Ces deux structures auraient donc des probabilités d'existence proches. Les configurations surfaciques pourraient aussi changer en permanence compte tenu des échanges d'hydrogène avec les autres couches d'hydratation. Nous déduisons donc que ces deux structures devraient toutes deux être significativement représentées à la surface.

### 1.3. Taux de solvatation de la surface

La mesure par calorimétrie indique entre 3.8 et 5 molécules d'eau par  $\text{nm}^2$  (Radha *et al.*, 2009) de zircone. Entre 1.9 et 2.5 molécules d'eau sont donc adsorbées par surface  $\vec{v}_1 \times \vec{v}_2$  en considérant l'aire égale à 0.5  $\text{nm}^2$ .

Le nombre maximal de molécule d'eau adsorbé sur une surface  $\vec{v}_1 \times \vec{v}_2$  ne peut dépasser quatre en considérant que les quatre zirconiums de la surface  $\vec{v}_1 \times \vec{v}_2$  ne peuvent réaliser qu'une seule liaison forte avec les oxygènes de l'eau. Seules trois molécules d'eau s'adsorbent en réalité par chimisorption (Korhonen *et al.*, 2008; Piskorz *et al.*, 2011) comme montré sur la Figure 4.6. Deux raisons peuvent expliquer cette observation. La gêne stérique et électrostatique devient premièrement trop grande pour que la quatrième molécule d'eau puisse avoir accès au dernier zirconium. Deuxièmement, le dernier

zirconium (n°3) est toujours celui qui n'est pas en manque de coordinance. Le zirconium 3 est plus stable sans réaliser de liaison forte supplémentaire.

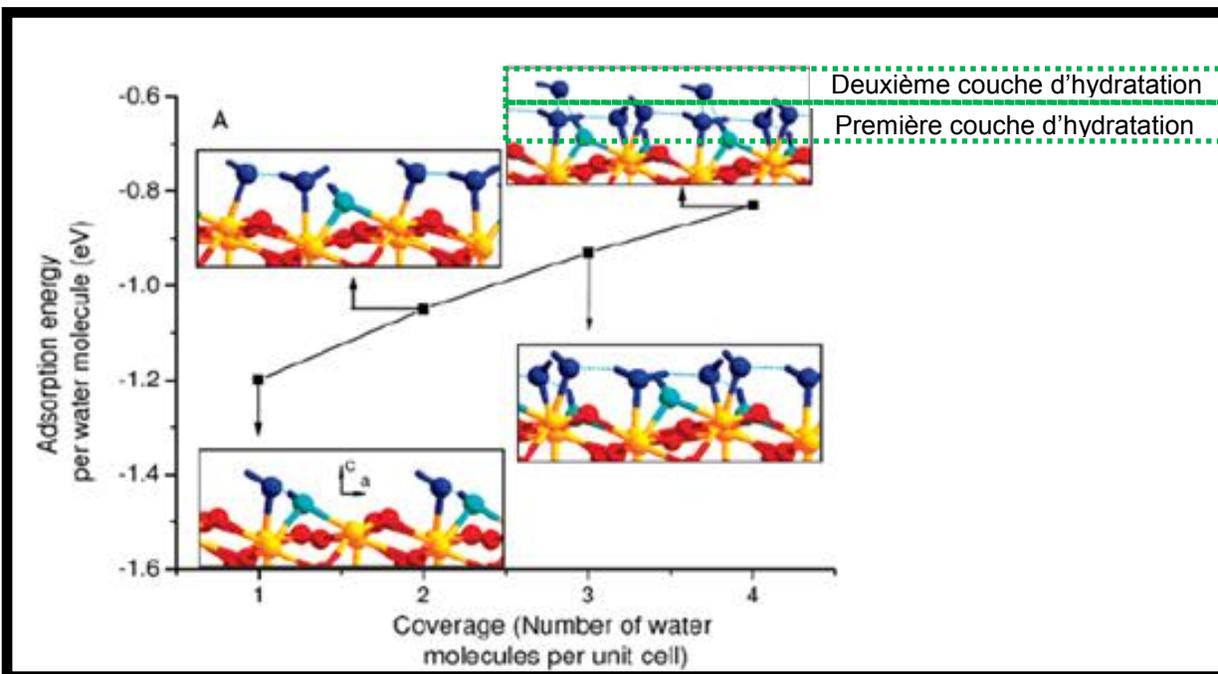


Figure 4.6 : Énergie d'adsorption par molécule d'eau en fonction du nombre de molécules d'eau par surface  $\vec{v}_1 \times \vec{v}_2$ . L'adsorption s'effectue par chimisorption pour les trois premières molécules d'eau puis par physisorption à partir de la quatrième. Image issue de la littérature (Korhonen et al., 2008).

Les études de la littérature s'accordent pour montrer que la première couche d'hydratation contient trois molécules d'eau. Un taux de couverture de 100 % correspond cependant à quatre molécules d'eau. C'est pourquoi la quatrième molécule d'eau est en deuxième couche d'hydratation et ne serait pas primordiale dans notre étude. Les configurations de la littérature sont assez proches puisque les mêmes zirconiums 1, 2 et 4 adsorbent une molécule d'eau ou un groupement hydroxyle. Ces configurations présentent cependant quelques différences avec par exemple la protonation d'un atome d'oxygène triponté dans une étude et pas dans l'autre. Aussi, l'ordre des atomes de zirconium liés varie dans les mécanismes proposés ainsi que les types d'adsorption associative et dissociative.

## 2. Étude de l'adsorption d'une monocouche d'eau en DFT statique

### 2.1. Optimisation du modèle

Nous avons choisi de réutiliser la supercellule ZV5 de dimensions  $2 \vec{v}_1$  (14.89 Å)  $\times$   $2 \vec{v}_2$  (13.59 Å)  $\times$   $\vec{v}_3$  (26.04 Å) déjà définie dans le chapitre 3 (partie 3.1) et dont la structure est rappelée à la Figure 4.7. La supercellule ZV5 contient 5 couches avec les deux dernières gelées et un vide de 10 Å comme la plupart des études de la littérature. La longueur de  $\vec{v}_3$  vaut pour rappel 26.04 Å. Une autre supercellule nommée ZV5\_1v (« Zirconne Vide » avec aucune duplication des vecteurs  $\vec{v}_1$  et  $\vec{v}_2$ ) est aussi utilisée. Elle a pour dimensions  $\vec{v}_1$  (7.95 Å)  $\times$   $\vec{v}_2$  (6.95 Å)  $\times$   $\vec{v}_3$  (26.04 Å). Sa surface  $\vec{v}_1 \times \vec{v}_2$  est mise en évidence par les traits bleus sur la Figure 4.7. L'aire de la surface de cette supercellule ZV5\_1v est quasi identique à celle des calculs DFT de la littérature. Les calculs sur la supercellule ZV5\_1v permettent donc d'effectuer des comparaisons avec la littérature.

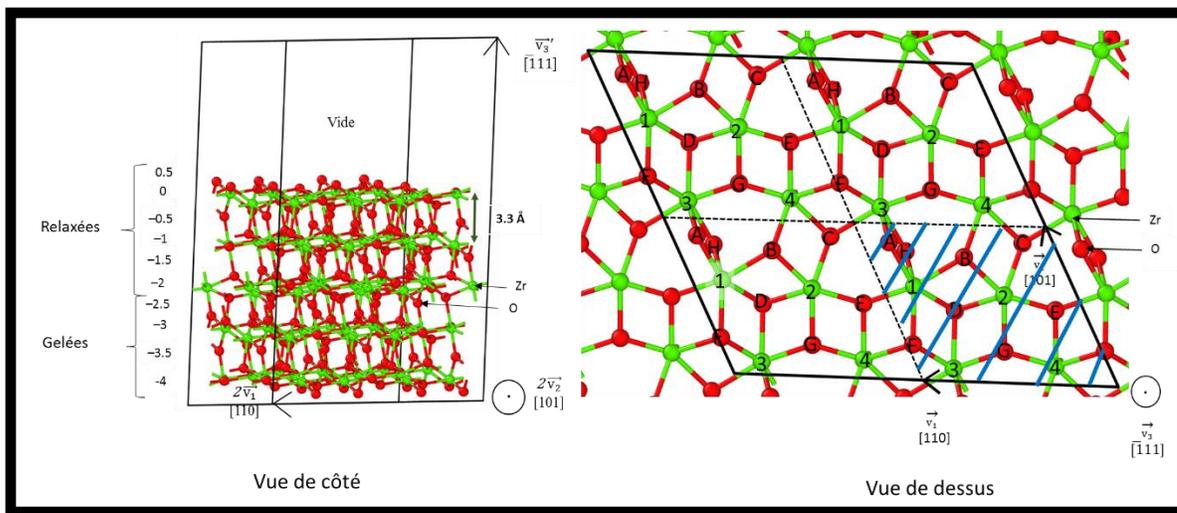


Figure 4.7 : Rappel de la représentation de la supercellule ZV5 de dimensions  $2 \vec{v}_1$  (14.89 Å)  $\times$   $2 \vec{v}_2$  (13.59 Å)  $\times$   $\vec{v}_3$  (26.04 Å) utilisée ici pour étudier l'hydratation de la surface. La numérotation des atomes de zirconium de 1 à 4 et des atomes d'oxygène de A à H a été établie au Chapitre 2 (partie 3.3). La supercellule contient 5 couches de zirconne dont les deux dernières ont des positions gelées. La hauteur de vide est de 10 Å. Les traits bleus représentent la dimension  $\vec{v}_1 \times \vec{v}_2$  de la supercellule ZV5\_1v qui présente toutes les autres caractéristiques de la supercellule ZV5.

Nous utilisons les mêmes paramètres que dans le chapitre 3 : O\_s, Zr\_nosc pour les pseudopotentiels, 300 eV pour l'énergie de coupure et un maillage en points K de  $2 \times 2 \times 1$  pour la supercellule ZV5. Le maillage en points K est ajusté à  $3 \times 3 \times 1$  pour la dimension  $\vec{v}_1 \times \vec{v}_2$  de la

supercellule ZV5\_1v. Le pseudopotentiel H (ENMAX = 250 eV et ENMIN = 200 eV) est utilisé car il permet une bonne représentation de l'eau avec le solvant (Sebbari, 2011). Nous avons vérifié que les valeurs d'énergie d'interaction d'une molécule d'eau était convergée et proche des autres pseudopotentiels. Nous avons aussi vérifié que les distances des liaisons formées suite à l'adsorption de la molécule d'eau étaient convergées. Les résultats sur ces paramètres sont présentés en Annexe 4.1.

Les paramètres utilisés sont les mêmes que dans l'étude de la migration du carbone sur la surface. La supercellule ZV5 de dimensions  $2 \vec{v}_1$  (14.89 Å)  $\times$   $2 \vec{v}_2$  (13.59 Å)  $\times$   $\vec{v}_3$  (26.04 Å) est réutilisée. Une supercellule nommée ZV5\_1v de dimension  $\vec{v}_1$  (7.45 Å)  $\times$   $\vec{v}_2$  (6.79 Å)  $\times$   $\vec{v}_3$  (26.04 Å) est aussi prise en compte. La surface contenue dans la supercellule ZV5\_1v a les mêmes dimensions que celles utilisées dans la littérature pour pouvoir effectuer des comparaisons.

## 2.2. Tests des configurations de la littérature

Nous avons recalculé dans un premier temps les configurations de Korhonen *et al.* et de Piskorz *et al.* Les distances initiales Zr-O et O-H sont respectivement choisies dans les intervalles 2.0-2.3 Å et 0.95-1.10 Å lorsqu'elles ne sont pas données. Le terme de liaison forte est réservé aux liaisons chimiques et sont caractérisées par des distances Zr-O et O-H respectivement inférieures à 2.45 et 1.15 Å. Les atomes effectuant des liaisons fortes avec l'atome considéré sont qualifiés de « plus proche voisin ».

Les configurations de Piskorz *et al.* et Korhonen *et al.* ont été reproduites pour la première molécule d'eau. Les énergies d'adsorption montrées dans le Tableau 4.3 diffèrent cependant significativement, i.e. respectivement de +0.07 et +0.12 eV. La configuration de Korhonen *et al.* n'est pas répétée pour l'adsorption de la deuxième molécule d'eau malgré de nombreux tests. Nous avons néanmoins une énergie d'adsorption plus stable à -1.29 eV contre -1.05 eV pour Korhonen *et al.* La configuration de la deuxième molécule d'eau adsorbée de Piskorz *et al.* est aussi respectée avec une énergie d'absorption plus stable, i.e. -1.22 eV contre -1.13 eV. Cette meilleure stabilité de l'adsorption de la deuxième molécule d'eau vient en réalité équilibrer les énergies d'adsorptions moins élevées de la première. L'essai de reproduction de la troisième molécule d'eau est uniquement réalisé sur la configuration de Piskorz *et al.* car celle de Korhonen *et al.* ne peut plus être répétée. Mais l'essai de l'adsorption de la troisième molécule d'eau ne s'avère pas concluante puisqu'elle ne reste pas liée fortement à la surface et part sur la deuxième couche d'hydratation (avec des liaisons hydrogènes). Les deux configurations ne sont donc pas reproduites dans leur intégralité malgré de nombreux tests en plaçant les molécules d'eau aux mêmes positions. Cette différence peut provenir des paramètres utilisés.

H <sub>2</sub> O	Énergie d'adsorption (eV)											
	Littérature				Cette étude : en reproduisant les configurations initiales de :						Cette étude : Avec une optimisation de la structure	
	Korhonen <i>et al.</i>		Piskorz <i>et al.</i>		Korhonen <i>et al.</i> (PW91)		Piskorz <i>et al.</i>		Korhonen <i>et al.</i> (PBE)		Ind	Moy
	Ind	Moy	Ind	Moy	Ind	Moy	Ind	Moy	Ind	Moy		
1	-1.20	-1.20	-1.10	-1.10	-1.08	-1.08	-1.03	-1.03	-0.99	-0.99	-1.03	-1.03
2	-1.05	-1.13	-1.13	-1.12	-1.29	-1.19	-1.22	-1.13	-1.22	-1.11	-1.22	-1.13
3	-0.93	-1.06	-0.93	-1.05	-0.31	-0.89	-0.81	-1.02	-0.27	-0.83	-1.13	-1.13
4	-0.83	-1.01	-0.85	-1.00	X	X	X	X	X	X	-0.79	-1.02

Tableau 4.3 : Énergies d'adsorption des molécules d'eau sur la surface calculée avec la supercellule ZV5\_1v. Les configurations en rouge correspondent au cas où la molécule d'eau effectue une liaison forte avec la surface. Le violet signifie que la molécule d'eau est plus faiblement liée avec une liaison hydrogène. La caractérisation d'une liaison hydrogène ou d'une « liaison forte » est basée sur des distances Zr-O et O-H respectivement inférieures à 2.45 Å et 1.15 Å. (\*) Le calcul en reproduisant les configurations initiales de Korhonen *et al.* a été effectué avec notre pseudopotentiel (PW91) et celui qu'ils ont utilisé dans leur étude (PBE). « Ind » et « Moy » signifient respectivement énergie d'adsorption individuelle et moyenne des énergies d'adsorption.

Nous n'avons pas réussi à répéter les configurations d'hydratation de la littérature. En essayant de répéter les mécanismes proposés, les molécules d'eau se lient à des zirconiums différents ou partent dans la deuxième couche d'hydratation.

## 2.3. Effets des paramètres de convergence

Le Tableau 4.4 montre les différences de paramètres de convergence utilisés.

Paramètres	Piskorz <i>et al.</i> (2011)	Korhonen <i>et al.</i> (2008)	Cette étude
Fonctionnelle	PW91	PBE	PW91
Pseudopotentiels	GGA Zr sans semi-coeur		
Énergie de coupure (eV)	400		300
Maillage en points k	$3 \times 3 \times 1$	$0.05 \text{ \AA}^{-1}$	$2 \times 2 \times 1$
Nombre de couches relaxés / gelées	4/ (0 à 2) 3 suffisent	4/0	3/2
Hauteur du vide (Å)	12	10	10
Critères de convergence sur l'énergie (eV)	$10^{-3}$	$10^{-3}$	$10^{-4}$
Dimension de la surface (Å <sup>2</sup> )	/	$7.446 \times 6.793$	$7.395 \times 6.816$

Tableau 4.4 : Comparaison des paramètres utilisés dans cette étude et celles de Korhonen *et al.* et Piskorz *et al.*

Les critères de convergence en énergie varient un peu avec la valeur de  $10^{-4}$  eV dans cette étude par rapport à celle de  $10^{-3}$  eV dans les autres. Cela pourrait amener à une meilleure stabilité parce qu'un système convergé avec un critère de  $10^{-3}$  eV n'est pas automatiquement convergé avec un critère de  $10^{-4}$  eV. Les calculs ont aussi été réalisés avec la fonctionnelle d'échange et de corrélation GGA-PBE utilisée par Korhonen *et al.* et les résultats ne varient pas significativement comme montré dans le Tableau 4.3. Le maillage en points K et les énergies de coupure testées avec l'énergie de formation de la zircone (cf. Chapitre 3, partie 1.1) et sur l'adsorption d'une molécule d'eau ne montrent respectivement pas de différence entre  $2 \times 2 \times 1$  et  $3 \times 3 \times 1$  et entre 300 et 400 eV. Le nombre de couche relaxé et gelé a été testé avec l'énergie de surface, l'adsorption d'une molécule d'eau et la

relaxation des couches. Les résultats sont identiques lorsque nous réduisons à trois le nombre de couche dans la supercellule ZV5 avec les deux première couches relacées et la dernière gelée. La supercellule ZV5 contient pour rappel 5 couches avec les deux dernières gelées. Les variations liées au nombre de couches n'expliquent donc pas les différences d'adsorptions des molécules d'eau. Les dimensions surfaciques de Korhonen *et al.* de  $7.395 \times 6.816 \text{ \AA}^2$  donnent 0.3 % ( $0.17 \text{ \AA}^2$ ) d'espace en moins pour l'adsorption des molécules d'eau. Ce léger surplus ne devrait pas expliquer les différences constatées de résultats. Piskorz *et al.* n'ont de plus pas donné cette information et aucune comparaison n'est réalisable.

Les différences entre les paramètres rassemblés dans le Tableau 4.4 n'expliquent pas les différentes configurations. Certains paramètres pourraient mener à une meilleure description du système comme pour le critère de convergence sur l'énergie. Nous utilisons donc nos paramètres de calcul avec notre supercellule ZV5\_1v pour rechercher la configuration la plus stable comme elle devrait être différente.

## 2.4. Nouvelle configuration d'hydratation de la surface

Nous recherchons la configuration d'hydratation la plus stable car elle devrait être la plus présente à l'interface zircone/eau. Cette configuration est déterminée en maximisant la valeur absolue de l'énergie totale d'adsorption pour une couverture surfacique en eau de 100 % ( $\theta=1$ ). La couverture surfacique en eau de 100 % correspond pour rappel à quatre molécules d'eau adsorbées sur une surface  $\vec{v}_1 \times \vec{v}_2$ . De nombreuses configurations ont été optimisées géométriquement avec des distances initiales Zr-O et O-H respectivement choisies dans les intervalles 2.0-2.3 Å et 0.95-1.10 Å. La Figure 4.8 présente les configurations les plus stables sur la surface  $\vec{v}_1 \times \vec{v}_2$  de la supercellule ZV5\_1v en fonction du taux de recouvrement. Les énergies d'adsorption pour chacune des molécules d'eau sont recensées dans le Tableau 4.3. Les deux premières molécules s'adsorbent comme pour Piskorz *et al.* et la dernière se lie à l'atome de zirconium 1.

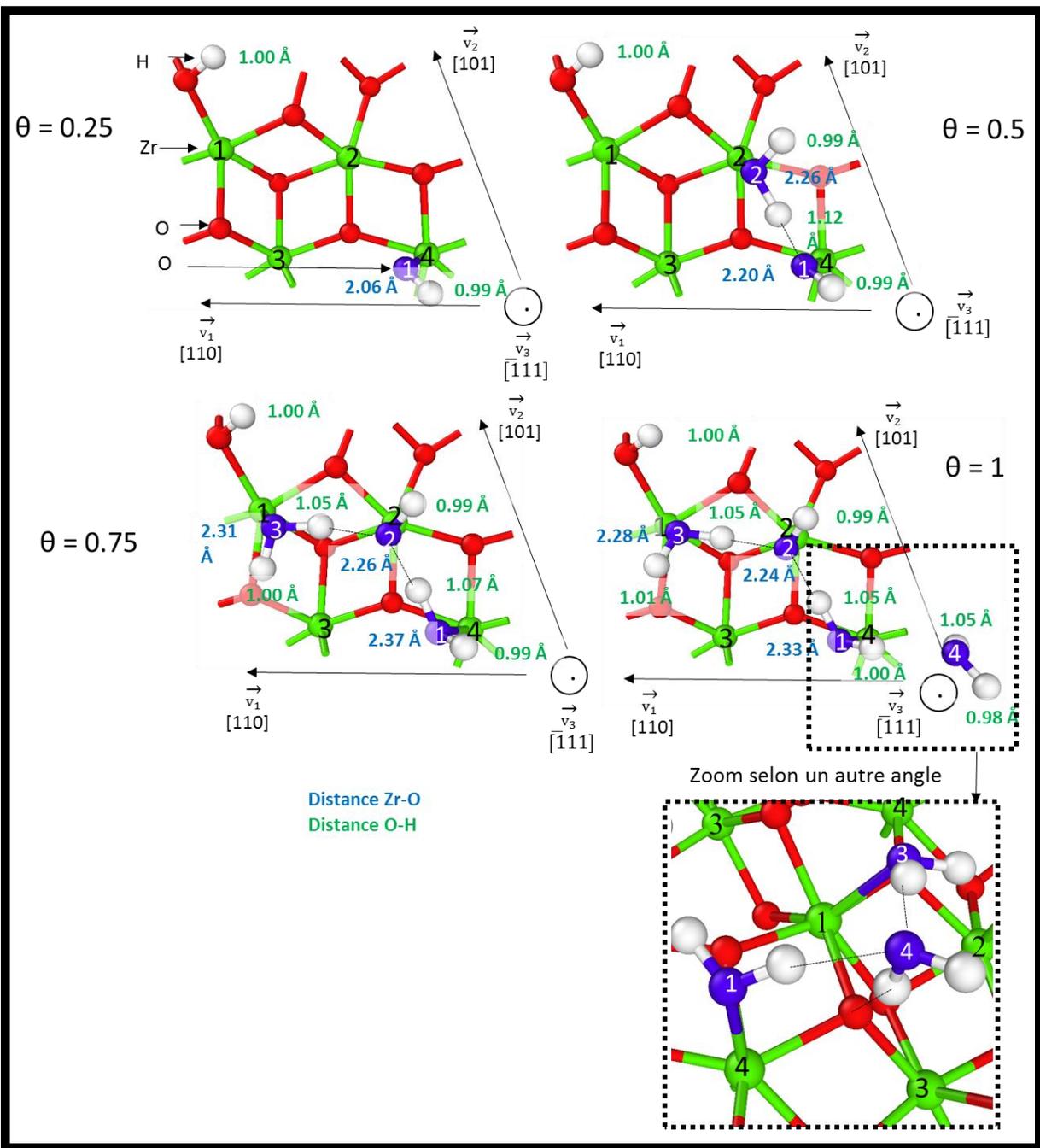


Figure 4.8 : Nouvelle proposition de configuration d'hydratation de la surface  $\vec{v}_1 \times \vec{v}_2$ . Les calculs ont été effectués dans la supercellule ZV5\_1v jusqu'à un taux de recouvrement  $\theta = 1$ . Les oxygènes de l'eau et de la zirconie sont respectivement représentés en bleu et en rouge. Les distances Zr-O entre les oxygènes de l'eau et les zirconiums sont présentées en bleu et les distances O-H entre l'oxygène de l'eau et les hydrogènes en vert.

Un échange d'atome d'hydrogène a lieu lors de l'adsorption de la troisième molécule d'eau. L'oxygène 2 présente en effet deux hydrogènes à  $\theta = 0.5$  et un seul hydrogène à  $\theta = 0.75$ . Les atomes d'oxygène 1, 2 et 3 sont connectés par des liaisons hydrogènes. Le zirconium 3 ne se lie pas à une

molécule d'eau comme pour Korhonen *et al.* et Piskorz *et al.* La quatrième molécule d'eau s'adsorbe sur la deuxième couche d'hydratation avec des liaisons hydrogènes comme dans la littérature. L'atome de zirconium 3 a en réalité le même nombre de plus proches voisins en surface que dans sa configuration du volume. C'est pourquoi ajouter une autre liaison forte lui serait défavorable énergétiquement. Les mécanismes d'adsorption observés se font aussi par association et dissociation de la molécule d'eau comme dans la littérature. Seule une adsorption dissociative implique la protonation d'un atome d'oxygène biponté comme dans les deux autres études. Aucune adsorption dissociative créant la protonation d'un oxygène triponté n'est observée comme pour Piskorz *et al.* mais à l'inverse de Korhonen *et al.* La première couche d'hydratation contient trois molécules d'eau dans cette configuration. Les molécules de la première couche d'hydratation sont pour rappel celles adsorbées avec une liaison forte sur un atome de zirconium de la surface.

Le Tableau 4.3 montre aussi la moyenne des énergies d'adsorption par molécule d'eau pour tous les taux de couvertures et pour tous les auteurs. L'énergie moyenne d'adsorption par molécule d'eau lorsque  $\theta = 0.5$  de  $-1.13$  eV dans notre configuration est égale à  $0.01$  eV près à celle calculée par Korhonen *et al.* et Piskorz *et al.* L'énergie d'adsorption de la quatrième molécule d'eau de  $-0.79$  eV est aussi comparable au  $-0.83$  eV de Korhonen *et al.*, et au  $-0.85$  eV de Piskorz *et al.* La différence dans l'énergie totale d'adsorption des quatre molécules d'eau vient principalement de l'énergie d'adsorption de la troisième molécule d'eau. Elle vaut  $-1.13$  eV dans cette étude au lieu de  $-0.93$  eV pour Piskorz *et al.* et Korhonen *et al.* L'énergie d'adsorption par molécule d'eau pour notre couverture surfacique d'intérêt  $\theta = 0.75$  est ainsi de  $-1.13$  eV pour notre structure alors qu'elle est de  $-1.05$  et  $-1.06$  respectivement pour Piskorz *et al.* et Korhonen *et al.* Cette meilleure stabilité d'au moins  $0.07$  eV par molécule d'eau donne une légitimité à cette structure parce qu'elle devrait être plus présente. Cela reste cependant au conditionnel car la différence est faible. Toutes les configurations semblent proches en réalité en probabilité d'existence.

Une nouvelle configuration d'hydratation est proposée sur la surface avec nos paramètres. Celle-ci est légèrement plus stable que celles de la littérature.

### 3. Effets de la duplication de la surface

Les travaux de la littérature ne présentent pas l'effet de la duplication des vecteurs  $\vec{v}_1$  et  $\vec{v}_2$  de la surface sur la configuration d'hydratation d'après nos connaissances. Les contraintes sur une molécule d'eau dues aux conditions périodiques (PBC) diminuent pourtant en augmentant les dimensions de la supercellule suivant  $\vec{v}_1$  et/ou  $\vec{v}_2$ . Les molécules d'eau ont ainsi plus de degré de liberté

dans la supercellule ZV5 de dimensions  $2 \vec{v}_1$  (14.89 Å)  $\times$   $2 \vec{v}_2$  (13.59 Å)  $\times$   $\vec{v}_3$  (26.04 Å) que dans la supercellule ZV5\_1v de dimensions  $1 \vec{v}_1$  (7.45 Å)  $\times$   $1 \vec{v}_2$  (6.77 Å)  $\times$   $\vec{v}_3$  (26.04 Å).

Nous avons simulé une dynamique moléculaire ab initio dans la supercellule ZV5 à 350 K pendant 70 ps. La configuration initiale choisie est celle optimisée dans la supercellule ZV5\_1v présentée à la Figure 4.8 avec  $\theta = 0.75$ . L'objectif est d'analyser si la structure d'équilibre présente une plus grande stabilité tout en cassant la périodicité selon  $\vec{v}_1$  et  $\vec{v}_2$ . Seulement des échanges transitoires d'hydrogène apparaissent pendant cette dynamique moléculaire. La dynamique moléculaire est ainsi très comparable à celle simulée sur la supercellule ZV5\_1v. La configuration d'équilibre de la dynamique moléculaire de la supercellule ZV5 est optimisée géométriquement. L'énergie ainsi calculée est de nouveau le quadruple de celle de la structure optimisée à la Figure 4.8 avec la supercellule ZV5\_1v. La simulation en dynamique moléculaire ne permet donc pas de modifier la structure optimisée en statique dans la supercellule ZV5\_1v où les molécules d'eau avaient moins de degré de liberté. Une forte barrière énergétique nécessite en effet d'être franchie pour observer une évolution significative. Celle-ci ne serait pas accessible à 350 K sur des échelles de temps de la cinquantaine de picoseconde. Nous avons augmenté la température pour permettre un franchissement de cette barrière pendant la dynamique moléculaire mais cela conduisait à la libération des molécules d'eau. La technique de la dynamique moléculaire sur la supercellule ZV5 ne permet donc pas d'observer une nouvelle structure qui s'affranchirait des conditions périodiques définies dans la supercellule ZV5\_1v.

La dynamique moléculaire sur la supercellule ZV5 possédant une monocouche d'eau n'a pas permis de rompre la périodicité selon  $\vec{v}_1$  et  $\vec{v}_2$ . Passer à une autre structure que celle optimisée sur la Figure 4.8 nécessiterait une énergie d'activation élevée.

Nous avons ensuite décidé d'effectuer des optimisations de géométrie successives déjà réalisées sur la surface  $\vec{v}_1 \times \vec{v}_2$  de la supercellule ZV5\_1v. Le nombre de configurations envisageables sur une surface  $2 \vec{v}_1 \times 2 \vec{v}_2$  est cependant élevé (au moins 100). C'est pourquoi notre stratégie n'a pas été de toutes les analyser. Nous nous sommes donc focalisés sur des petits changements de la structure de départ afin de calculer une configuration plus stable qui n'est pas périodique selon  $\vec{v}_1$  et  $\vec{v}_2$ . Nous nous intéressons plus aux liaisons Zr-O qu'aux liaisons O-H car les positions des hydrogènes devraient évoluer avec les échanges du solvant. Nous avons ainsi tenté d'augmenter le nombre de liaison Zr-O sur la surface à 13 selon deux options. Soit le zirconium 3 adopte une nouvelle liaison, soit un autre zirconium se lie avec deux molécules d'eau.

Tous les tests réalisés pour l'adsorption d'une molécule d'eau sur le zirconium 3 uniquement sont défavorables. Aucune molécule d'eau ne reste liée uniquement au zirconium 3. Ce résultat est cohérent avec l'optimisation de l'hydratation réalisée sur la surface  $\vec{v}_1 \times \vec{v}_2$  dans la partie 5.2.4.

Nous avons donc testé des configurations avec deux groupements monopontés sur un même zirconium afin d'avoir 13 molécules d'eau dans la première couche d'hydratation. La treizième molécule d'eau repartait dans la deuxième couche d'hydratation dans tous les tests avec une adsorption par association. L'aire de la surface  $2 \vec{v}_1 \times 2 \vec{v}_2$  permet d'imaginer l'adsorption de l'hydrogène sur un atome d'oxygène éloigné du groupement Zr(k)-OH formé sur le zirconium k. La Figure 4.9 présente la configuration la plus stable calculée suite à ces tests. L'hydrogène protone un oxygène triponté dans celle-ci comme dans le mécanisme proposé par *Korhonen et al.* L'oxygène avait été initialement lié uniquement au zirconium 2 mais il s'est aussi lié au zirconium 3 lors de l'optimisation de géométrie pour former un biponté. L'énergie d'adsorption de la treizième molécule d'eau de +0.52 eV est cependant moins stable en première couche d'hydratation que lorsqu'elle est en deuxième couche d'hydratation (-0.79 eV). La structure n'est aussi pas stable lors d'une dynamique moléculaire à 323 K de seulement 2 ps. La treizième molécule préfère donc aller en deuxième couche d'hydratation.

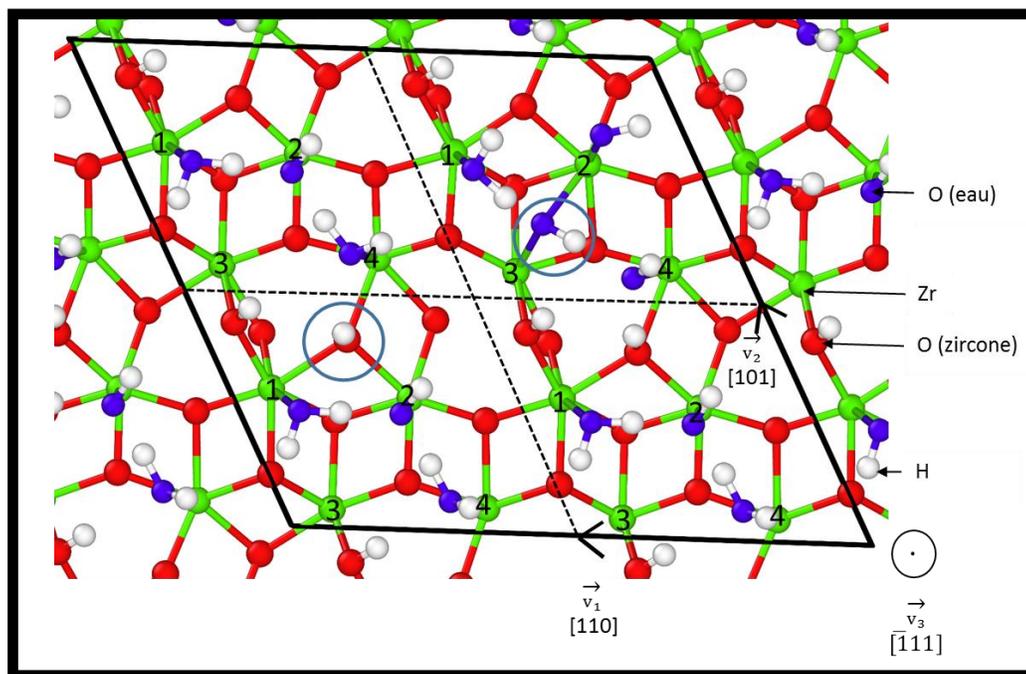


Figure 4.9 : Représentation de la configuration la plus stable calculée avec 13 molécules d'eau sur la première couche d'hydratation de la surface  $2 \vec{v}_1 \times 2 \vec{v}_2$ . La treizième molécule d'eau est adsorbée dissociativement et ses parties H et OH résultantes sont entourées en bleu. La numérotation des zircons de 1 à 4 a été établie au Chapitre 2 (partie 3.3).

Nous avons tenté de rompre la périodicité selon  $\vec{v}_1$  et  $\vec{v}_2$  en adsorbant une treizième molécule d'eau sur la surface en optimisation de géométrie. Une seule configuration a été réussie avec tous les tests réalisés pour que la treizième molécule d'eau reste chimisorbée sur la surface. L'énergie d'adsorption est cependant bien plus élevée avec +0.52 eV au lieu -0.79 eV lorsqu'elle est sur la deuxième couche d'hydratation. La configuration la plus stable et la plus probable pour la première couche d'hydratation est donc celle déjà déterminée sur la surface  $\vec{v}_1 \times \vec{v}_2$ . Multiplier par quatre l'aire de la surface augmente le degré de liberté des molécules d'eau mais ne permet pas l'adsorption d'une molécule d'eau supplémentaire sur les atomes de zirconium.

## 4. Effets de la température

### 4.1. Résultats de la littérature

#### Étude théorique

Le nombre de molécules adsorbées à la Figure 4.10 est pris en compte en minimisant l'enthalpie libre de formation. Celle-ci est calculée par DFT selon une méthode explicitée dans la littérature (Zasada *et al.*, 2011).

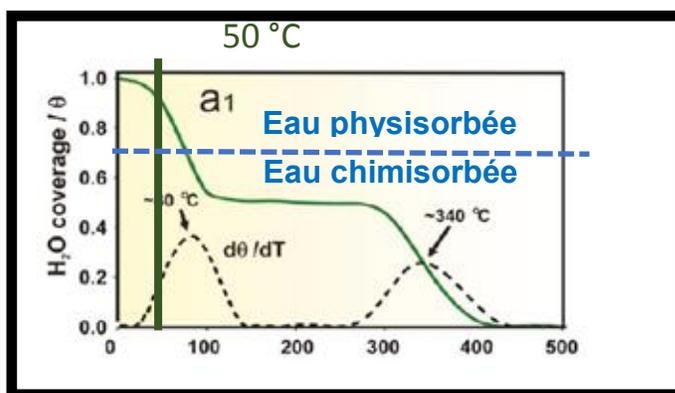


Figure 4.10 : Effet de la température en °C sur le taux de couverture en eau de la surface  $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$  de  $ZrO_2$ -m. Image issue de la littérature (Piskorz *et al.*, 2011).  $\theta$  correspond au taux de couverture surfacique de l'eau. Le trait vert correspond à la température d'étude de 50 °C.

Le taux de couverture surfacique diminue d'abord lentement jusqu'à 90 % de 0 à 20 °C puis plus fortement de 20 à 80 °C pour atteindre un palier à 50 % qui se maintient jusqu'à 300 °C. Deux des quatre molécules d'eau adsorbées par Piskorz *et al.* partent ainsi en solution entre 80 et 300 °C. Piskorz *et al.* analysent de plus que les états d'adsorption avec une et trois molécules d'eau sont instables. Les

configurations à une et trois molécules ne sont en effet pas caractérisées par un palier à la Figure 4.10.  $d\theta/dT$  n'est ainsi jamais égal à zéro pour les couvertures surfaciques aux alentours de 25 % et 75 %. L'effet de la température de 50 °C sur le recouvrement surfacique est faible puisqu'il ne concerne que la deuxième couche d'hydratation. Seule la quatrième molécule d'eau peut en effet être dissociée de la surface à cette température. La première couche d'hydratation qui nous intéresse dans cette étude ne subirait donc pas de désorption à 50 °C. Nous avons vérifié ces résultats grâce à des simulations en dynamique moléculaire.

### Étude expérimentale

L'hydratation est globalement conservée à température ambiante même si le nombre de molécules d'eau physisorbées diminue (Figure 4.11) d'autant plus que l'échantillon reste à l'air libre. Les molécules d'eau physisorbées ne sont plus présentes à partir de 100 °C contrairement à celles chimisorbées.

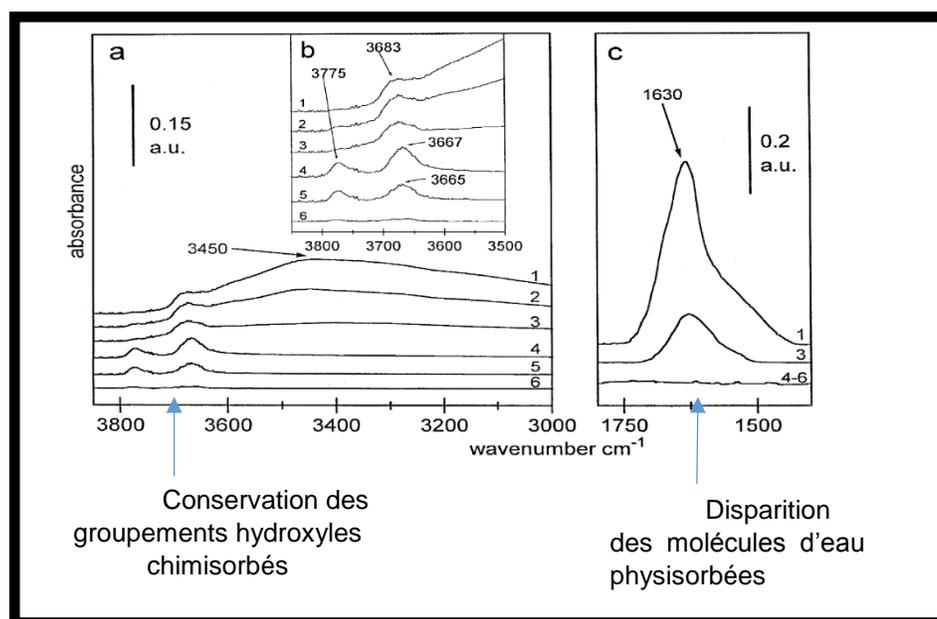


Figure 4.11 : Spectroscopie infra-rouge de la surface de  $ZrO_2$ -m initialement hydratée en fonction de la température et du temps d'activation. Image issue de la littérature (Cerrato et al., 1997). La zircone synthétisée est activée dans un vide à température ambiante une minute (1), cinq minutes (2) ou une heure (3), ou activés une heure aux températures de 473 K (4), 673 K (5) ou 873 K (6).

Les résultats sont difficiles à comparer entre expérimentation et calcul DFT puisque

l'expérimentation traite tous les plans surfaciques de la zircone monoclinique et pas seulement le plan  $(\bar{1}11)$ . La littérature nous indique donc que les molécules d'eau adsorbées à la surface se désorbent avec une forte augmentation de la température. Les molécules physisorbées désorbent plus facilement que les molécules chimisorbées. La configuration de l'hydratation ne devrait cependant pas varier à la température d'étude de 50 °C.

Les trois molécules d'eau adsorbées sur la surface ne devraient pas partir en solution d'après les études expérimentales et théoriques de la littérature.

## 4.2. Dynamique moléculaire ab initio à 323 K

Une dynamique moléculaire a été réalisée à 323 K sur une durée de 70 ps pour confirmer les résultats de la littérature. La configuration de la Figure 4.8 ( $\theta = 0.75$ ) a été initialement prise en compte pour cette simulation sur la supercellule ZV5. Seulement de rares échanges d'hydrogènes apparaissent pour les atomes impliqués dans des liaisons hydrogènes. L'atome d'oxygène accepteur devient ainsi donneur. Nous avons ensuite effectué une optimisation de géométrie de la configuration après échange pour analyser sa stabilité. La configuration finale de l'optimisation géométrie est identique à celle de la structure initiale avant échange (présentée à la Figure 4.8,  $\theta = 0.75$ ). La température de 50 °C n'aurait donc pas d'effets sur la configuration que le carbone rencontre lors de sa migration subsurface-surface. La désorption n'a pas été observée en dynamique moléculaire à 323 K comme attendu. Nous étudions ensuite si le solvant peut restructurer de manière plus significative la configuration d'hydratation de la surface.

Les résultats obtenus en dynamique moléculaire à 323 K pour une monocouche d'eau sont en accord avec les données de la littérature.

## 5. Effets du solvant

### 5.1. Respect des propriétés du solvant

Le solvant eau est d'abord décrit seul dans une supercellule nommée ES (« Eau Seule ») avant de le décrire en contact avec la surface. Cette supercellule ES montrée sur la Figure 4.12. contient 100 molécules d'eau et a pour dimension  $2\vec{v}_1$  (14.89 Å)  $\times$   $2\vec{v}_2$  (13.59 Å)  $\times$   $\vec{v}_3$  (14.87 Å).  $\vec{v}_3$  a été ajusté pour que la densité de l'eau à 1 soit respectée. Les vecteurs  $2\vec{v}_1$  et  $2\vec{v}_2$  ne sont pas modifiés pour que

la supercellule ES puisse être concaténée ultérieurement au-dessus de la surface  $2\vec{v}_1 \times 2\vec{v}_2$ . La longueur de  $15 \text{ \AA}$  environ pour  $\vec{v}_3$  a été choisie parce qu'elle est suffisante dans d'autres systèmes (Sebbari *et al.*, 2012) pour assurer l'absence d'interaction entre les deux côtés de la surface (via leurs effets sur les molécules d'eau). Les distances intramoléculaires O-H sont entre  $0.95$  et  $1.10 \text{ \AA}$  dans la configuration initiale. Les distances intermoléculaires H-H et O-O sont quant à elles respectivement supérieures à  $1.65 \text{ \AA}$  et  $2.00 \text{ \AA}$  pour éviter toute formation de liaison chimique.

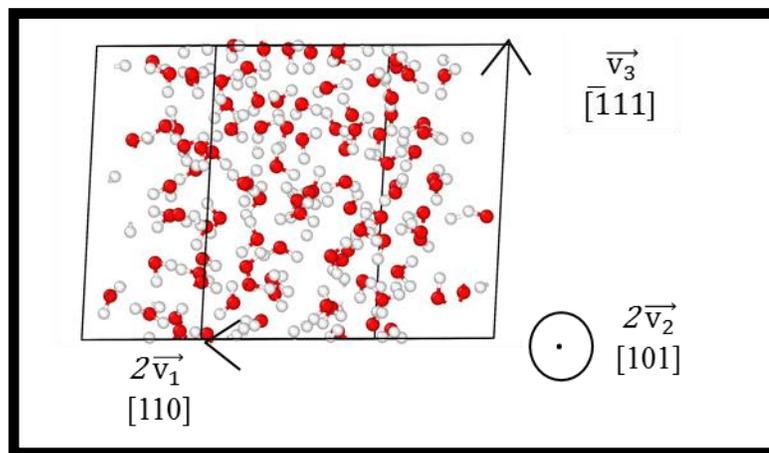


Figure 4.12 : Représentation de la supercellule ES (« Eau Seule ») contenant 100 molécules d'eau de dimension  $2\vec{v}_1$  ( $14.89 \text{ \AA}$ )  $\times$   $2\vec{v}_2$  ( $13.59 \text{ \AA}$ )  $\times$   $\vec{v}_3$  ( $14.87 \text{ \AA}$ ).

Des dynamiques moléculaires ont été réalisées à quatre températures (323 K, 500 K, 600 K et 700 K) pendant au moins 50 ps afin d'obtenir une répartition et un réarrangement suffisants des molécules d'eau. Les configurations d'équilibres des simulations aux températures supérieures à 323 K sont optimisées géométriquement. Elles sont ensuite prises comme configurations initiales dans des dynamiques moléculaires à 323 K d'au moins 20 ps. Les propriétés analysées correspondent ainsi à la température d'étude de 323 K. La répartition moyenne des atomes d'oxygène est vérifiée homogène en analysant le nombre d'oxygènes par élément de volume pour toutes les dynamiques moléculaires simulées. Les fonctions d'autocorrélations O-H, O-O et H-H, présentées à la Figure 4.13 sont aussi comparables à celles de la littérature (Gillan *et al.*, 2016). Une fonction d'autocorrélation d'un atome 1 avec un atome 2 est une courbe représentant la densité d'atomes 2 en fonction de la distance de tous les atomes 1. La très légère variation observée au niveau de la hauteur du premier pic et de la forme générale de la courbe est due à la fonctionnelle utilisée comme mentionné dans la littérature (Gillan *et al.*, 2016). Nous avons vérifié un très bon accord avec les fonctions d'autocorrélation de la littérature en réalisant une dynamique moléculaire avec la même fonctionnelle PBE.

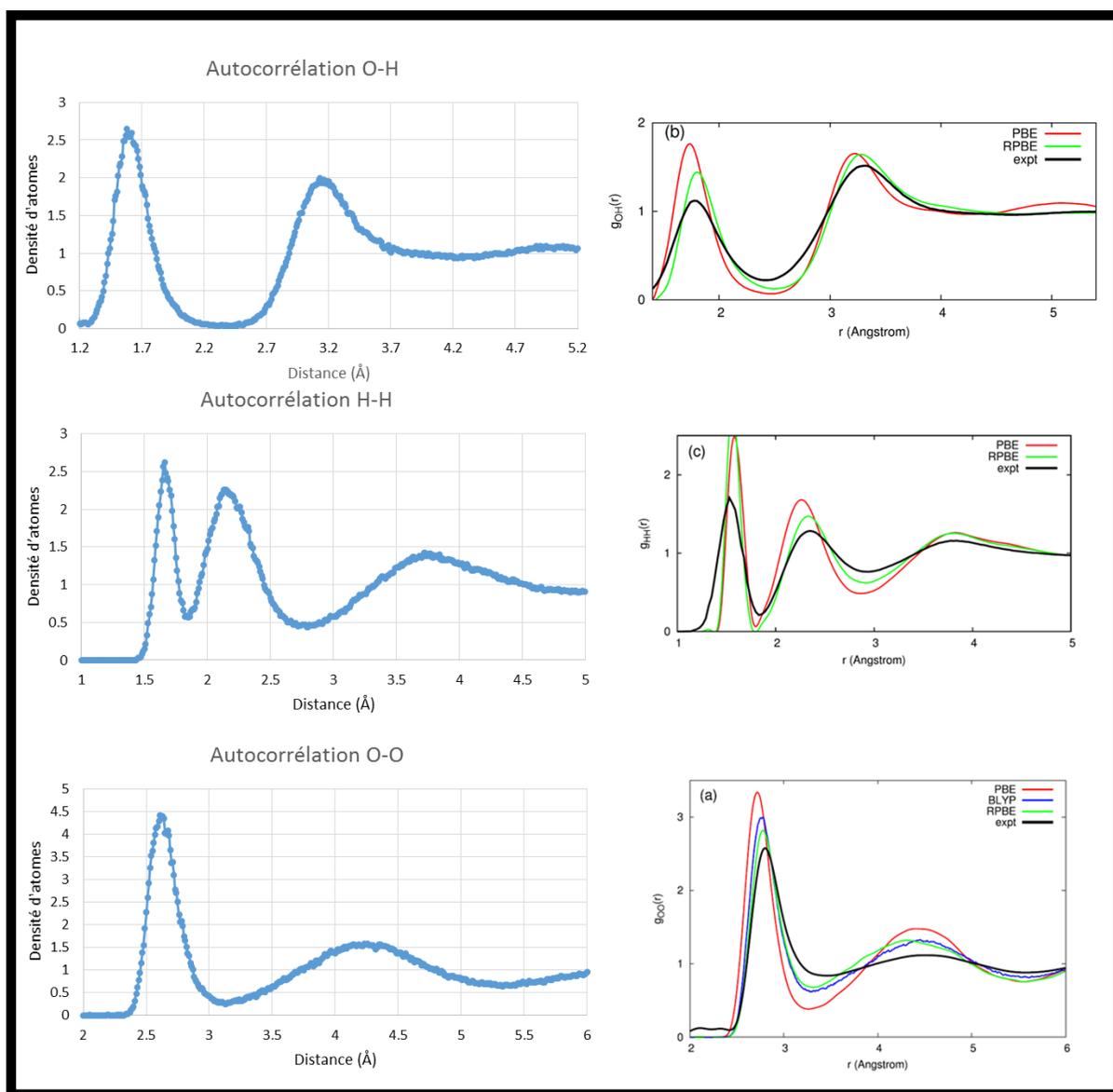


Figure 4.13 : Fonctions d'autocorrélations O-H, O-O et H-H pour les molécules d'eau de la supercellule ES avec la fonctionnelle PAW-GGA (à gauche). Ces analyses sont effectuées entre 10 et 40 ps de la partie à 323 K de la dynamique moléculaire simulée 50 ps à 500 K puis 40 ps à 323 K. Les graphiques montrés à droite sont ceux présentés dans la littérature (Gillan *et al.*, 2016).

Le solvant a été représenté grâce à la construction d'une supercellule nommée ES « Eau Seule ». Les fonctions d'autocorrélations O-O, O-H et H-H correspondent à celles de la littérature (Gillan *et al.*, 2016) après avoir réalisé des dynamiques moléculaires.

La Figure 4.14 montre la variation de la fonction d'autocorrélation O-O en fonction de la densité de l'eau. Les autres fonctions d'autocorrélation H-H et O-H varient aussi en fonction de la densité de l'eau mais il est suffisant pour notre étude de ne prendre que l'exemple de la fonction d'autocorrélation O-O. C'est pourquoi nous présenterons uniquement cette dernière. Les courbes associées aux densités de 1.12 et 0.88 sont issues de dynamiques moléculaires d'une durée d'une dizaine de picosecondes. L'objectif était seulement d'obtenir leur forme générale. La dilatation créée moins de différence que la contraction. Ces résultats confirment que la densité utilisée est correcte puisque la fonction d'autocorrélation O-O pour les molécules de la supercellule ES est comparable avec celle de la littérature sur une supercellule ne contenant aussi que de l'eau. La densité du solvant pourra aussi être confirmée via cette méthode une fois qu'il sera mis en contact avec la zircone.

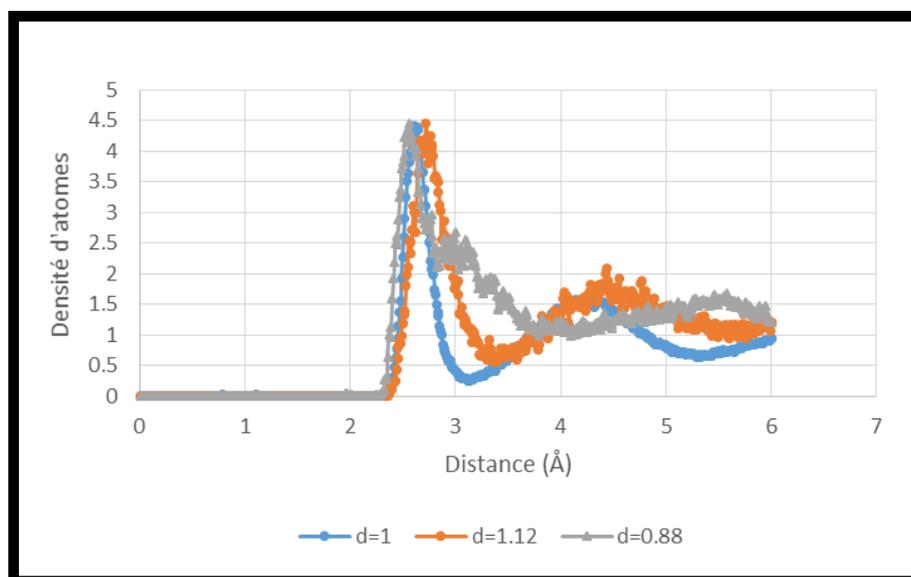


Figure 4.14 : Autocorrélation O-O pour les supercellules « Eau Seule » de densités 0.88, 1 et 1.12. La densité des molécules d'eau est adaptée par variation de la longueur de  $\vec{v}_3$ . Les dynamiques moléculaires aux densités de 1.12 et 0.88 ont duré environ 10 ps à 323 K.

La fonction d'autocorrélation O-O a été utilisée pour montrer les effets de la densité du solvant. La densité correcte de l'eau dans la supercellule ES est confirmée grâce à la bonne correspondance de la fonction d'autocorrélation O-O avec celles de la littérature.

Ces vérifications sur les fonctions d'autocorrélation et sur la répartition moyenne homogène en

oxygène dans la supercellule ES assurent ainsi une bonne représentation du solvant eau. La supercellule ES est ensuite concaténée avec les 5 couches de zircon de la supercellule ZV5 pour former une nouvelle supercellule que nous nommons ZE (« Zircon et Eau »). Trois supercellules ZE sont construites où la longueur de  $\vec{v}_3$  vaut 30.86, 31.76 et 32.76 Å comme montré sur la Figure 4.15.

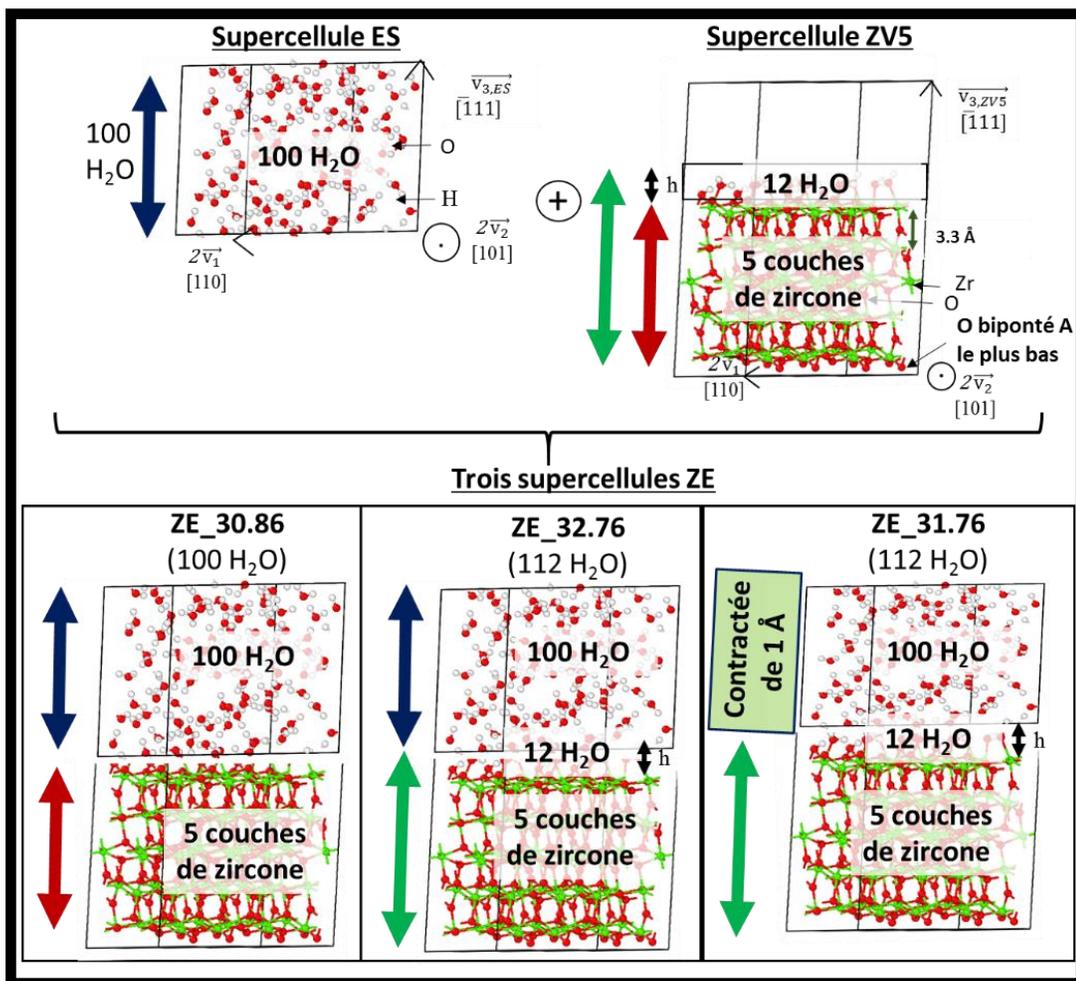


Figure 4.15 : Schéma explicatif de la construction des trois types de supercellule ZE.

- Pour la supercellule ZE\_30.86 (« Zircon et Eau » de 30.86 Å selon  $\vec{v}_3$ ) : Les 12 molécules d'eau de la première couche d'hydratation ne sont pas intégrées dans la concaténation des 100 molécules d'eau de la supercellule ZE et des 5 couches de zircon de la supercellule ZV5. La supercellule ZE\_30.86 contient donc 100 molécules d'eau et 5 couches de zircon.

- Pour la supercellule ZE\_32.76 (« Zircon et Eau » de 32.76 Å selon  $\vec{v}_3$ ) : Les 12 molécules de la première couche d'hydratation sont intégrées dans la concaténation des 5 couches de zircon de la supercellule ZV5 et des 100 molécules d'eau de la supercellule ES. La supercellule ZE\_32.76 contient donc 112 molécules d'eau et 5 couches de zircon.
- Pour la supercellule ZE\_31.76 (« Zircon et Eau » de 31.76 Å selon  $\vec{v}_3$ ) : La construction est identique à celle de la supercellule ZE\_32.76 sauf que la supercellule ES a été préalablement contractée de 1 Å selon  $\vec{v}_3$ . La supercellule contient aussi 112 molécules d'eau et 5 couches de zircon. Nous réalisons cette contraction pour ajuster la densité de l'eau et la valeur de 1 Å a été choisie pour deux raisons :
  - L'oxygène le plus bas (biponté A, Figure 4.15) n'est pas à l'altitude la plus basse dans les supercellules ZE. Un vide de dimensions  $2\vec{v}_1$  (14.89 Å)  $\times$   $2\vec{v}_2$  (13.59 Å)  $\times$   $\vec{z}$  (0.67 Å) est donc ajoutée lors de la concaténation.
  - Nous estimons que les espaces vides présents entre les oxygènes de la surface diminuent aussi la densité des molécules d'eau. C'est pourquoi nous avons augmenté la contraction de 0.67 à 1 Å selon  $\vec{v}_3$ .

La supercellule ZE\_32.76 est représentée Figure 4.16.

Trois supercellules ZE (« Zircon et Eau ») ont été construites pour analyser l'effet de l'interaction du solvant avec la surface. Elles présentent des densités de l'eau et des configurations initiales d'hydratation de la surface différentes.

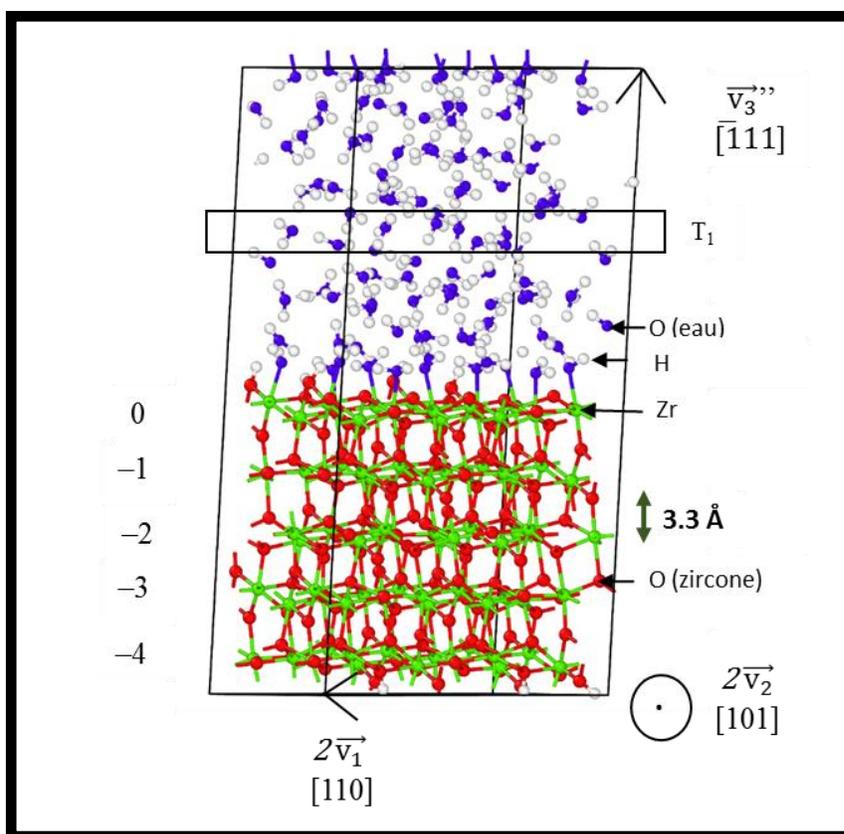


Figure 4.16 : Représentation de la supercellule ZE\_32.76 (« Zirconie et Eau » de 32.76 Å selon  $\vec{v}_3$ ) de dimensions 14.89 Å ( $2\vec{v}_1$ ) × 13.59 Å ( $2\vec{v}_2$ ) × 32.76 Å (selon  $\vec{v}_3$ ). Représentation de la tranche  $T_1$  de dimension 14.89 Å ( $2\vec{v}_1$ ) × 13.59 Å ( $2\vec{v}_2$ ) × 1 Å (selon  $\vec{v}_3$ ).

Des dynamiques moléculaires ab initio sont réalisées sur ces trois supercellules ZE\_30.86, ZE\_31.76 et ZE\_32.76. Les températures de simulation sont à 323 K mais aussi à 500 K, 600 K et 700 K (système fictif avec une densité d'eau liquide) pour accélérer la reconfiguration des molécules d'eau observée dans la littérature (Sebbari *et al.*, 2012). Les dynamiques moléculaires simulées à des températures plus élevées que 323 K sont ensuite relancées à 323 K pour analyser les résultats avec cette température. Des propriétés stables sont simulées au bout de 30 ps à 500 K puis 30 ps à 323 K pour ces trois supercellules ZE. La reconfiguration est plus lente à obtenir pour une température de 323 K comme attendu. Les simulations à 600 K ou à 700 K puis à 323 K ont un régime transitoire trop long en raison de la trop grande différence de température avec 323 K. Seule les résultats de la dynamique moléculaire à 500 K pendant 30 ps puis à 323 K pendant 30 ps seront présentés. Nous nommons ces dynamiques moléculaires DM\_500K\_323K. Les analyses ne porteront que sur la partie à 323 K de 30 ps de la DM\_500K\_323K.

Les propriétés des molécules d'eau présentes dans une tranche  $T_1$  au milieu de la partie eau sont analysées pour chacune des trois supercellules ZE. La tranche  $T_1$  représentée sur la Figure 4.16 a pour dimension  $14.89 \text{ \AA} (2 \vec{v}_1) \times 13.59 \text{ \AA} (2 \vec{v}_2) \times 1 \text{ \AA}$  (selon  $\vec{v}_3$ ). La dimension selon  $\vec{v}_3$  de la tranche  $T_1$  a aussi été variée jusqu'à  $3 \text{ \AA}$  de manière à prendre un nombre significatif de molécules d'eau. Les fonctions d'autocorrélations sont calculées en considérant les molécules d'eau de cette tranche  $T_1$  avec l'ensemble des molécules d'eau de la supercellule ZE. La fonction d'autocorrélations O-O obtenue se superpose avec celle calculée dans la supercellule ES (« Eau Seule ») comme montré sur la Figure 4.17. L'effet de la température initiale (500 K ou 323 K) pendant 30 ps ne change aussi en rien la fonction d'autocorrélation calculée après 30 ps à 323 K. La dilatation a un effet quasiment nul par rapport à celle de 12 % réalisée précédemment sur la supercellule ES et dont les résultats sont montrés sur la Figure 4.14.

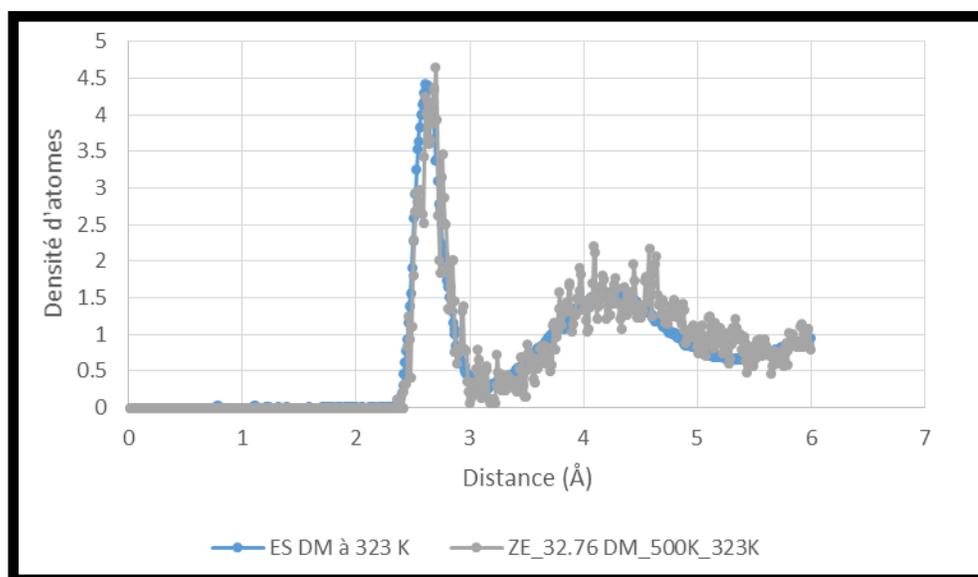


Figure 4.17 : Fonctions d'autocorrélations O-O pour la supercellule ES (bleu) et pour les molécules d'eau de la tranche  $T_1$  avec les 112 molécules d'eau de la supercellule ZE\_32.76 (gris). Ces moyennes sont effectuées entre 5 et 30 ps de la partie à 323 K de la dynamique moléculaire DM\_500K\_323K (30 ps à 500 K puis 30 ps à 323 K) pour la courbe grise. La courbe bleu est répétée de la Figure 4.13.

Les fonctions d'autocorrélations O-H et H-H de la tranche  $T_1$  de la supercellule ZE\_32.76 dans la dynamique moléculaire DM\_500K\_323K se superposent aussi avec celles de la supercellule ES. La dilatation induite lors de la création de la supercellule ZE\_32.76 est donc négligeable ou inexistante. L'ajout des 12 molécules d'eau de la première couche d'hydratation revient à concaténer une partie

d'eau de dimension  $14.89 \text{ \AA} (2 \bar{v}_1) \times 13.59 \text{ \AA} (2 \bar{v}_2) \times 1.2 \text{ \AA}$  (selon  $\bar{v}_3$ ) d'une densité d'environ 1.5. L'ajout du vide de dimension  $14.89 \text{ \AA} (2 \bar{v}_1) \times 13.59 \text{ \AA} (2 \bar{v}_2) \times 0.67 \text{ \AA}$  (selon  $\bar{v}_3$ ) inhérent à la construction de la supercellule ZE vient diminuer cette densité trop élevée pour la ramener très proche de 1. Le solvant eau est donc bien décrit dans la tranche  $T_1$  de la supercellule ZE\_32.76. Ses fonctions d'autocorrélation sont en effet superposables à celles de la supercellule ES et la répartition moyenne des oxygènes  $y$  est constante suivant les trois directions de l'espace. Les réarrangements des molécules d'eau à l'interface avec la zircone peuvent donc être étudiés.

La densité de l'eau est bien décrite dans la supercellule ZE\_32.76. L'ajout d'un vide lors de la construction est compensé par la densité plus élevée de la première couche d'hydratation. Les vides présents entre les atomes d'oxygène de la surface ne diminuent pas significativement la densité de l'eau.

La Figure 4.18 représente l'évolution de la répartition des oxygènes en fonction de la hauteur de la supercellule ZE\_32.76 pour la dynamique moléculaire DM\_500K\_323K. La structuration de l'eau caractérisée par les oscillations de la répartition des oxygènes en fonction de la hauteur s'arrête après 8 Å au-dessus du pic des bipontés A (Figure 4.15) de la surface. Nous avons aussi analysé à partir de quelle hauteur au-dessus de la surface les fonctions d'autocorrélation restaient valables en variant la hauteur de la tranche  $T_1$  dans la supercellule. Le premier élément observé lorsque la tranche est rapprochée de la surface est l'augmentation de la fonction d'autocorrélation pour les distances élevées. Les fonctions d'autocorrélation sont respectées jusqu'à 6 Å de la surface. La surface est définie par le pic des bipontés A. La répartition moyenne des oxygènes montrée sur la Figure 4.18 montre qu'il faut avoir une hauteur d'eau supérieure à 8 Å pour avoir de l'eau libre.

Les molécules d'eau doivent être à 8 Å au-dessus de la surface pour bien décrire le solvant. La hauteur de la surface est définie par le pic des bipontés A.

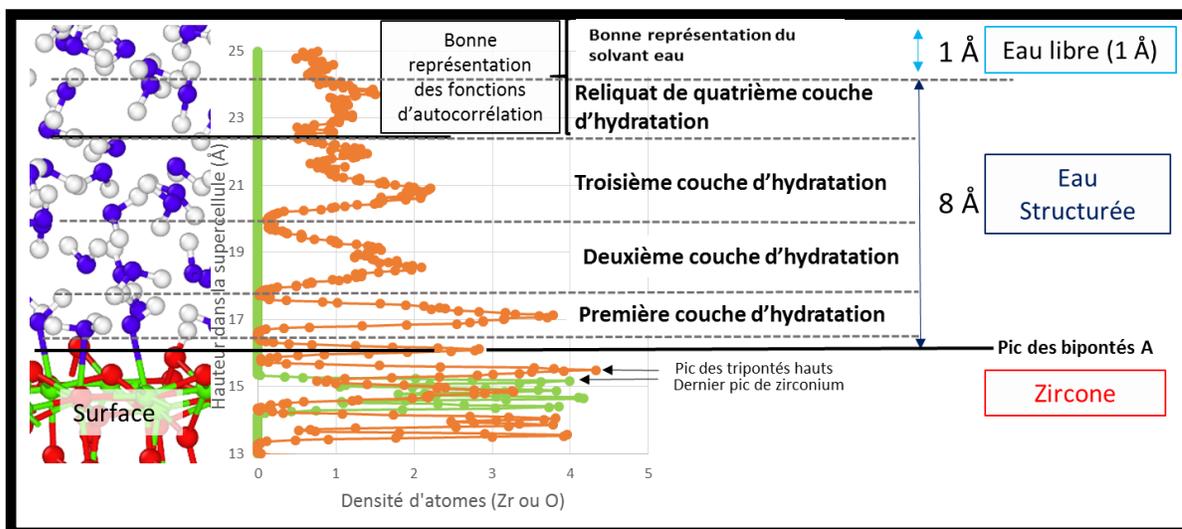


Figure 4.18 : Représentation de la répartition moyenne des oxygènes et des zirconiums en fonction de la hauteur de la supercellule ZE\_32.76 (graphique de droite). Photographie d'un instant de la dynamique moléculaire à l'interface zirconie/eau (gauche). Seule la partie à l'interface zirconie/eau est représentée. La hauteur de la surface est ici définie par le pic des bipontés A. Ces moyennes sont réalisées entre 5 et 30 ps de la partie à 323 K de la dynamique moléculaire DM\_500K\_323K.

Le Tableau 4.5 montre le détail du calcul permettant d'analyser si les supercellules ZE présentent des molécules d'eau à plus de 8 Å de la surface. Les molécules d'eau des supercellules ZE\_30.86 et ZE\_31.76 ne peuvent être distantes de plus de 7.95 Å de la surface (respectivement 7.85 et 7.95 Å) d'après les résultats du Tableau 4.5. Elles ne peuvent donc présenter une bonne représentation du solvant. Les molécules d'eau de la supercellule ZE\_32.76 peuvent en revanche être distantes de la surface jusqu'à 8.45 Å. Le solvant est donc bien représenté sur une hauteur de 0.9 Å dans la supercellule ZE\_32.76. Ce résultat est en bon accord avec nos analyses de la Figure 4.18 qui présentait une hauteur d'environ 1 Å pour la partie décrivant une « bonne représentation du solvant ».

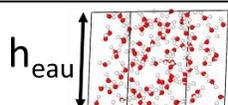
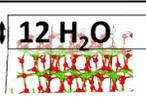
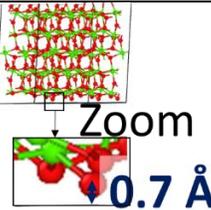
Type de supercellule	Hauteur (Å)				
	$h_{\text{eau}}$	$h$	Zoom	$h_{\text{tot}}$	$h_{\text{tot}}/2$
ZE					
<b>ZE_30.86</b>	15	0	0.7	15.7	<b>7.85</b>
<b>ZE_31.76</b>	14	1.2	0.7	15.9	<b>7.95</b>
<b>ZE_32.76</b>	15	1.2	0.7	16.9	<b>8.45</b>

Tableau 4.5 : Calcul de la profondeur de la partie « eau » selon  $\vec{v}_3$  des supercellules ZE à partir des éléments qui la constitue lors de la construction (présentée à la Figure 4.15). La hauteur de la surface est définie par le pic des bipontés A (Figure 4.18). Les molécules d'eau sont pour rappel entre deux surfaces selon  $\vec{v}_3$  en raison des conditions périodiques comme montré à l'avant dernière colonne.

Seule la supercellule ZE\_32.76 contient une bonne représentation du solvant après la dynamique moléculaire DM\_500K\_323K. Elle sera prise en compte pour l'analyse de l'interaction du solvant avec la surface.

Nous retrouvons les 0.9 Å (environ 1 Å) de la Figure 4.18 qui ont la caractéristique de décrire une « bonne représentation du solvant ». Seule la supercellule ZE\_32.76 permet une représentation exacte de la surface et peut donc être pris en compte pour l'analyse de l'interaction du solvant avec la surface. L'effet de ces petites variations dans la répartition moyenne des oxygènes à cette distance de la surface devrait néanmoins être faible sur les processus de spéciation du carbone.

## 5.2. Plusieurs couches d'hydratation

La Figure 4.18 montre comme attendu que les molécules d'eau se réarrangent à l'interface avec la zircone. Cela se caractérise par des oscillations de la courbe de répartition moyenne en oxygène en fonction de la hauteur de la supercellule ZE\_32.76. Les trois premières oscillations sont caractéristiques des couches d'hydratation montrées dans la littérature avec d'autres systèmes (Kytökivi *et al.*, 1997; Raz *et al.*, 2001; Contescu *et al.*, 1994; Korhonen *et al.*, 2008). Nous observons après celles-ci deux

petites oscillations de très faible amplitude (environ 1 Å) que nous interprétons comme une ébauche de quatrième couche d'hydratation.

Les oscillations sont en moyenne de plus en plus hautes au fur et à mesure que la distance avec la surface diminue comme montré sur la Figure 4.18. Ceci est caractéristique d'une forte organisation du solvant. La courbe de répartition moyenne des oxygènes en fonction de la hauteur descend quasiment à zéro entre les couches d'hydratation 1 et 2 d'une part et 2 et 3 d'autre part. Les interactions fortes et peu flexibles que réalisent les molécules de la première couche d'hydratation conditionnent les interactions plus faibles qui s'opèrent dans les deuxième et troisième couches d'hydratation. Nous observons des passages à zéro la répartition moyenne en oxygène en fonction de la hauteur comme dans la partie volume. La perte de la structuration au-dessus de la surface est progressive jusqu'à une répartition moyenne en oxygène constante en fonction de la hauteur de la supercellule ZE\_32.76.

La structuration de l'eau en couche d'hydratation au-dessus de la surface s'observe sur 8 Å par des oscillations de la répartition des oxygènes en fonction de la hauteur de la supercellule

Nous avons observé que des molécules d'eau s'échangeaient entre les deuxième, troisième et quatrième couche d'hydratation. Les échanges avec la première couche d'hydratation existent d'après la littérature mais devrait être observé sur des temps de simulation plus long.

La courbe de la répartition en oxygène en fonction de la hauteur n'est pas parfaitement lisse et présente certaines complexités. Ces complexités peuvent être supprimées grâce à un lissage des courbes afin d'obtenir les formes de la littérature. Nous avons choisi de ne pas lisser les courbes car ces complexités présentent des informations intéressantes. Leurs amplitudes (et leurs fréquences) semblent plus élevées proches de la surface. Ces complexités ne sont aussi parfois plus visibles à partir de la troisième couche d'hydratation. Elles résultent de contraintes qui s'appliquent sur les molécules d'eau. Nous estimons que ces contraintes proviennent uniquement de la première couche d'hydratation où les interactions sont fortes. Les complexités des couches suivantes semblent ainsi être une « mémoire diffuse » de ces interactions fortes via les liaisons hydrogènes.

Les complexités de la première couche d'hydratation sont donc étudiées précisément. Nous observons une forte complexité avec deux pics bien distincts sur la première couche d'hydratation espacés d'environ 0.4 Å. Ces deux pics ne correspondent pas aux oxygènes des groupements monoprotés simplement protonés (Zr-OH) d'une part et doublement protonés (Zr-OH<sub>2</sub><sup>+</sup>) d'autre part. C'était une suggestion probable puisque la distance moyenne Zr-O de ces groupements diffère suivant la protonation en raison de la différence de force de liaison, i.e. 2.19 Å pour Zr-OH et 2.30 Å pour Zr-OH<sub>2</sub><sup>+</sup>. Mais leur différence de 0.1 Å est trop faible par rapport aux observations (0.4 Å). La Figure 4.19

montre la répartition moyenne des oxygènes des groupements monopontés  $Zr(k)-(OH_{(l)})^{(m)}$  pour chaque zirconium  $k$  et pour chaque protonation  $Zr-OH$  ( $l=1, m=0$ ) ou  $Zr-OH_2^+$  ( $l=2, m=+1$ ) en fonction de la hauteur de la supercellule ZE\_32.76. Aucune complexité forte n'est présente sur ces courbes des répartitions moyennes des oxygènes associées aux groupements monopontés. La courbe bleue de la Figure 4.19 représente la répartition moyenne d'oxygène en fonction de la hauteur de la supercellule ZE\_32.76 pour tous les oxygènes en se focalisant sur la première couche d'hydratation. Le nombre  $l$  de protonation du groupement monoponté  $Zr(k)-(OH_{(l)})^{(m)}$  est ensuite considéré pour analyser ces complexités. Ce nombre  $l$  détermine aussi le nombre  $m$  de charge suivant les combinaisons suivantes ( $l=2, m=+1$ ), ( $l=1, m=0$ ) et ( $l=0, m=-1$ ).

La hauteur des atomes d'oxygène monopontés varie significativement en fonction des atomes de zirconium avec lesquels ils se lient.

Nous avons décomposé dans le Tableau 4.6 l'effet de la hauteur des zirconiums  $k$  dans la supercellule et l'effet de la distance  $Zr(k)-O^-$  des groupements monopontés. La colonne de la somme des distances de ce Tableau 4.6 permet d'effectuer la correspondance sur la Figure 4.19 avec la hauteur dans la supercellule des courbes associées à chaque zirconium  $k$ . La différence de hauteur moyenne entre les groupements monopontés  $Zr-OH$  et  $Zr-OH_2^+$  est au maximum de 0.15 Å. La différence de hauteur moyenne entre les zirconiums est plus élevée, i.e. 0.22 Å au minimum. L'effet de la hauteur des zirconiums est prépondérant pour expliquer la largeur de l'oscillation de la première couche d'hydratation mais il ne permet pas d'expliquer les complexités. Les courbes de répartition moyenne en oxygène des groupements monopontés  $Zr(k)-OH$  et  $Zr(k)-OH_2^+$  sont presque symétriques par rapport au trait noir associé au zirconium  $k$  sur la Figure 4.19. Si les groupements monopontés  $Zr(k)-OH$  et  $Zr(k)-OH_2^+$  étaient tous présent dans les mêmes proportions, nous devrions observer une oscillation plus lisse comme les traits noirs sont à équidistance.

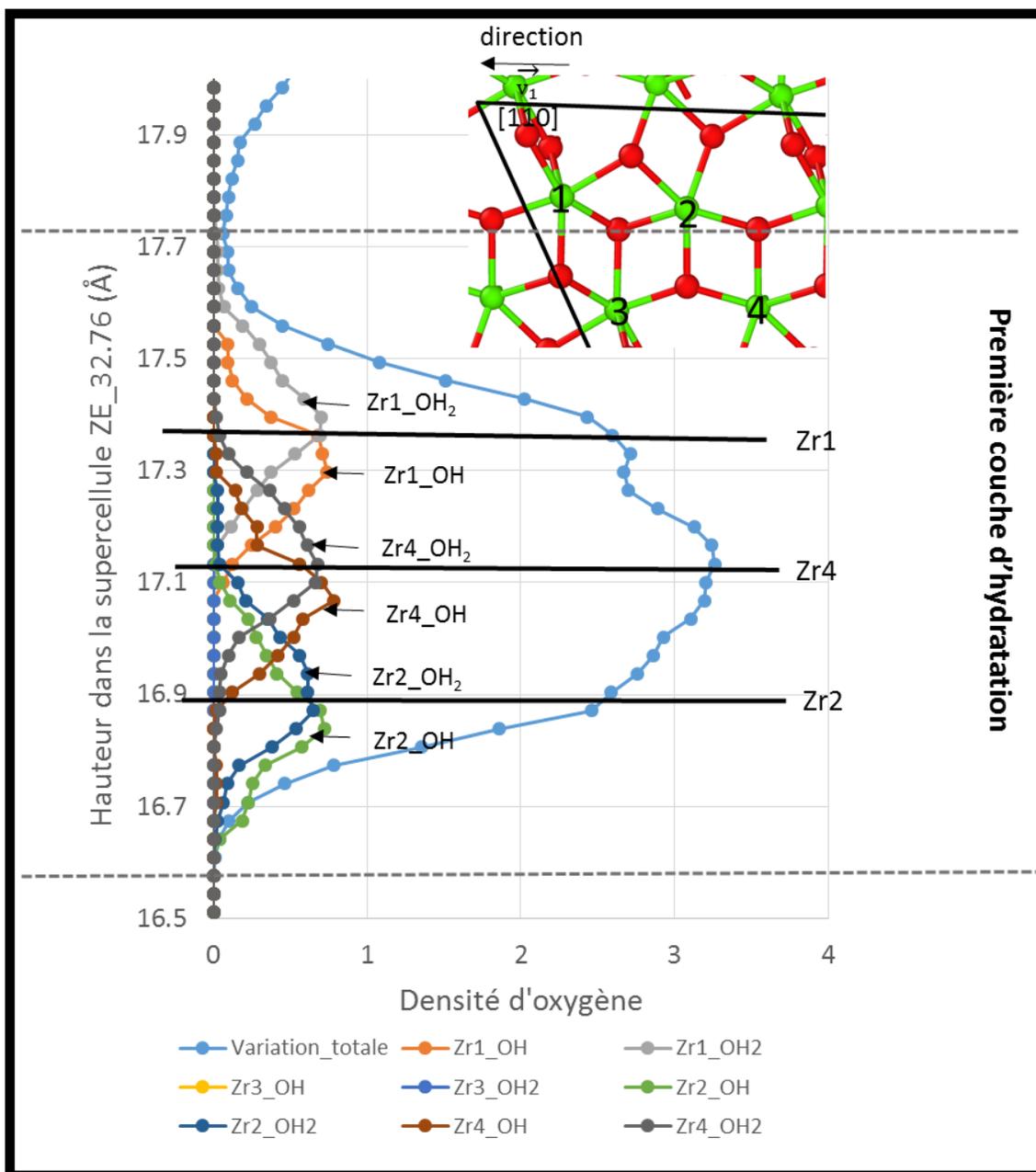


Figure 4.19 : Répartition moyenne des oxygènes en fonction de la hauteur dans la supercellule ZE\_32.76 (bleu). Répartition moyenne des oxygènes des groupements monopontés  $Zr(k)-OH$  d'une part et pour  $Zr(k)-OH_2^+$  d'autre part pour chaque zirconium  $k$  (toutes les autres courbes). La numérotation des zirconiums 1, 2, 3 et 4 est pour rappel définie à la Figure 4.7. Ces moyennes sont réalisées entre 5 et 30 ps de la partie à 323 K de la dynamique moléculaire DM\_500K\_323K.

Valeur de k (identification du zirconium)	Hauteur du zirconium k (Å) par rapport au bas de la supercellule	Distance moyenne Zr(k)-O pour les groupements monopontés (Å)		Hauteur estimée de l'oxygène du groupement monoponté Zr(k)-(OH <sub>(1)</sub> ) <sup>(m)</sup> (Å) (*)
		Zr(k)-OH	Zr(k)-OH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	
1	15.19	2.20	2.35	17.39/17.54
2	14.68	2.24	2.32	16.99/17.10
3	/	/	/	/
4	14.90	2.29	2.38	17.19/17.28

Tableau 4.6 : Hauteurs approximatives estimées pour les oxygènes des groupements monopontés Zr(k)-(OH<sub>(1)</sub>)<sup>(m)</sup> en fonction du zirconium k de surface. (\*) Une approximation est réalisée puisque la somme prend en compte une distance Zr-O non projetée suivant  $\vec{v}_3$ . Ces analyses sont effectuées entre 5 et 30 ps de la partie à 323 K de la dynamique moléculaire DM\_500K\_323K (30 ps à 500 K puis 30 ps à 323 K).

La hauteur d'un atome d'oxygène monoponté est principalement due à la hauteur du zirconium auquel il est lié. La force de la liaison Zr-O module de manière secondaire la hauteur de

Nous avons sommé ces courbes associées aux groupements monopontés selon deux méthodes pour s'assurer qu'elles permettent d'expliquer la forme de la courbe de la première couche d'hydratation. La première somme notée  $S_{\text{simple}}$  (Équation 4. 1) est l'addition des termes sans juger de leur prépondérance. La deuxième somme notée  $S_{\text{coeff}}$ , et détaillée avec l'Équation 4. 2 est l'addition des termes en rajoutant un coefficient relatif à leur prépondérance. Ces coefficients sont donnés dans le Tableau 4.7. La Figure 4.20 présente les courbes ainsi calculées.

Valeur de k (identification du zirconium)	R(k) : Répartition des oxygènes monopontés Zr(k)- (OH <sub>(l)</sub> ) <sup>(m)</sup> par zirconium k au cours de la simulation	P <sub>Zr(k)-(OH<sub>(l)</sub>)<sup>(m)</sup></sub> (k, l) : Proportion de chaque protonation l dans le groupement monoponté Zr(k)-(OH <sub>(l)</sub> ) <sup>(m)</sup> du zirconium k		
		l=0 (m=-1) : O <sup>-</sup> (non protoné)	l=1 (m=0) : OH	l=2 (m=+1) : OH <sub>2</sub> <sup>+</sup>
1	33.0 %	0 %	21.9 %	78.1 %
2	33.5 %	0 %	50.9 %	49.1 %
3	0 %	/	/	/
4	33.5 %	0 %	31.3 %	68.7 %

Tableau 4.7 : Répartition des oxygènes des groupements monopontés sur les zirconiums et proportion de chaque protonation Zr-O<sup>-</sup>, Zr-OH et Zr-OH<sub>2</sub><sup>+</sup> sur chaque zirconium. Ces analyses sont effectuées entre 5 et 30 ps de la partie à 323 K de la dynamique moléculaire DM\_500K\_323K.

$$S_{\text{simple}}(z) = \sum_{k=1}^4 R(k) \times (d_{k,0}(z) + d_{k,1}(z) + d_{k,2}(z)) \quad (4.1)$$

$$S_{\text{coeff}}(z) = \sum_{k=1}^4 R(k) \times (P_{Zr(k)-OH_{(l)}}(k, 0) \times d_{k,0}(z) + P_{Zr(k)-OH_{(l)}}(k, 1) \times d_{k,1}(z) + P_{Zr(k)-OH_{(l)}}(k, 2) \times d_{k,2}(z)) \quad (4.2)$$

Où  $d_{k,0}(z)$ ,  $d_{k,1}(z)$  et  $d_{k,2}(z)$  sont les densités d'oxygènes à la hauteur z de la supercellule montrée à la Figure 4.19 pour le zirconium k respectivement associé au groupement monoponté Zr(k)-O<sup>-</sup>, Zr(k)-OH et Zr(k)-OH<sub>2</sub><sup>+</sup>.

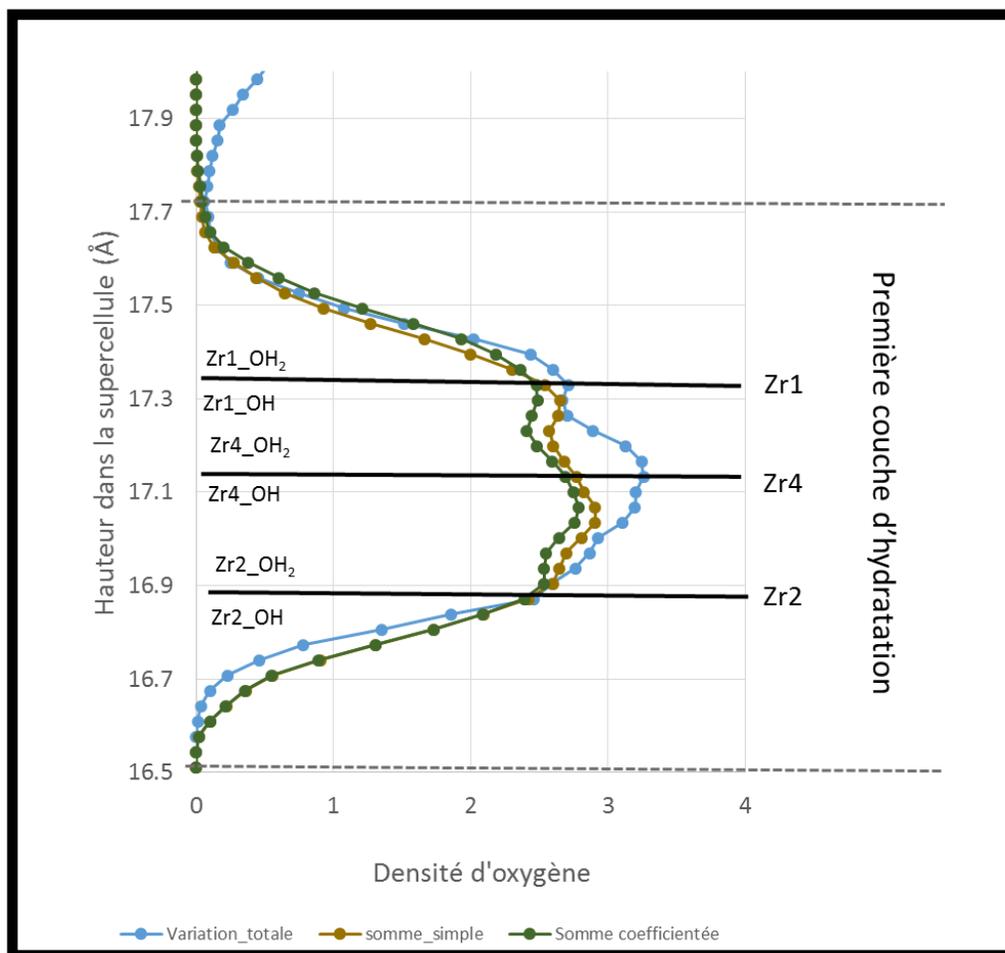


Figure 4.20 : Représentation de la somme simple  $S_{simple}$  (marron), de la somme avec des coefficients  $S_{coeff}$  (vert foncé) défini à l'Équation 4. 1 et de la courbe initiale de la répartition en oxygène en fonction de la hauteur de la supercellule ZE\_32.76 (bleu). Ces analyses sont réalisées entre 5 et 30 ps de la partie à 323 K de la dynamique moléculaire DM\_500K\_323K.

La somme associée à des coefficients décrit ici légèrement mieux les deux pics observés. Cette meilleure description a été répétée dans de nombreux autres cas de figures et elle a donc été privilégiée par rapport à la somme simple. L'amplitude de l'oscillation de la première couche d'hydratation de la courbe de référence n'est jamais obtenue avec les sommes  $S_{simple}$  et  $S_{coeff}$ . Des atomes d'oxygène pourraient être présents en ces coordonnées tout en présentant des distances trop élevées avec les zirconiums pour être comptabilisé dans une liaison forte. Pour conclure, la largeur de la première couche d'hydratation est expliquée par la différence de hauteur des zirconiums. Les complexités observées s'expliquent par la différence de prépondérance des groupements monopontés  $Zr(k)-OH$  et  $Zr(k)-OH_2^+$  pour chaque zirconium  $k$ . Le plus gros « pic » s'explique par la plus grande prépondérance de la double protonation ( $Zr(4)-OH_2^+$ ) présente à 68.7 % du temps par rapport à la simple protonation

(Zr(4)-OH) présente à 31.3 % du temps sur le groupement monoponté du zirconium 4. Le deuxième « pic » s'explique par la prépondérance du groupement Zr(1)-OH<sub>2</sub> présente à 78.1 % du temps par rapport au groupement Zr(1)-OH sur le zirconium 1.

Les complexités disparaissent lors des dynamiques moléculaires à 500 K, 600 K et 700 K. Cela s'explique en raison de plus d'énergie thermique pour faire varier les longueurs des liaisons faibles et fortes ou les rompre. Moins de couches d'hydratations sont aussi présentes puisque les molécules s'ordonnent moins en raison de la rupture plus fréquente de ces liaisons. L'absence d'autres couches d'hydratation que la première dans les simulations initialement simulée à 600 K et 700 K explique leur reconfiguration plus difficile et plus lente qu'à 500 K lors du passage à 323 K.

Les complexités observées sur la première couche d'hydratation sont en partie due à la différence de hauteur des atomes de zirconium auquel l'oxygène du groupement monoponté est lié. Elles sont aussi expliquées par les différences de distance Zr-O et de proportion de chaque groupement monoponté OH et OH<sub>2</sub>.

### 5.3. Évolution de la configuration surfacique d'hydratation

La Figure 4.21 montre l'évolution de la configuration d'hydratation avec la dynamique moléculaire DM\_500K\_323K. La Figure 4.21 (a) montre la structure optimisée pour un recouvrement surfacique  $\theta = 0.75$  sur une surface  $2 \vec{v}_1 \times 2 \vec{v}_2$  (déjà montré sur la surface  $\vec{v}_1 \times \vec{v}_2$  à la Figure 4.8). La Figure 4.21 (b) montre la structure d'équilibre (qui a été optimisée géométriquement) simulée dans la partie à 323 K de la DM\_500K\_323K. La configuration initiale utilisée pour cette dynamique moléculaire est celle de la Figure 4.21 (a). La périodicité selon  $\vec{v}_1$  et  $\vec{v}_2$  est rompue. Les liaisons hydrogènes entre la première et la deuxième couche d'hydratation ne respectent pas une périodicité selon  $\vec{v}_1$  ou  $\vec{v}_2$ . Ces changements de configuration des liaisons hydrogènes impliquent ensuite des échanges de protons différents suivant les 4 motifs  $\vec{v}_1 \times \vec{v}_2$  incluses dans la surface d'étude  $2 \vec{v}_1 \times 2 \vec{v}_2$ .

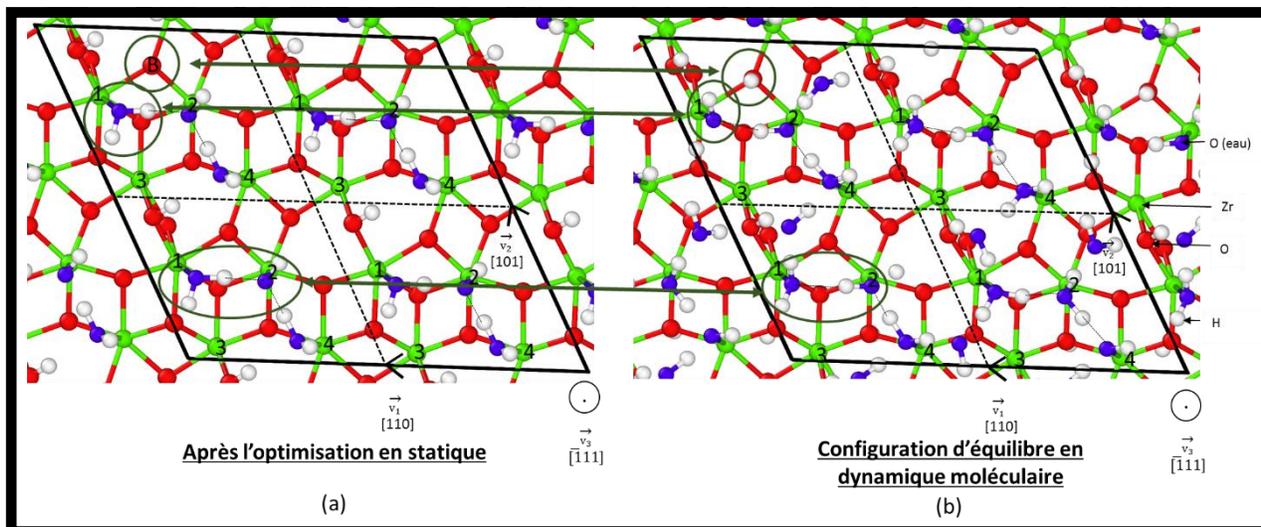


Figure 4.21 : Évolution de la configuration d'hydratation suite à la dynamique moléculaire. (a) Configuration d'hydratation optimisée en statique (Figure 4.8) (b) Configuration d'équilibre au cours de la dynamique moléculaire DM\_500K\_323K après optimisation de géométrie. Les rond ou ovals en vert foncé mettent en évidence certaines différences comme la protonation d'un oxygène B tripointé. La numérotation des zirconiums de 1 à 4 est celle établie au Chapitre 2 (partie 3.3).

Ces échanges de proton ont déjà été mis en évidence expérimentalement comme le montre la Figure 4.22(b) (Ignatchenko *et al.*, 2006). L'ensemble du processus de protonation-déprotonation en surface montré sur la Figure 4.22(a) s'effectuerait en 120 fs d'après la littérature (Sato *et al.*, 2015). Nous avons bien observé des échanges d'hydrogène dans la partie à 323 K de la DM\_500K\_323K mais nous n'avons pas observé autant de mouvement en 120 fs. Les mouvements seraient peut être légèrement moins rapide.

Les liaisons hydrogènes et les échanges d'hydrogènes créent une rupture de la périodicité selon  $\vec{v}_1$  et  $\vec{v}_2$  comme attendu d'après les résultats de la littérature.

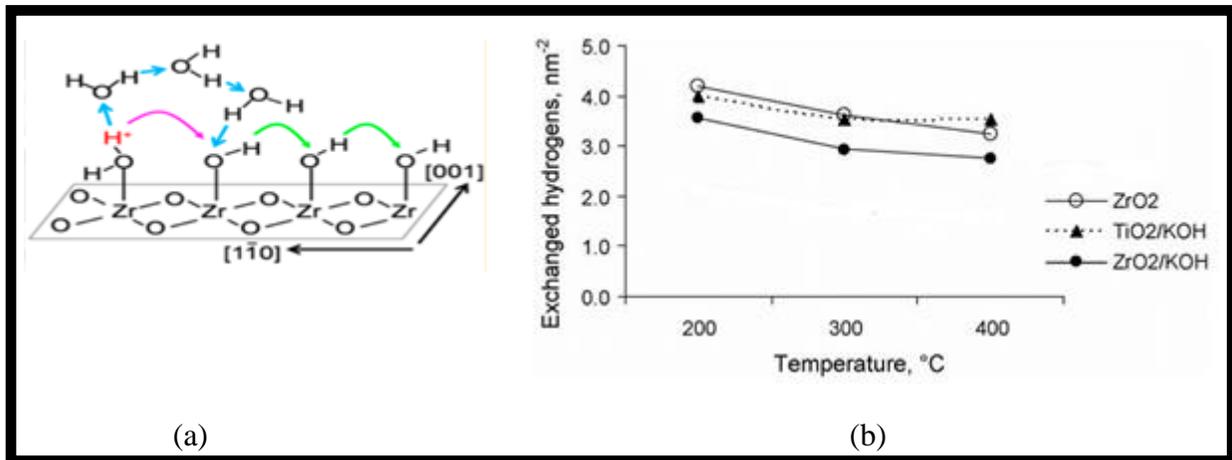


Figure 4.22 : (a) Mouvements constants des hydrogènes au-dessus de la surface de zircon (Sato *et al.*, 2015). (b) Nombre d'hydrogène échangé par nm<sup>2</sup> en fonction de la température sur la surface de ZrO<sub>2</sub>-m après des pulses d'eau deutérée sur une zirconite initialement hydratée avec de l'eau « normale » (mesure par GC/MS, (Ignatchenko *et al.*, 2006))

Une analyse plus fine est ensuite menée pour déterminer les potentielles variations dans les caractéristiques générales de l'hydratation. Les oxygènes de l'eau se lient uniquement aux atomes de zirconium 1, 2 et 4 (numérotation rappelée sur la Figure 4.21) lors de la dynamique moléculaire comme montré dans le Tableau 4.7. Le zirconium 3 n'effectue donc aucune liaison forte avec les oxygènes de l'eau comme pour les configurations proposées par optimisation de géométrie (Figure 4.8). Les liaisons fortes avec les zircons 1, 2 et 4 sont rompues de temps en temps car la proportion de zirconium occupé sur la Figure 4.23 est quelque fois inférieure à 0.75. Il s'agirait uniquement du zirconium 1 d'après le Tableau 4.7 car les oxygènes y sont moins présents en moyenne, 33.0 %, et que les proportions d'oxygènes sur les zircons 2 et 4 sont égales, 33.5 %. Les analyses des résultats de la dynamique moléculaire confirment que la liaison forte Zr-O des groupements monopontés ne disparaît que pour le zirconium 1. L'oxygène associé au zirconium 1 dans la liaison forte reste au-dessus du zirconium 1 pendant toute la partie à 323 K de la dynamique moléculaire DM\_500K\_323K. Sa distance avec le zirconium 1 dépasse cependant quelquefois le seuil critique fixé à 2.45 Å qui permet de considérer la liaison comme forte. L'interaction est cependant toujours présente puisque la liaison forte se reforme entre ces deux atomes après une optimisation de géométrie. Ainsi, les oxygènes monopontés de l'eau sont toujours restés liés de façon forte ou moins forte au même zirconium pendant la partie à 323 K de la dynamique moléculaire DM\_500K\_323K. Le changement de molécule d'eau impliqué dans un groupement monoponté avec un zirconium existe à des températures plus élevées de 200 °C (Ignatchenko *et al.*, 2006). Ces échanges ne sont cependant pas sur des échelles de temps de la création de liaison pour le carbone à 50 °C. Le carbone à l'interface zirconite/eau interagit donc selon deux cas de figure avec les atomes de son environnement : soit lors d'une configuration pendant l'échange d'oxygène des groupements monopontés avec l'eau, soit lors d'une configuration sans échange. Les

interactions entre les atomes de zirconium et les atomes d'oxygène n'ont pas été modifiées à la surface lors de la dynamique moléculaire.

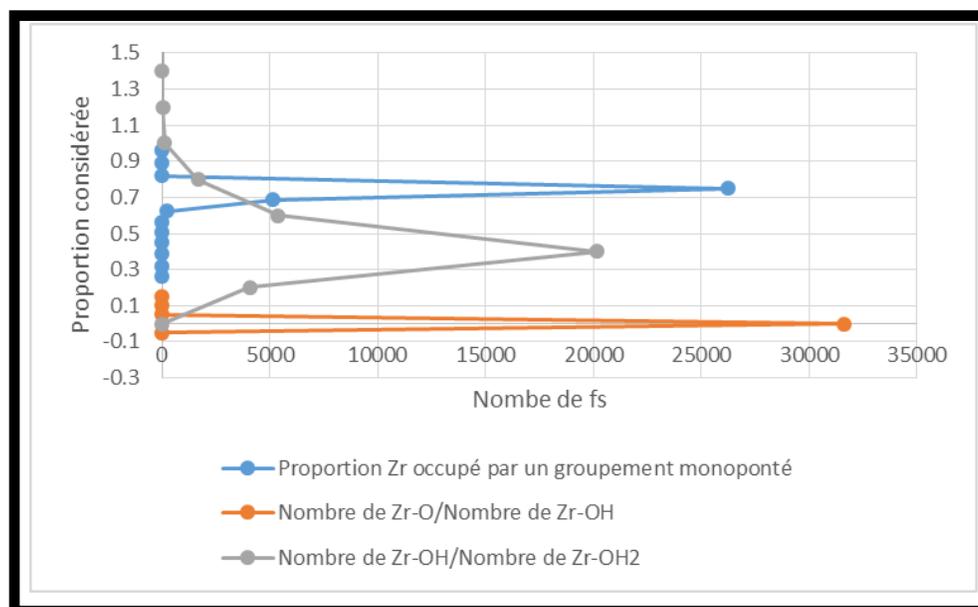


Figure 4.23 : Graphique du temps (en fs) dans chaque proportion considérée lors de la partie à 323 K de la dynamique moléculaire DM\_500K\_323K. Proportion issue du nombre de zirconium ayant un groupement monoponté par rapport au nombre de zirconium de la surface (points bleus). Proportion de groupement(s) monoponté(s) Zr-O non protoné(s) par rapport aux groupements monopontés Zr-OH simplement protonés (points oranges). Proportion de groupements monopontés Zr-OH simplement protonés par rapport aux groupements monopontés Zr-OH<sub>2</sub><sup>+</sup> doublement protonés (points gris).

Les positions des atomes d'hydrogène ont évolué mais ils se lient selon les mêmes proportions aux atomes d'oxygène des groupements monopontés Zr-OH et Zr-OH<sub>2</sub><sup>+</sup>. Aucun groupement monoponté non protoné Zr-O se forme lors de la dynamique moléculaire comme montré sur la Figure 4.23 (points orange). Le nombre de groupements monopontés Zr-OH par rapport au nombre de groupements monopontés Zr-OH<sub>2</sub><sup>+</sup> varie entre 0.1 et 1.2 et est en moyenne égale à 53.2 %. Comme en statique, il y a donc en moyenne deux groupements monopontés doublement protoné (Zr-OH<sub>2</sub><sup>+</sup>) pour un groupement monoponté simplement protoné (Zr-OH) lors de la partie à 323 K de la DM\_500K\_323K. Ce résultat est bon accord avec les résultats expérimentaux. La spectroscopie infrarouge montre en effet que le nombre de groupements monopontés, bipontés et tripontés reste identique (Cerrato *et al.*, 1997).

Les interactions Zr-O sont respectées pendant la partie à 323 K de la dynamique moléculaire DM\_500K\_323K ainsi que les proportions entre les groupements O<sup>-</sup>, OH et OH<sub>2</sub><sup>+</sup>.

Nous nous sommes ensuite intéressé au nombre d'atomes d'hydrogène présent en surface durant la dynamique moléculaire. Celui-ci pourrait en effet varier compte tenu du mouvement des hydrogènes entre les couches d'hydratation. La Figure 4.24(a) montrent que leur nombre varie entre 19 et 27. La valeur moyenne est de 23.5 et l'écart type est de 1.0. Ce nombre moyen n'est donc pas significativement différent des 24 protons de la configuration optimisée en statique. La configuration à 24 protons de la surface est par ailleurs celle la plus représentée mais aussi celle qui reste le plus longtemps sans réaliser d'échange de proton comme montré sur la Figure 4.24(b). Le triponté B en haut à gauche sur la Figure 4.21(b) entouré par un cercle vert foncé est protoné. Korhonen *et al.* avait déjà calculé la protonation d'un oxygène triponté (le G) lors de leur optimisation de configuration d'hydratation comme montré sur la Figure 4.5. Les hydrogènes de la surface sont ainsi présents à 5.9 % du temps en moyenne sur les tripontés. Les atomes d'hydrogènes liés fortement aux bipontés gardent toujours cette interaction pendant toute la durée de la dynamique moléculaire. Ils gardent ainsi la position déterminée lors de l'optimisation statique. Les caractéristiques générales de protonation de la surface n'ont donc pas varié fortement par rapport à la configuration statique lors de la dynamique moléculaire avec le solvant.

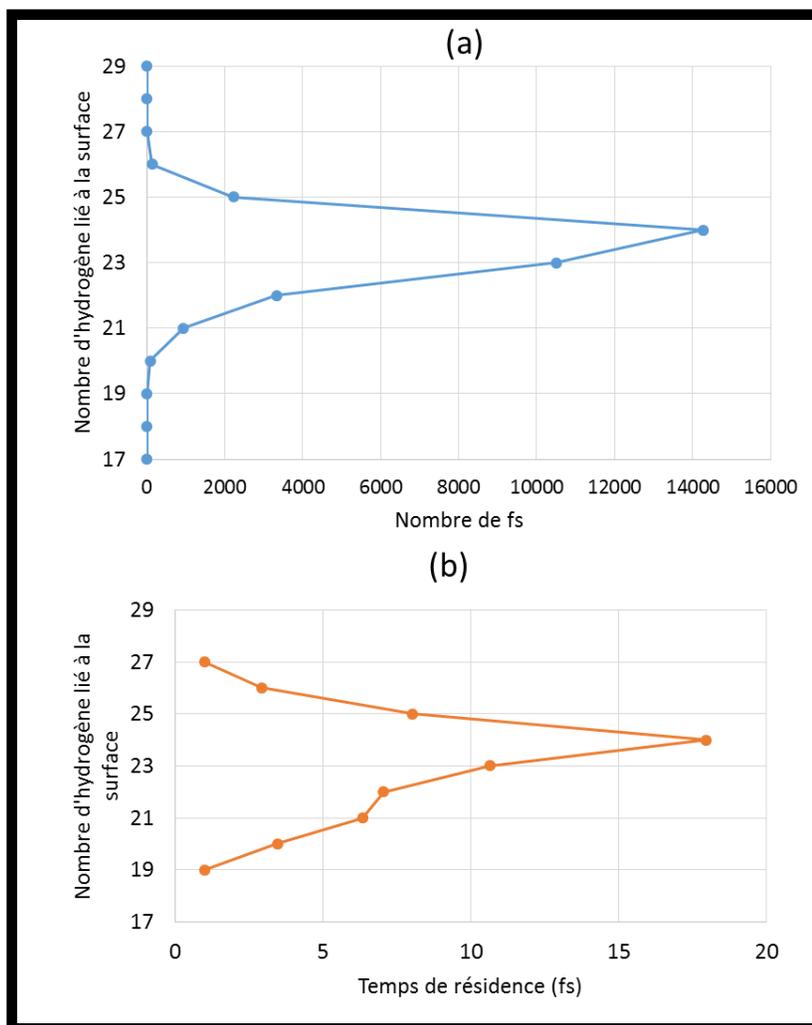


Figure 4.24 : (a) Graphique du temps (en fs) passé dans des configurations à un nombre  $k$  d'atomes d'hydrogène sur la surface. (b) Temps de résidence moyen lorsque la surface à  $k$  atomes d'hydrogène.  $k$  varie entre 19 et 27. Les moyennes sont réalisées au cours de la partie à 323 K de la dynamique moléculaire DM\_500K\_323K.

Le nombre d'hydrogène sur la surface change significativement au cours de la partie à 323 K de la dynamique moléculaire DM\_500K\_323K. Il reste en moyenne non significativement différent de 24 (nombre d'hydrogène présent lors de l'optimisation en statique). Nous observons aussi la protonation d'un atome d'oxygène triponté comme l'avait calculé Korhonen *et al.*

Les caractéristiques générales de la configuration d'hydratation de la supercellule ZE\_32.76 ont été identiques pour les autres dynamiques moléculaires simulées avec les supercellules ZE\_31.76 et ZE\_30.86. L'absence du parfait respect de la répartition moyenne en oxygène suivant la hauteur dans les supercellules ZE\_30.86 et ZE\_31.76 n'impacte pas les caractéristiques générales de l'hydratation de la surface.

Pour conclure, la configuration d'hydratation optimisée en statique (Figure 4.8) n'est plus respectée lors de la dynamique moléculaire à 323 K mais les caractéristiques générales le sont toujours. La surface hydratée avec une seule monocouche d'eau peut ainsi être utilisée pour les mécanismes de formation des molécules carbonées.

## 6. Effets du pH

### 6.1. Données de la littérature

Le point de charge nulle de la zircone monoclinique est de 5.5 (Muhammad *et al.*, 2012). Il correspond au pH de la solution aqueuse pour lequel la zircone a un potentiel électrique neutre. Les pKa des couples  $\text{Zr-OH}_2^+/\text{Zr-OH}$  ( $\text{pKa}_1$ ) et  $\text{Zr-OH}/\text{Zr-O}^-$  ( $\text{pKa}_0$ ) ne sont cependant pas donnés dans la littérature d'après nos connaissances. La chimie exacte de la surface ne peut donc pas être déduite. Sato *et al.* (Sato *et al.*, 2015) présentent dans ses travaux des courbes de pKa (Figure 4.25) mais la méthode de détermination de ces courbes n'est pas clairement définie. Ces résultats indiquent par contre que la forme  $\text{Zr-OH}_2^+$  n'existerait pas à pH basique. Ce résultat peut être confirmé en appliquant le modèle MUSIC (Hiemstra *et al.*, 1996) basé sur la covalence des atomes d'oxygène.

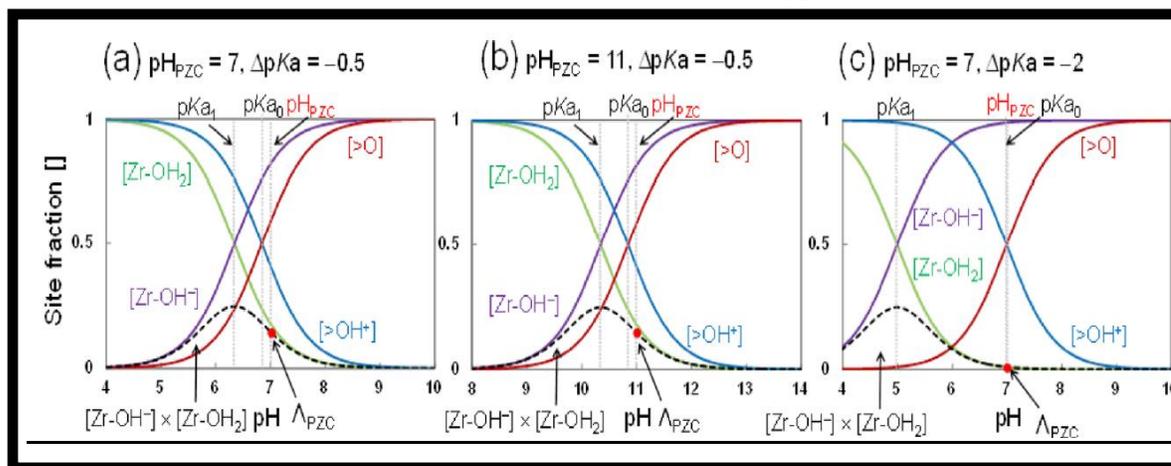


Figure 4.25 Effet du point de charge nulle et du  $\Delta\text{pKa}$  sur le type de groupements hydroxyles présent (Sato *et al.*, 2015). PZC et  $\Delta\text{pKa}$  correspondent respectivement au point de charge nulle et à la différence de pKa entre les couples  $\text{Zr-OH}_2^+/\text{Zr-OH}$  ( $\text{pKa}_1$ ) d'un oxygène monoponté et  $\text{Zr-OH}/\text{Zr-O}^-$  ( $\text{pKa}_0$ ) d'un oxygène biponté. En (a), (b) et (c), Sato *et al.* suggèrent d'autres valeurs de PZC, de  $\text{pKa}_0$  et de  $\text{pKa}_1$  puisqu'ils ne les connaissent pas.

## 6.2. Modèle MUSIC : détermination des pKa

Connaître les pKa des couples acido-basiques à la surface permet de déterminer si les conditions basiques de l'eau entrant en contact avec les CSD-C sont respectées avec la configuration d'hydratation représentée sur la Figure 4.8. Le modèle MUSIC de Hiemstra présenté dans le Chapitre 2 (partie 7) est fiable dans de nombreux cas (Hiemstra *et al.*, 1996; Hiemstra & Van Riemsdijk, 1996). Les résultats calculés avec ce modèle MUSIC sont présentés Figure 4.26, Tableau 4.8 et Tableau 4.9.

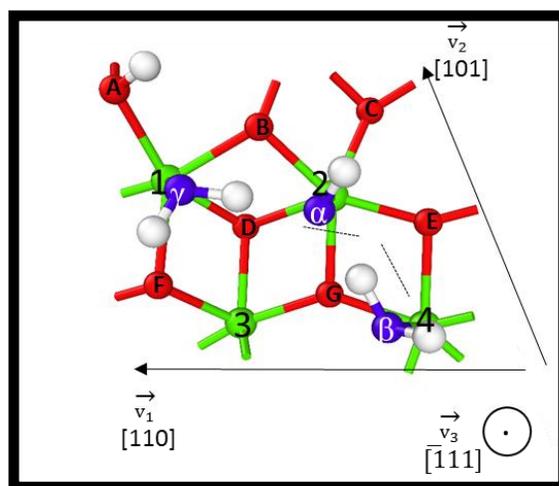


Figure 4.26 : Numérotation des oxygènes des groupements monopontés  $Zr(k)-(OH_{(l)})^{(m)}$  où  $l$  vaut 0, 1 ou 2 et  $m$  vaut respectivement  $-1$ , 0 et  $+1$  associé au zirconium  $k$  pour identifier les pKa dans les Tableau 4.8 et Tableau 4.9.

Les résultats des pKa sont cohérents avec les résultats de la dynamique moléculaire. L'oxygène triponté B qui est le plus protoné lors de la partie à 323 K de la DM\_500K\_323K présente le plus haut pKa, i.e.  $-4.70$ . La configuration d'équilibre optimisée géométriquement de cette dynamique moléculaire présentée sur la Figure 4.21 montre d'ailleurs cette protonation. Le groupement monoponté  $\gamma$  associé au zirconium 1 est le moins souvent sous forme monoponté d'après le Tableau 4.7. Ceci est aussi cohérent avec ces résultats puisqu'il a le pKa  $Zr-OH_2^+/Zr-OH$  le plus élevé avec une valeur de  $-4.75$ . La proportion en groupement monoponté doublement protoné  $Zr(2)-OH_2^+$  est aussi la moins élevée pour le zirconium 2 qui présente le pKa  $Zr-OH_2^+/Zr-OH$  le plus bas. Ces résultats de pKa sont aussi cohérents avec les optimisations en statique (Figure 4.8) où le zirconium 2 est le seul à être lié à un groupement monoponté  $Zr-OH$ . Enfin, ils sont cohérents avec les résultats expérimentaux qui donnent un pZC de la zircone à 5.5 (Muhammad *et al.*, 2012). A pH basique les oxygènes des groupements monopontés  $Zr-(OH_{(l)})^{(m)}$  devraient être totalement déprotonés ( $l=0$ ,  $m=-1$ ). Nous remarquons en outre que le résultat de Korhonen *et al.* où l'oxygène triponté G est protoné n'est pas en accord avec le pKa calculé par ce modèle MUSIC de  $-15.82$ .

Oxygène	pKa
A (biponté)	-5.43
B (triponté)	-4.70
C (quadriponté)	-5.00
D (quadriponté)	-7.10
E (triponté)	-15.84
F (triponté)	-7.10
G (triponté)	-15.82

Tableau 4.8 : pKa des couples  $(Zr)_iOH/(Zr)_iO$  avec  $i$  compris entre 2 et 4 (biponté, triponté, quadriponté)

Oxygène	pKa des couples	
	Zr-OH/ Zr-O <sup>-</sup>	Zr-OH <sub>2</sub> <sup>+</sup> / Zr-OH
α (Zr 2)	4.58	-7.30
β (Zr 4)	5.03	-6.85
γ (Zr 1)	7.13	-4.75

Tableau 4.9 : pKa des couples Zr-OH/ Zr-O<sup>-</sup> et Zr-OH<sub>2</sub><sup>+</sup>/ Zr-OH

Toutes nos simulations en optimisation de géométrie et en dynamique moléculaires sont cohérentes avec les pKa calculés avec le modèle MUSIC. A pH basique, tous les oxygènes de la surface devraient être totalement déprotonés.

La surface est donc chargée négativement avec un pH basique. Nous avons tenté d'enlever des hydrogènes de la surface et du solvant mais cela conduisait toujours au bout d'un certain temps à la formation d'une liaison chimique O-O. Enlever des hydrogènes revient en effet à former des radicalaires HO· qui peuvent former des liaisons covalentes O-O entre les molécules d'eau. Nous avons donc décidé de ne prendre en compte que localement le pH pour la spéciation dans le prochain chapitre. Nous ajouterons des groupements HO· dans l'environnement du carbone dans la supercellule ZV5 présentant la monocouche d'hydratation ( $\theta = 0.75$ ). Cela permettra de capter les hydrogènes pour que le carbone puisse réagir avec des groupements monopontés déprotonés Zr-O.

Nous prendrons en compte localement le pH pour l'étude de la formation de molécules carbonées grâce à l'ajout de groupement HO·.

## Conclusion

L'hydratation de la surface ( $\bar{1}11$ ) de  $ZrO_{2-m}$  a été étudiée en statique et en dynamique moléculaire à 323 K et a été comparée aux études existantes de la littérature. Les résultats diffèrent par rapport à ceux de la littérature qui présente eux-mêmes des différences entre eux. Les positions des atomes d'oxygène sont respectées (en gardant des positions proches du zirconium avec lequel ils sont liés fortement) mais les positions des hydrogènes varient plus. Quelques essais ont été réalisés sur les paramètres utilisés, comme avec la fonctionnelle PBE, mais les configurations de la littérature n'ont pas pu être reproduites. La configuration la plus stable de la monocouche d'eau sur la surface optimisée en statique a aussi été testée en dynamique moléculaire *ab initio*. La configuration est stable et nous n'avons observé que quelques échanges d'hydrogènes entre les atomes réalisant déjà des liaisons hydrogènes. Le doublement des vecteurs de base  $\vec{v}_1$  et  $\vec{v}_2$  de la surface augmente le degré de liberté des molécules d'eau mais ne permet pas l'adsorption d'une molécule d'eau supplémentaire sur les atomes de zirconium. Nous avons d'abord représenté le solvant seul pendant une dynamique moléculaire d'au moins 50 ps avant de caractériser l'interface zircone/eau avec le solvant. Les fonctions d'autocorrélation et la répartition moyenne en oxygène en fonction de la hauteur de la supercellule ont été vérifiés constants. Le réarrangement de l'eau en couche d'hydratation a été caractérisé ainsi que les complexités visibles sur la première couche d'hydratation. In fine, les caractéristiques générales de la configuration d'hydratation calculées en statique sont maintenues même si les positions des atomes d'hydrogènes ont évoluées. Le pH représenté est par contre acide. Des groupements HO· seront donc rajoutés localement au niveau du carbone pour prendre en compte le pH basique lors de la formation des molécules carbonées.

## Références

- Agron, P. A., Fuller, E. L. & Holmes, H. F. (1975). *J. Colloid Interface Sci.* **52**, 553–561.
- Bensitel, M., Movarek, V., Lamotte, J., Saur, O. & Lavalley, J.-C. (1987). *Spectrochim. Acta.* **43A**, 1487–1491.
- Castro, R. H. R. & Quach, D. V. (2012). *J. Phys. Chem. C.* **116**, 24726–24733.
- Cerrato, G., Bordiga, S., Barbera, S. & Morterra, C. (1997). *Appl. Surf. Sci.* **115**, 53–65.
- Contescu, C., Contescu, A. & Schwarz, J. A. (1994). *J. Phys. Chem.* **98**, 4327–4335.
- Fierro, J. L. G. (2006). *Metal Oxides Chemistry and Applications.*
- Gillan, M. J., Alfè, D. & Michaelides, A. (2016). *J. Chem. Phys.* **144**, 130901.
- Hiemstra, T. & Van Riemsdijk, W. H. (1996). *J. Colloid Interface Sci.* **179**, 488–508.
- Hiemstra, T., Venema, P. & Riemsdijk, W. H. V. (1996). *J. Colloid Interface Sci.* **184**, 680–692.
- Ignatchenko, A., Nealon, D. G., Dushane, R. & Humphries, K. (2006). *J. Mol. Catal. Chem.* **256**, 57–74.
- Korhonen, S. T., Calatayud, M., Outi, A. & Kraus, I. J. (2008). *J Phys Chem C.* **112**, 6469.
- Kytökivi, A., Lakomaa, E.-L., Root, A., Österholm, H., Jacobs, J.-P. & Brongersma, H. H. (1997). *Langmuir.* **13**, 2717–2725.
- Morterra, C., Orio, L. & Emanuel, C. (1990). *J Chem Soc Faraday Trans.* **86**, 3003–3013.
- Muhammad, S., Hussain, S. T., Waseem, M., Naeem, A., Hussain, J. & Jan, M. T. (2012). *IJST Iran. J. Sci. Technol.* **A4**, 481–486.
- Piskorz, W., Gryboś, J., Zasada, F., Cristol, S., Paul, J.-F., Adamski, A. & Sojka, Z. (2011). *J. Phys. Chem. C.* **115**, 24274–24286.
- Radha, A. V., Bomati-Miguel, O., Ushakov, S. V., Navrotsky, A. & Tartaj, P. (2009). *J. Am. Ceram. Soc.* **92**, 133–140.

Raz, S., Sasaki, K., Maier, J. & Riess, I. (2001). *Solid State Ion.* **143**, 24.

Sato, R., Ohkuma, S., Shibuta, Y., Shimojo, F. & Yamaguchi, S. (2015). *J. Phys. Chem. C.* **119**, 28925–28933.

Sebbari, K. (2011). Modélisation de l'adsorption de l'ion uranyle aux interfaces eau/TiO<sub>2</sub> et eau/NiO par dynamique moléculaire Born-Oppenheimer. PhD. Paris Sud.

Sebbari, K., Roques, J., Simoni, E., Domain, C., Perron, H. & Catalette, H. (2012). *Surf. Sci.* **606**, 1135–1141.

Syzgantseva, O., Calatayud, M. & Minot, C. (2010). *J. Phys. Chem. C.* **114**, 11918–11923.

Ushakov, S. V. & Navrotsky, A. (2005). *Appl. Phys. Lett.* **87**, 164103.

Yoshimura, M., Noma, T., Kawabata, K. & Somiya, S. (1987). *J. Mater. Sci.* **6**, 465–467.

Zasada, F., Piskorz, W., Stelmachowski, P., Kotarba, A., Paul, J.-F., Płociński, T., Kurzydłowski, K. J. & Sojka, Z. (2011). *J. Phys. Chem. C.* **115**, 6423–6432.

## Chapitre 5 : Spéciation et désorption du carbone 14

## Table des matières

<b>CHAPITRE 5 : SPECIATION ET DESORPTION DU CARBONE 14</b> .....	<b>149</b>
<b>INTRODUCTION</b> .....	<b>151</b>
<b>1. MIGRATION DU CARBONE DE LA SUBSURFACE VERS LA SURFACE HYDRATEE</b> .....	<b>151</b>
1.1. STABILITE DU CARBONE EN SUBSURFACE ET EN SURFACE HYDRATEE .....	151
1.2. MIGRATION SUBSURFACE-SURFACE HYDRATEE .....	156
1.2.1. <i>Énergies d'interaction</i> .....	156
1.2.2. <i>Énergies de migration</i> .....	158
<b>2. PRISE EN COMPTE DES CONDITIONS DE PH EN SURFACE</b> .....	<b>161</b>
<b>3. FORMATION ET LIBERATION DE CO, CO<sub>2</sub> ET CH<sub>4</sub></b> .....	<b>166</b>
3.1. MOLECULES DE LA LITTERATURE ET CALCUL DE LEURS ENERGIES D'ADSORPTION .....	166
3.1.1. <i>Identification des structures potentielles du carbone</i> .....	166
3.1.2. <i>Calculs sur les structures identifiées dans la littérature</i> .....	167
3.2. ETUDE DE LA FORMATION ET DE LA DESORPTION DE CO .....	169
3.2.1. <i>Analyses de la littérature</i> .....	169
3.2.2. <i>Énergies d'activation nécessaires à la formation et à la libération de CO</i> .....	171
3.3. ETUDE DE LA FORMATION ET DE LA DESORPTION EN CO <sub>2</sub> .....	175
3.3.1. <i>Analyse de la littérature</i> .....	175
3.3.2. <i>Énergies d'activations nécessaires à la libération et à la formation de CO</i> .....	177
3.4. ETUDE DE LA FORMATION ET DE LA LIBERATION DE CH <sub>4</sub> .....	179
3.4.1. <i>Analyse de la littérature</i> .....	179
3.3.2. <i>Analyse des énergies d'activation nécessaires à la libération de CH<sub>4</sub></i> .....	180
<b>4. PIEGEAGE DU CARBONE SUR LA SURFACE</b> .....	<b>182</b>
<b>CONCLUSION</b> .....	<b>185</b>
<b>REFERENCES</b> .....	<b>186</b>

## Introduction

Nous nous intéressons dans cette partie aux complexes de surface que le carbone peut former à partir de sa localisation initiale en première intercouche  $-0.5$  de subsurface. L'évolution de ces complexes de surface est aussi analysée pour déterminer l'éventuel piégeage du carbone sur la surface ou sa désorption. Nous analyserons dans un premier temps la migration du carbone de la première intercouche  $-0.5$  de subsurface à la surface. La prise en compte locale du pH en surface sera ensuite réalisée. Une analyse des énergies d'activation pour former et libérer les molécules CO, CO<sub>2</sub> et CH<sub>4</sub> permettra aussi de déterminer les évolutions les plus probables des complexes du carbone. Nous discuterons enfin le cas de son piégeage sur la surface.

## 1. Migration du carbone de la subsurface vers la surface hydratée

### 1.1. Stabilité du carbone en subsurface et en surface hydratée

La migration subsurface-surface hydratée est étudiée sur la supercellule nommée ZV5\_hydr (« Zircon Vide » avec 5 couches de zircon et hydratée par une monocouche d'eau). Elle contient une monocouche d'eau configurée pour présenter un maximum de stabilité d'après nos résultats présentés au chapitre 4 (partie 2.4). La supercellule ZV5\_hydr de dimension  $14.89 \text{ \AA} (2 \vec{v}_1) \times 13.59 \text{ \AA} (2 \vec{v}_2) \times 26.04 \text{ \AA} (\text{selon } \vec{v}_3)$  est représentée sur la Figure 5.1. La première couche d'hydratation la plus stable calculée sans le solvant possède les mêmes caractéristiques générales que celles simulées avec le solvant comme montré dans le chapitre 4 (partie 5.5). L'hydratation avec uniquement la première couche d'hydratation peut être utilisée car le carbone ne devrait pas avoir d'interaction directe avec la deuxième couche d'hydratation lors de la migration subsurface-surface hydratée. Les paramètres de calcul sont pour rappel : Maillage en points K de  $3 \times 3 \times 3$ , énergie de coupure de 300 eV et pseudopotentiels Zr\_nosc, O\_s, H et C\_s.

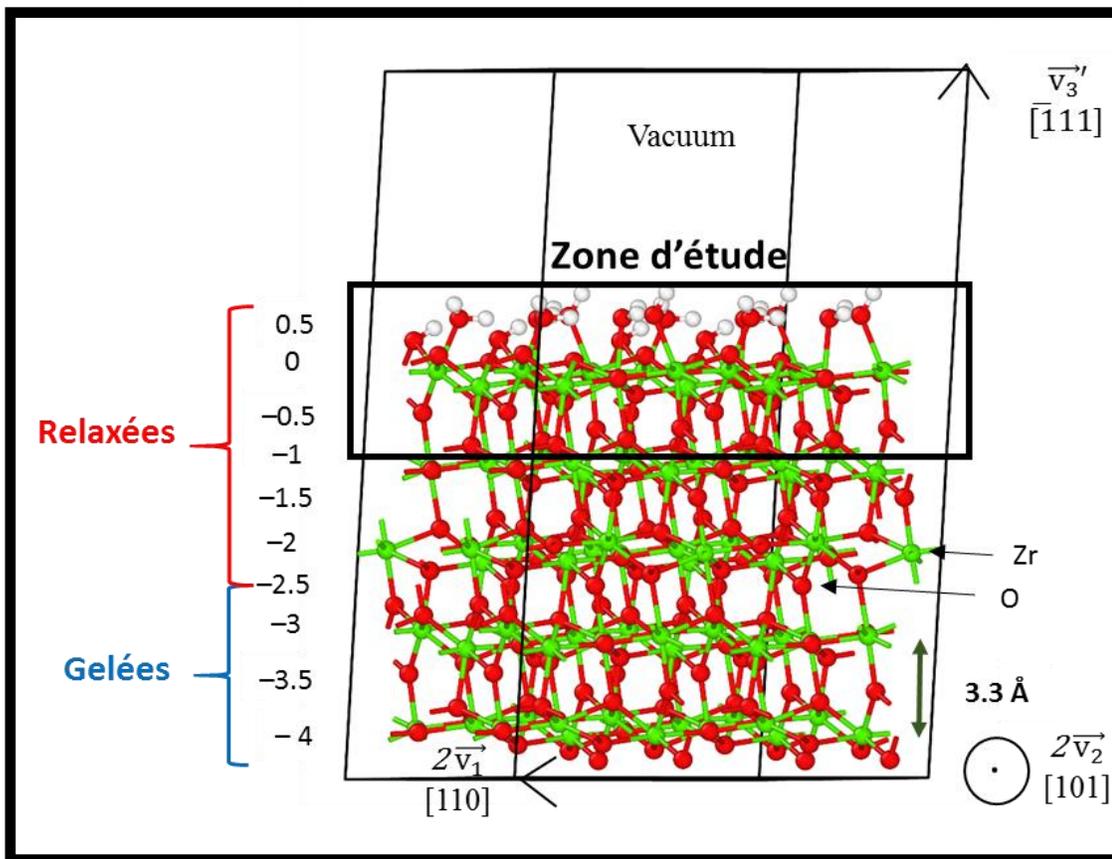


Figure 5.1 : Représentation de la supercellule ZV5\_hydr utilisée pour l'étude de la migration subsurface-surface hydratée du carbone. La longueur de  $\vec{v}_3$  est égale à 26.04 Å. La supercellule ZV5\_hydr contient 276 atomes. La zone d'étude contenant la première intercouche  $-0.5$  de subsurface et la surface est représentée.

L'objectif n'est pas de réaliser une étude exhaustive avec l'ensemble des sauts du carbone existants de la subsurface à la surface. Le but est plutôt de calculer un ordre de grandeur de leurs énergies d'activation afin d'en déterminer leurs probabilités à 50 °C. 1970 positions initiales situées en subsurface et en surface ont été optimisées géométriquement. Elles sont distantes de 0.30 Å selon  $\vec{v}_1$  et  $\vec{v}_2$  et de 0.55 Å selon  $\vec{v}_3$ . Elles respectent des distances minimales de 1.85, 1.20 et 0.90 Å respectivement avec les atomes de zirconium, d'oxygène et d'hydrogène. Les sites ont été discriminés en fonction de leurs énergies et de leurs distances avec les atomes proches voisins. Deux positions sont considérées identiques si elles ont les mêmes voisins à des distances proches de 0.05 Å et des énergies proches de 0.10 eV. Les énergies d'interactions relatives des 69 sites caractérisés sont représentées sur la Figure 5.2. L'énergie d'interaction relative est calculée par rapport au site le plus stable de subsurface (Figure 5.2) et se calcule grâce à la formule de l'Équation 5.1 :

$$\Delta E_{\text{insertion\_par\_rapport\_au\_plus\_stable\_de\_subsurface}}(i) = E_i(i) - E_i(\text{site\_le\_plus\_stable\_de\_subsurface}) \quad (5.1)$$

où  $E_i(i)$  est l'énergie d'interaction du  $i^{\text{ème}}$  site calculée selon la formule définie dans le chapitre 2

(Équation 2.26).  $E_i$  (site\_le\_plus\_stable\_de\_subsurface) est l'énergie d'interaction du site le plus stable de subsurface (représenté sur la Figure 5.2) calculée selon la formule définie dans le chapitre 2 (Équation 2.26).

Les analyses montrent que les sites de subsurface les plus stables sont ceux liés aux atomes d'oxygène tripontés milieu E et G (cf chapitre 3, paragraphe 3.5). Les atomes d'oxygène tripontés milieu ont pour rappel la caractéristique d'être les seuls à relaxer vers le vide au cours d'une optimisation de géométrie avec des positions initiales dans la configuration du volume.

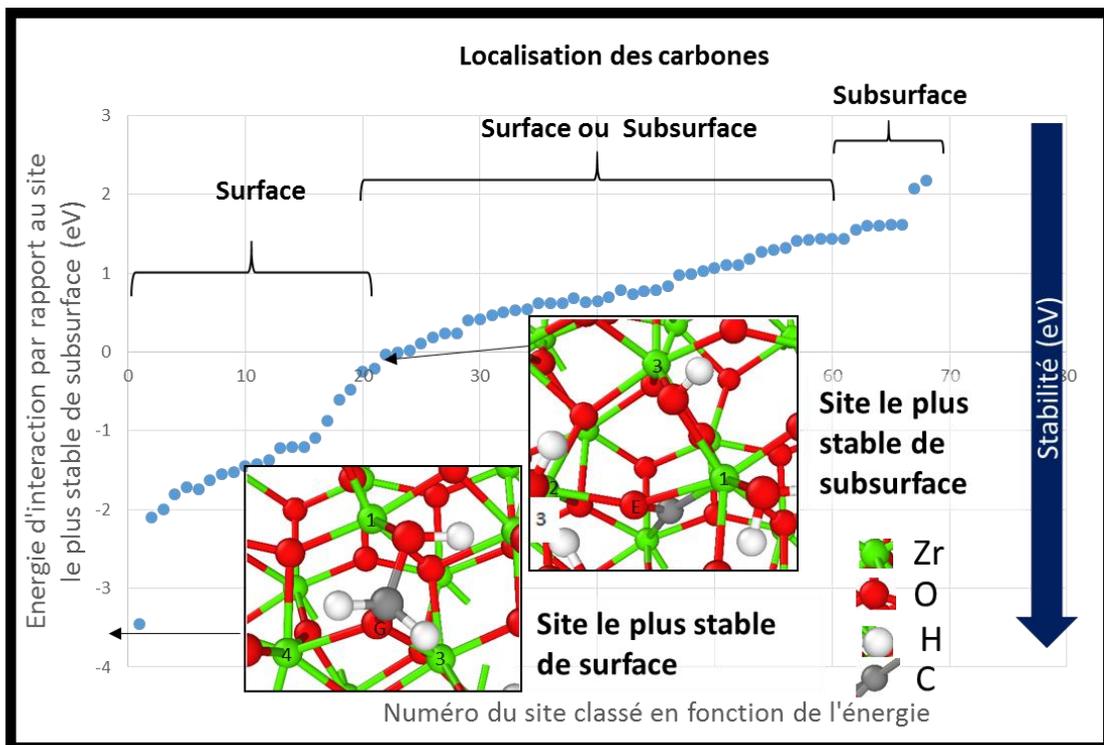


Figure 5.2 : Énergies d'interactions respectives des sites calculés sur la surface hydratée avec une monocouche d'eau (26.04 Å selon  $\vec{v}_3$ ). Les énergies d'interactions sont relatives car elles sont soustraites à l'énergie d'interaction du site le plus stable calculé en subsurface (n°23). Ce site est représenté ainsi que le plus stable de surface.

La Figure 5.2 montre que le carbone est plus stable en surface qu'en subsurface comme en absence d'hydratation (cf. chapitre 3, partie 2). Les 22 sites les plus stables sont ainsi en surface et les 8 les moins stables sont en subsurface. Les sites de surface et de subsurface sont respectivement définis comme étant au-dessus et en-dessous du plan des atomes de zirconium. Les sites sont en moyenne plus stables lorsqu'ils maximisent leur nombre de liaison forte comme le montre la Figure 5.3. Les écarts types se recouvrent cependant sauf entre une et quatre liaisons. Ils sont aussi plus stables quand la configuration optimale est respectée comme le montre le graphique en Annexe 6.1 où les écarts types ne se recouvrent pas. La configuration optimale est tétraédrique, plan et linéaire lorsque le carbone

effectue quatre, trois et deux liaisons fortes. Le critère de respect de la configuration optimale est uniquement visuel. La stabilité du carbone serait mieux expliquée par le respect de la configuration optimale que par le nombre de liaison réalisé.

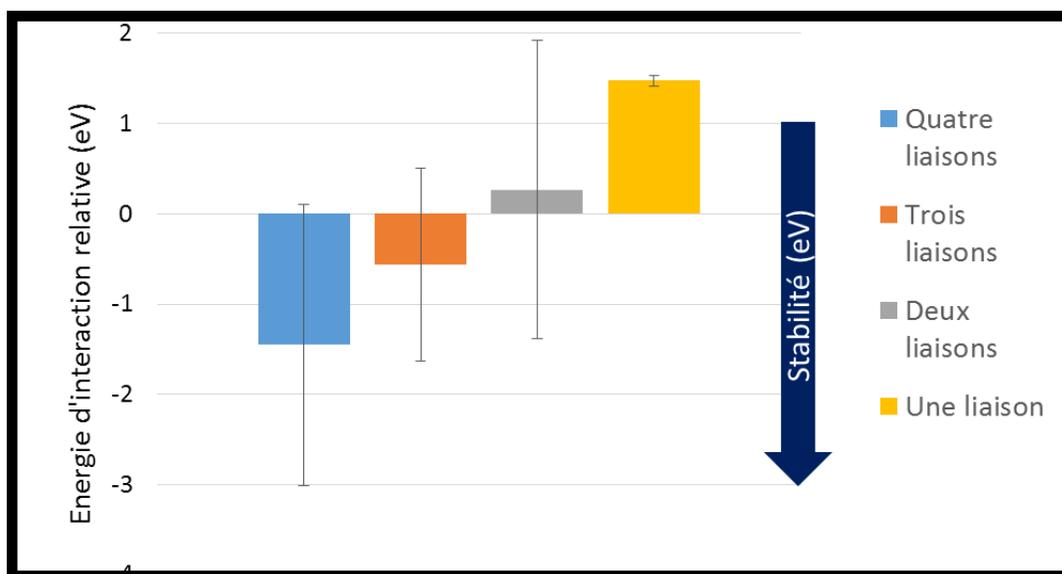


Figure 5.3 : Classement des énergies des sites en fonction du nombre de liaison forte. Les barres d'erreurs représentent les écarts types.

Nous analysons les régions de la surface qui présentent les sites les plus stables du carbone afin de calculer un ordre de grandeur de l'énergie d'activation de la migration subsurface-surface hydratée. Les sites les plus stables du carbone sont en effet les plus probables et sont donc ceux à partir desquelles la migration subsurface-surface a le plus de chance de se produire. Les 8 sites les plus stables de la subsurface sont situés dans les deux régions n°1 et n°2 de la surface montrées sur la Figure 5.4. Dans l'environnement du carbone de ces deux régions, nous identifions à nouveau l'effet des atomes d'oxygène tripointés milieu E et G qui préfèrent relaxer vers le vide (cf. Chapitre 3, partie 3.2). L'atome d'oxygène E permet d'augmenter la distance de la liaison forte C-O en préférant relaxer vers le vide dans le site le plus stable de la région n°2. Il laisse ainsi plus de place au carbone pour se réarranger. Il en est de même pour l'oxygène E qui évite au carbone de réaliser une liaison supplémentaire dans le site le plus stable de la région n°1. Ces deux régions présentent aussi des configurations en pentagone ayant l'avantage de laisser plus de place au carbone pour la migration. La migration subsurface-surface hydratée a été étudiée pour ces deux régions afin d'augmenter la robustesse des résultats.

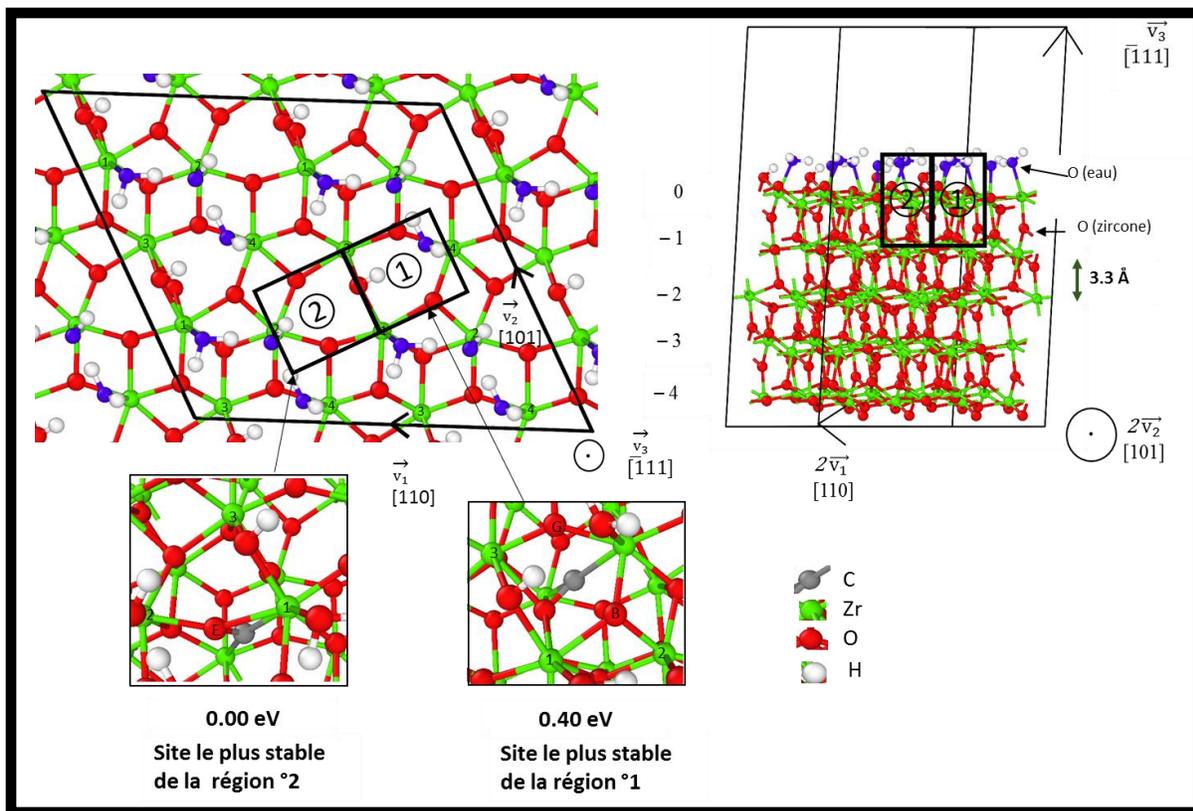


Figure 5.4 : Représentation des deux régions choisies pour la migration subsurface-surface hydratée du carbone. Les sites les plus stables dans chacune de ses deux régions sont représentés. L'énergie indiquée est l'énergie d'interaction relative définie à l'Équation 5.1.

Nous avons étudié la stabilité du carbone en subsurface et en surface de la supercellule à 5 couches ZV5\_hydr (Figure 5.1). Nous avons effectué une recherche des sites du carbone sur l'ensemble de  $\vec{v}_1$  et de  $\vec{v}_2$  en surface et en première intercouche  $-0.5$  de subsurface. Les sites sont plus stables en surface qu'en subsurface comme lorsque la surface n'était pas hydratée. Les deux régions qui possèdent les sites les plus stables en subsurface présentent des configurations en pentagone et contiennent chacune un des deux atomes d'oxygène tripointés milieu (E ou G). Nous étudions par la suite la migration subsurface-surface à partir de ces régions car ce sont celles à partir desquelles la migration a le plus de chance de se produire.

## 1.2. Migration subsurface-surface hydratée

### 1.2.1. Énergies d'interaction

- **Région n°2**

Nous avons choisi de calculer l'énergie de migration dans la région n°2 dans un premier temps car elle contient le site le plus stable du carbone en subsurface.

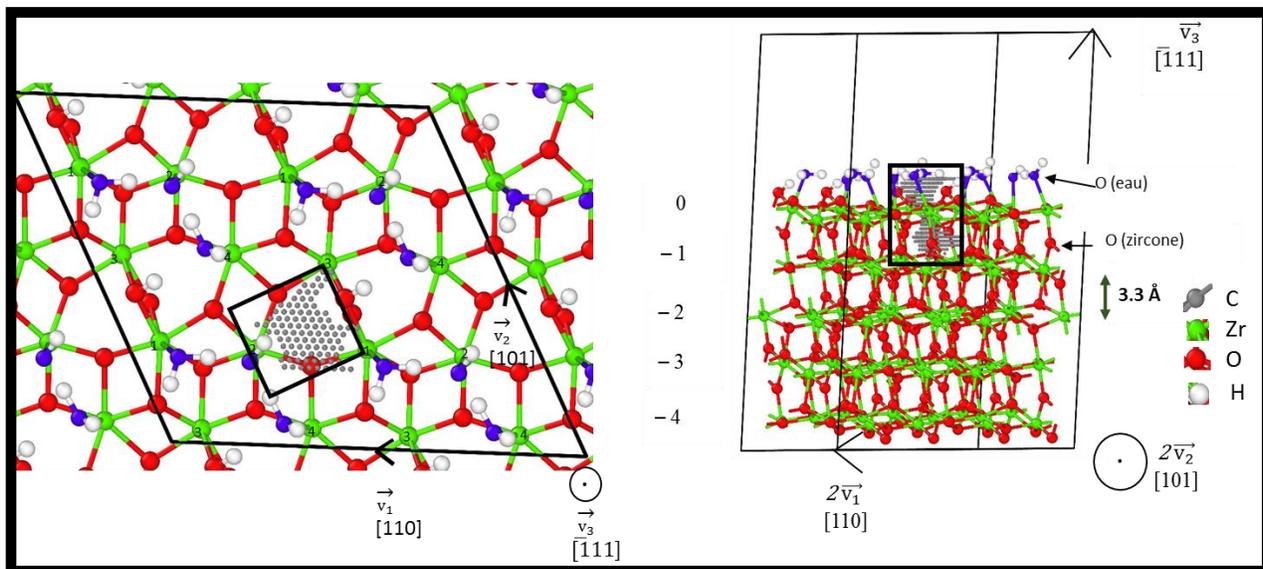


Figure 5.5 : Représentation des 641 positions initiales de la région n°2 dont la géométrie a été optimisée. La distance entre deux plus proches positions initiales est de 0.3 Å dans les trois directions de la supercellule ZV5 hydr. Les carbones sont initialement positionnés à des distances supérieures à 1.85, 1.20 et 0.90 Å respectivement des atomes de zirconium, d'oxygène et d'hydrogène.

Nous estimons que la distance entre deux positions initiales de 0.55 Å selon  $\vec{v}_3$  utilisée dans la répartition des 1970 positions initiales peut manquer de précision. Certains sites pourraient ainsi ne pas être caractérisés dans les deux régions. Nous avons donc effectué une nouvelle répartition de 641 positions initiales dans la région n°2 représentée sur la Figure 5.5. Les positions initiales du site de carbone sont distantes de 0.3 Å selon  $\vec{v}_1$ ,  $\vec{v}_2$  et  $\vec{v}_3$  et la même méthode de discrimination est utilisée. 16 et 18 sites finaux sont respectivement identifiés en subsurface et en surface parmi les 34 sites au total représenté sur la Figure 5.6. Les distances avec les atomes plus proches voisins sont données en Annexe 6.2. Le maillage plus précis des positions initiales dont la géométrie a été optimisée a permis de caractériser sept nouveaux sites. Le site le plus stable identifié précédemment reste en revanche avec l'énergie d'interaction la plus faible en subsurface avec cette méthode.

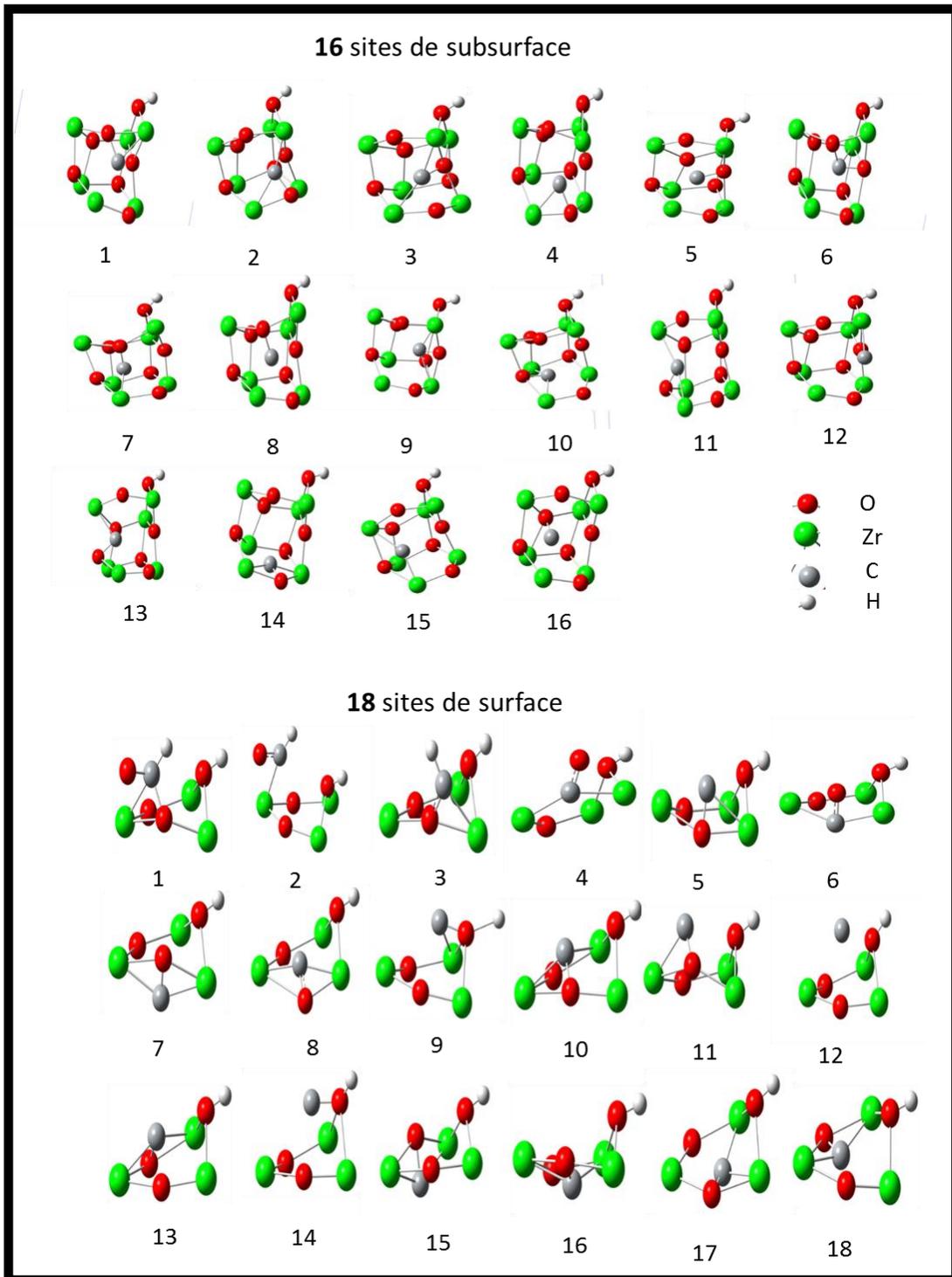


Figure 5.6 : Représentation des 34 sites caractérisés dans la région n°2, 16 de subsurface et 18 de surface.

La différence relative entre les sites les plus stables de subsurface et de surface hydratée est de l'ordre de 1.8 eV comme montré sur la Figure 5.7. La migration subsurface-surface hydratée devrait donc être thermodynamiquement favorable en règle générale puisque les sites de surface sont plus stable que les sites de subsurface.

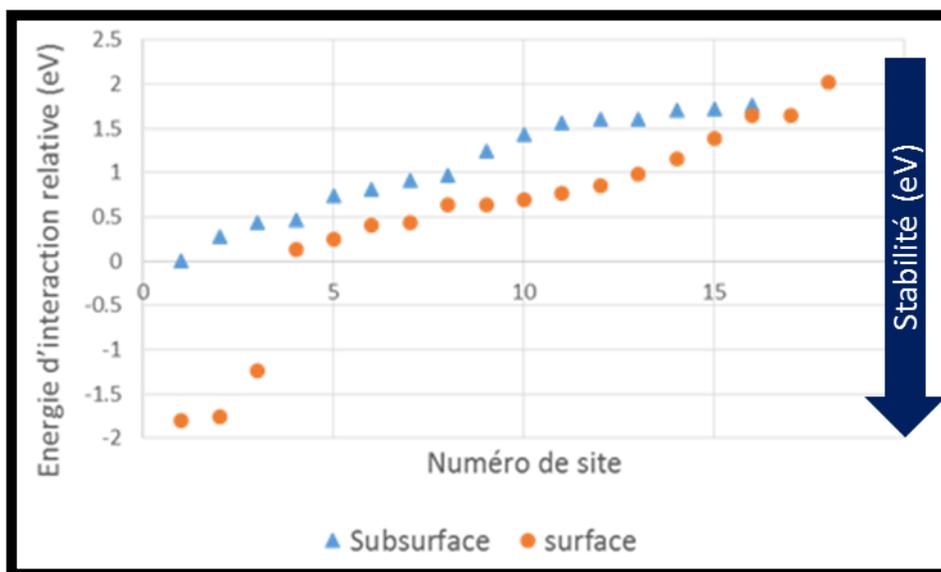


Figure 5.7 : Énergies d'interaction relatives des sites de subsurface et de surface sur la région n°2. L'énergie d'interaction calculée est celle de l'Équation 5.1.

### 1.2.2. Énergies de migration

- **Région n°2**

L'énergie d'activation calculée pour migrer de la subsurface à la surface est de l'ordre de 0.5 eV dans la région n°2 comme montré sur la Figure 5.8. Le site intermédiaire et le site final n'ont pas été calculés grâce à la méthode de discrimination mais caractérisés en réalisant des NEB. La courbe présente un double pic comme montré sur la Figure 5.8. La différence de stabilité entre le site de surface et le site de subsurface de +0.2 eV nous permet de déduire que le carbone ferait préférentiellement chemin inverse vers la subsurface plutôt que de rester en surface. Néanmoins, une stabilisation supplémentaire, montrée par la suite, a lieu.

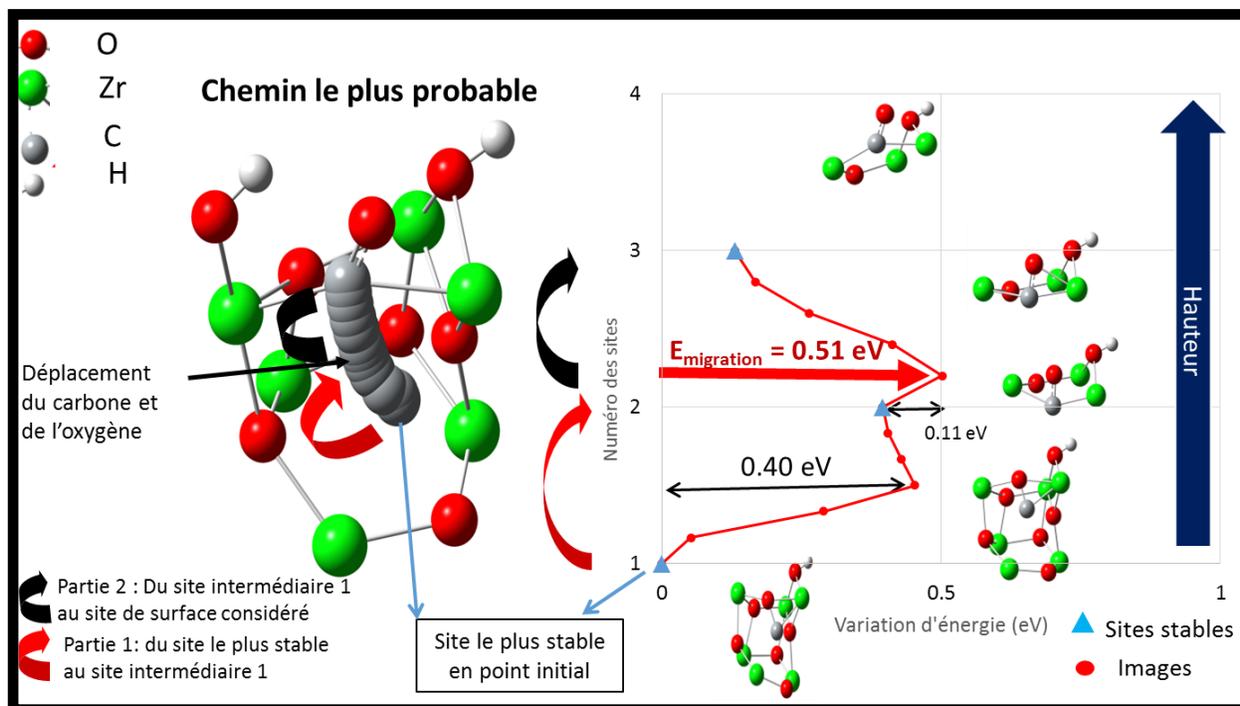


Figure 5.8 : (a) Représentation du chemin de migration subsurface-surface hydratée le plus probable dans la région n°2 à partir du site de subsurface le plus stable. (b) Graphique montrant l'évolution de l'énergie d'interaction relative du carbone (Équation 5.1) lors de ce chemin. Le chemin du site 1 au site 2 a été identifié avec une NEB de 5 images. Le chemin du site 2 au site 3 a été identifié avec une NEB de 4 images.

- **Région n°1**

Nous n'avons pas effectué un nouveau balayage de positions initiales du carbone pour calculer de nouveaux sites dans la région n°1 comme dans la région n°2. La méthode n'est en effet pas suffisamment exhaustive puisqu'elle ne déplace pas les atomes environnant le carbone dans les positions initiales. Les sites d'intérêt sur le chemin présenté ont été calculés lors de la NEB dans la région n°1. L'énergie d'activation calculée de 0.35 eV est du même ordre de grandeur que dans la région n°2 et se rapproche aussi de celle de la surface non hydratée. Cette faible valeur indique une migration subsurface-surface très probable. Le chemin le plus favorable parmi tous ceux calculés dans la région n°1 est montré sur la Figure 5.9. Ce chemin fait intervenir deux sites stables entre le site le plus stable de la région n°1 et le site choisi en surface. Ces sites sont de moins en moins stables mais la différence de 0.30 eV entre le site initial et le site final est acceptable comme pour la région n°2.

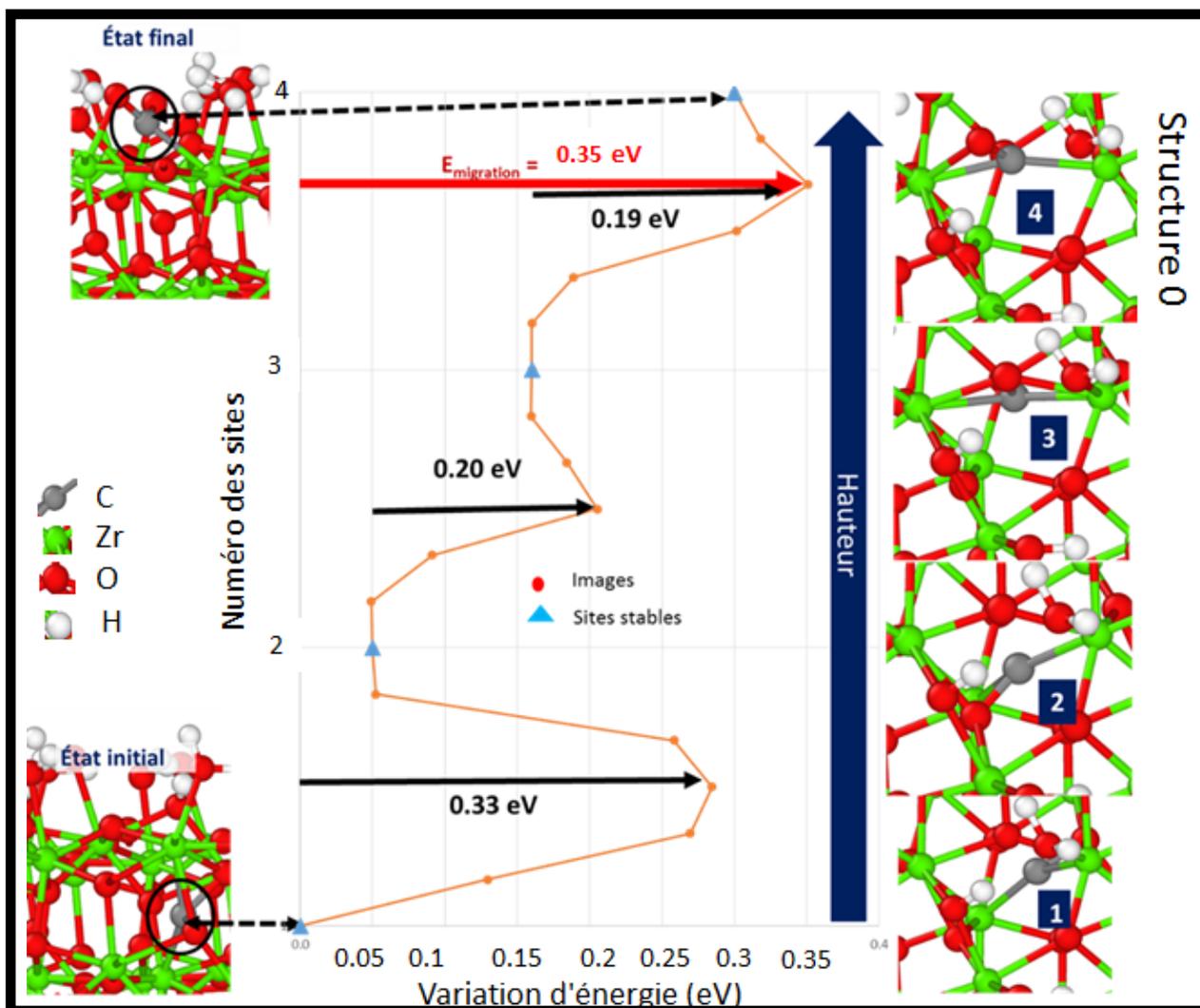


Figure 5.9 : Représentation de la migration subsurface-surface dans la région n°1. L'énergie du site le plus stable de cette région n°1 a été normalisée à 0 eV. L'énergie de ce site est 0.42 eV plus instable que le site le plus stable de subsurface. La structure n°0 correspond au site stable n°4 et sera utilisé dans la partie suivante.

La courbe de la variation d'énergie d'interaction en fonction du chemin suivi sur la Figure 5.9 est en escalier. Le carbone réalise en effet trois sauts pour lesquels il est à chaque fois préférable de revenir vers le site initial de subsurface que de se diriger vers la surface.

Les énergies d'activation sont comparables à celles de la migration subsurface-surface anhydre (0.2 eV au minimum). Les atomes d'oxygène tripontés E et G milieu ont fortement migré en direction du vide dans les deux chemins retenus. Leur déplacement permet aussi de diminuer l'énergie d'activation nécessaire à la diffusion subsurface-surface hydratée comme pour la migration subsurface-

surface anhydre (chapitre 3, partie 3.5). La forme de la courbe est néanmoins différente puisque la forte stabilisation n'a pas été montrée comme sur la Figure 3.8 du chapitre 3. Celle-ci pourrait avoir lieu par la suite compte tenu des nombreux sites de surface plus stables que ceux sur lesquels le carbone arrive en surface dans ces deux régions. Nous n'avons pas montré la stabilisation avec cette configuration de surface qui ne représente pas correctement le pH de la solution.

La migration subsurface-surface hydratée est très probable à 50 °C. Les deux régions pour lesquelles le carbone est le plus stable en subsurface ont été étudiées. Les énergies d'activation calculées dans les régions n°1 et n°2 sont respectivement de 0.40 eV et de 0.51 eV. Ces énergies d'activation sont très comparables à celles de la migration subsurface-surface anhydre calculés au Chapitre 3 (partie 3.4). Les chemins de migration les moins énergétiques et les plus probables font intervenir les atomes d'oxygène tripontés milieu E et G comme pour la migration subsurface-surface anhydre.

## 2. Prise en compte des conditions de pH en surface

Nous prenons en compte le pH pour la structure du site de surface de la région n°1. Nous appelons cette structure la structure n°0 comme cela avait déjà été présenté sur la Figure 5.9. Le pH est localement pris en compte en diminuant le nombre d'hydrogène dans le proche environnement du carbone (cf Chapitre 4, partie 6). Nous utilisons ainsi des groupements OH $\cdot$  afin de respecter la charge dans la supercellule ZV5\_hydr (Figure 5.1). Nous positionnons le groupement OH $\cdot$  au-dessus d'un atome d'hydrogène de la surface dans le proche environnement du carbone puis nous effectuons une optimisation de géométrie. La numérotation de chaque structure est effectuée en fonction du nombre de groupements OH $\cdot$ , i.e. structure n°0 pour 0 OH $\cdot$  ajouté jusqu'à structure n°3 pour 3 OH $\cdot$  ajoutés.

L'évolution de la structure n°0 en la structure n°1 est montrée sur la Figure 5.10. Nous avons effectué une NEB de 7 images qui contient les étapes principales :

- Image initiale : ajout du groupement OH $\cdot$  dans la supercellule sans interaction avec la surface.
- Image n°1 : Le groupement OH $\cdot$  réalise une interaction avec la surface et capture un hydrogène d'un groupement monoponté Zr-OH $_2$ .
- Image n°5 : L'oxygène du groupement monoponté dont l'hydrogène a été capturé réalise une liaison avec le carbone.
- Image n°6 : L'hydrogène restant est capturé par le groupement Zr-OH $_2$
- Image finale : Stabilisation en la structure n°1.

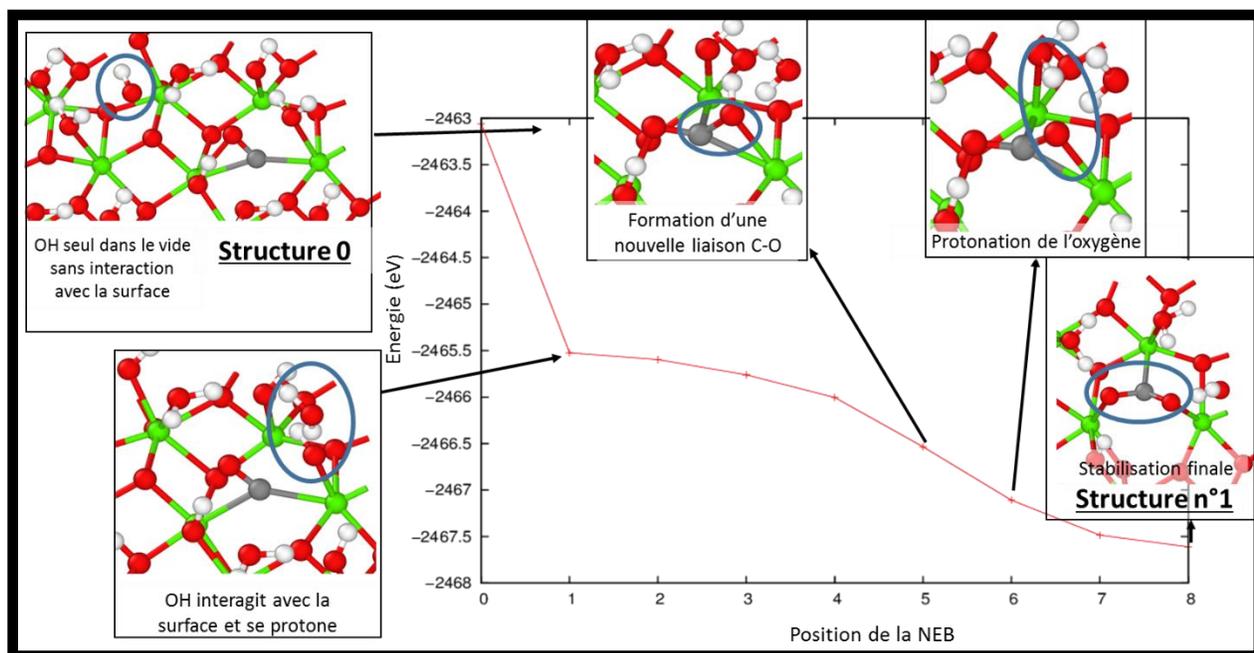


Figure 5.10 : Évolution de la stabilité et de la configuration lors de l'ajout d'un groupement OH $\cdot$  dans le proche environnement du carbone pour former la structure n°1. Nous avons réalisé une NEB avec 7 images inspirées d'une optimisation de géométrie.

L'évolution de la structure n°1 en la structure n°2 est montrée sur la Figure 5.11. Nous avons effectué une optimisation de géométrie qui contient les étapes principales :

- Pas n°0 : Ajout du groupement OH $\cdot$  au-dessus du groupement monoponté Zr-OH $_2$  qui a capturé le dernier hydrogène dans le mécanisme réactionnel partant de la structure n°0 pour arriver à la structure n°1 (Figure 5.10).
- Pas n°30 à 40 : Interaction et capture de l'hydrogène du groupement Zr-OH $_2$ .
- Pas n°93 : Stabilisation finale avec la structure n°2.

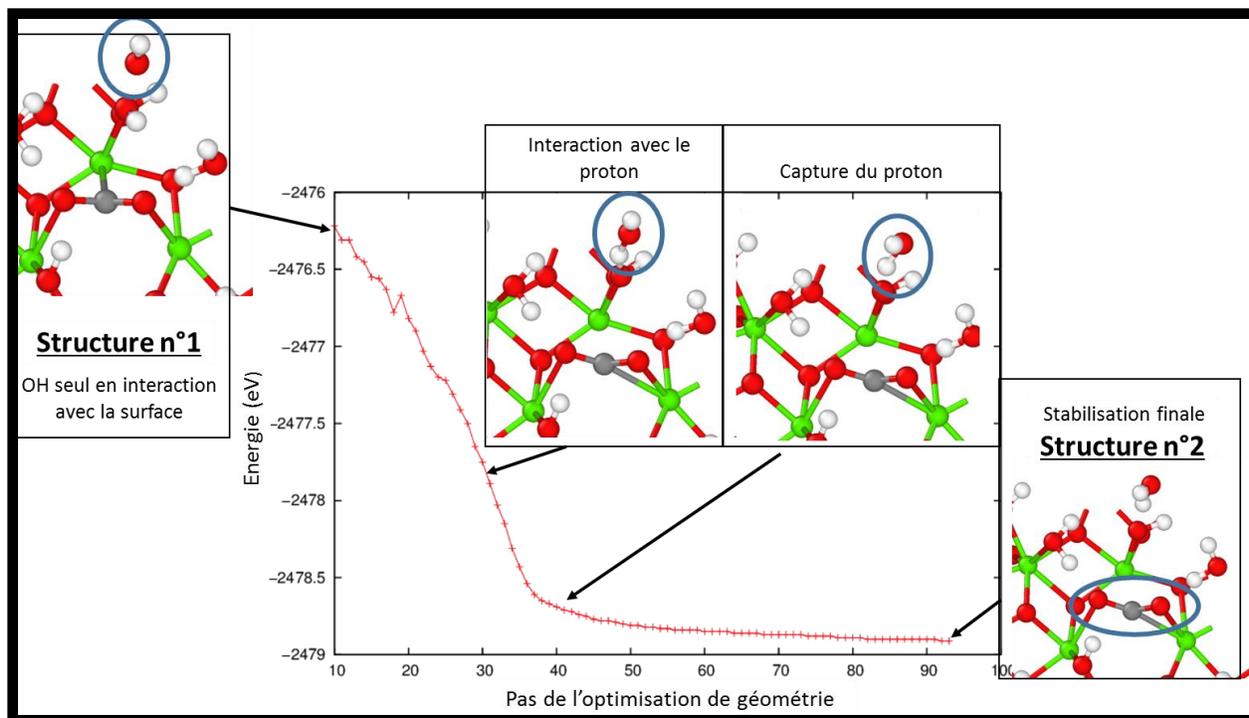


Figure 5.11 : Évolution de la stabilité et de la configuration lors de l'ajout d'un deuxième groupement OH· dans l'environnement du carbone pour former la structure n°2 au cours d'une optimisation de géométrie.

L'évolution de la structure n°2 en la structure n°3A est illustrée sur la Figure 5.12. Nous avons effectué une optimisation de géométrie qui contient les étapes principales :

- Pas n°0 : Ajout du groupement OH· au-dessus du groupement monoponté Zr-OH dont le deuxième hydrogène a été capturé dans le mécanisme réactionnel partant de la structure n°1 pour arriver à la structure n°2 (Figure 5.11).
- Pas n°83 : Capture de l'hydrogène sur le groupement monoponté.
- Pas n°103 : Le groupement monoponté Zr-O capte un hydrogène au groupement monoponté Zr-OH<sub>2</sub>.
- Pas n°132 : Stabilisation finale avec la structure n°3A.

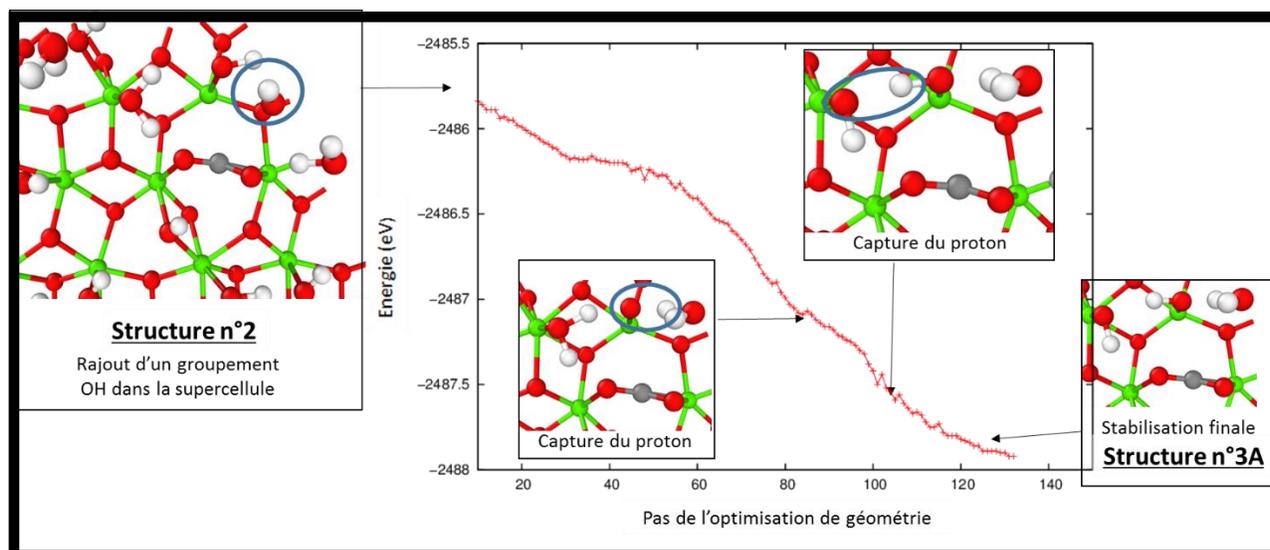


Figure 5.12 : Évolution de la stabilité et de la configuration suite à l'ajout d'un groupement OH dans le proche environnement du carbone pour former la structure n°3A au cours d'une optimisation de géométrie.

L'environnement du carbone dans la structure n°3A est bien plus déprotoné que dans la structure n°0. Nous allons donc utiliser cette protonation dans la région n°1 pour étudier la spéciation. Cependant, une stabilisation de cette structure a été observée en dynamique moléculaire.

Trois dynamiques moléculaires nommées DM\_M\_S3\_350K\_1, DM\_M\_S3\_350K\_2 et DM\_M\_S3\_350K\_3 ont été simulées à 350 K pour caractériser la stabilité de la structure n°3A. La structure du système évolue dans les trois simulations et la configuration d'équilibre simulée après moins d'une dizaine de picoseconde peut fortement varier. Tout dépend donc du mouvement de départ de la dynamique moléculaire. Le carbone ne restera pas longtemps dans cette structure n°3A puisque des stabilisations sont facilement accessibles.

Nous présentons une des stabilisations observées. La structure n°3A se stabilise en la structure n°3B pendant la dynamique moléculaire DM\_M\_S3\_500K\_2. Le mécanisme était indirect dans la dynamique moléculaire mais nous avons identifié un chemin direct en créant une perturbation de la structure n°3A puis une optimisation de géométrie comme montré sur la Figure 5.13(a). Nous avons ensuite effectué une NEB sur ce chemin identifié en une étape pour calculer une énergie d'activation de 0.07 eV comme le montre la Figure 5.13(b). Le nombre d'image et les positions des atomes environnant ont été respectivement minimisés et gelés. Une NEB avec plus d'images et moins de positions gelées ne convergeait pas. De nombreux états intermédiaires sont en effet accessibles comme les dynamiques moléculaires DM\_M\_S3\_350K l'ont montré. L'énergie totale du système n'augmente pas de -2487.9 (énergie totale finale de la Figure 5.12) à -2487.4 eV (énergie totale initiale de la Figure 5.13(a) après la perturbation manuelle). La NEB montre que l'énergie d'activation pour évoluer entre

ces deux structures est uniquement liée à la nécessité d'augmenter la distance de 2.47 à 2.69 Å entre les atomes d'oxygène et de zirconium à gauche du carbone dans les images de la Figure 5.13 (b). La stabilisation totale du système est d'environ 1.1 eV. La structure n°3B sera utilisée par la suite pour la désorption du carbone en CO et CO<sub>2</sub>.

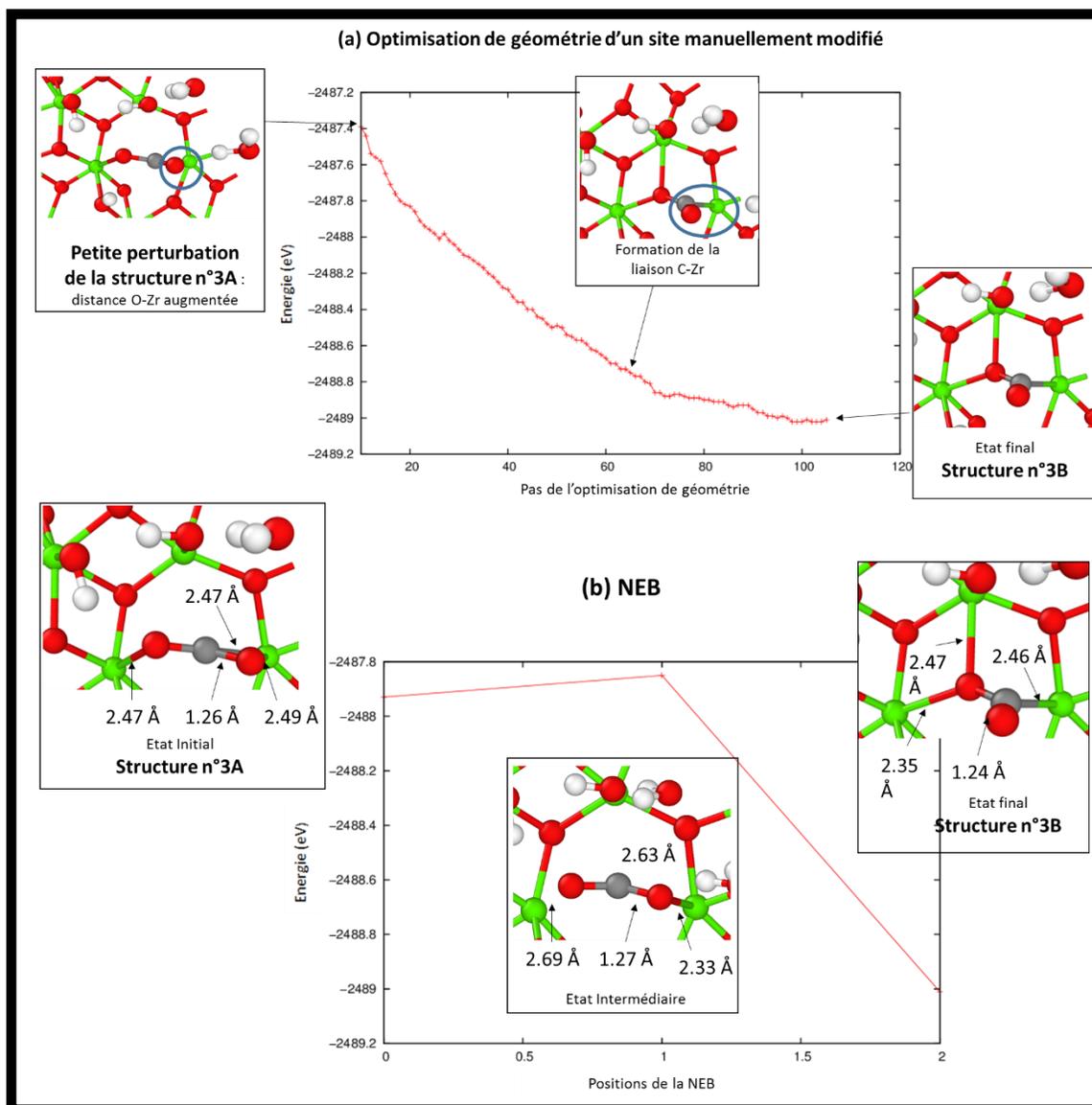


Figure 5.13 : (a) Évolution vers la structure n°3B au cours d'une optimisation de géométrie à la suite d'une perturbation manuelle des positions de la structure n°3A. (b) Représentation de la NEB effectuée avec une image pour analyser l'énergie d'interaction entre les structures n°3A et n°3B.

Le carbone est donc plus stabilisé lorsque les conditions basiques du pH sont prises en compte. La stabilisation du carbone lors de ces conditions de pH est plus élevée que la déstabilisation de l'ordre

de 0.3 eV provoquée par la migration subsurface-surface hydratée (Figure 5.8 et Figure 5.9). La migration subsurface-surface est donc bien, en fin de compte, thermodynamiquement favorable. Ceci est en bon accord avec les résultats calculés lors de la migration subsurface-surface anhydre (Chapitre 2, partie 3 ou Figure 3.8).

Les conditions de pH sont prises en compte localement dans la région<sup>o</sup>2. L'ajout de groupements OH<sup>-</sup> viennent se lier à des protons de l'environnement proche du carbone. Le proche environnement du carbone est ainsi très peu protoné pour l'étude de la spéciation.

### 3. Formation et libération de CO, CO<sub>2</sub> et CH<sub>4</sub>

#### 3.1. Molécules de la littérature et calcul de leurs énergies d'adsorption

##### 3.1.1. Identification des structures potentielles du carbone

Les informations de la littérature ne servent pas uniquement à confirmer les résultats d'un calcul dans les parties suivantes sur la libération ou le piégeage du carbone. Les complexes du carbone identifiés dans la littérature informent sur les évolutions probables de la configuration du carbone en surface dans nos conditions. Nous calculerons ainsi des mécanismes de libérations du carbone en CO et en CO<sub>2</sub> en nous basant sur des évolutions de configuration de la littérature identifiées comme probables dans nos conditions.

Aucune étude n'a été identifiée sur la migration d'un atome venant de la subsurface puis sur sa spéciation en surface malgré la multitude d'atomes et de surfaces. Des études existent cependant sur l'adsorption ou la synthèse des principales molécules d'intérêts CO, CO<sub>2</sub> et CH<sub>4</sub> en raison des nombreuses applications catalytiques de la zircone (chapitre 1, Tableau 1.3 de la partie 3.3). Elles apportent ainsi des informations utiles sur l'interaction du carbone avec la surface en termes de configurations accessibles. Deux différences avec notre problématique existent cependant :

- La première différence porte sur le nombre total d'atomes pris en compte. Notre étude contient un carbone et la zircone hydratée alors que les études de la littérature décrites par la suite contiennent en plus un ou plusieurs autres atomes associés au carbone. Cette différence est négligée puisque l'eau ajoutée permet de combler ce manque initial d'atomes. L'apport est considéré suffisant lorsque la surface est en contact avec le solvant mais aussi lorsque les molécules d'eau ou les groupements OH<sup>-</sup> sont ajoutés manuellement au-dessus

de la surface.

- La seconde différence porte sur la région initiale du carbone et ne peut pas être négligée. Le carbone vient de la subsurface dans cette étude alors qu'il vient de la solution ou du gaz dans la littérature. La première structure moléculaire formée est nécessairement différente car la première étape d'interaction du carbone ne fait pas intervenir les mêmes atomes ou pas dans le même sens. Certaines structures moléculaires peuvent ainsi être facilement formées dans une configuration mais pas dans l'autre. Les informations concernant l'arrivée et le réarrangement des molécules d'intérêts à la surface sont tout de même utiles. Elles informent sur des structures moléculaires et des mécanismes permettant la désorption ou le piégeage du carbone.

Les six familles de Structures moléculaires carbonées identifiées dans la littérature (S) sont ainsi recensées dans le Tableau 5.1. Elles sont nommées en fonction de leur configuration sur la surface (S-CO, S-OCHO, S-O<sub>2</sub>CH, S-O<sub>2</sub>CO, S-O<sub>2</sub>COH et S-OCH<sub>3</sub>).

### 3.1.2. Calculs sur les structures identifiées dans la littérature

Les énergies d'adsorption des structures moléculaires identifiées dans la littérature ont été recalculées dans la supercellule ZV5 et sont présentées dans le Tableau 5.1. Une nette différence apparaît entre nos calculs et ceux de la littérature. Elle s'explique par des différences au niveau des structures ou des plans pris en compte. Shishkin et Ziegler (Shishkin & Ziegler, 2008) prennent par exemple la phase cubique et le plan (111). Des ordres de stabilité sont cependant toujours conservés :  $E(S-O_2CH) < E(S-OCHO) < E(S-CO) < E(S-OCH_3)$  et  $E(S-O_2CH) < [E(S-O_2COH) \text{ ou } E(S-O_2CO)] < E(S-OCH_3)$ . Les analyses seront effectuées avec nos énergies d'adsorption puisqu'elles sont calculées avec le même système. Ces structures nous permettent en outre de respecter nos conditions de pH basiques puisqu'elles sont assez peu protonées.



Structures		Energie d'adsorption (eV)					
		Nos calculs		Littérature (DFT)			
		Valeur	Par zirconium	De	A	Nombre de valeurs	Ref
S-	CO	<b>-0.27</b>	-0.27	-0.45		1	1
	OCHO	<b>-1.09</b>	> -1.09 (encombrement stérique)	-0.64		1	2
	O <sub>2</sub> CH	<b>-2.23</b>	-1.16	-1.11	-1.76	4	1
	O <sub>2</sub> COH	<b>-1.47</b>	-0.73	+0.09	-0.57	6	1, 2
	O <sub>2</sub> CO	<b>-0.64</b>	-0.32	+0.05	-1.12	6	2
	OCH <sub>3</sub>	<b>+3.27</b>	/	+0.43		1	3

Tableau 5.1 : Ensemble des familles de structures moléculaires identifiées dans la littérature (S) avec leurs énergies d'adsorption dans la littérature et les valeurs recalculées. Les références 1, 2 et 3 de la littérature correspondent respectivement à Kouva et al., 2014, Korhonen et al., 2008, Shishkin et Ziegler, 2008. L'énergie d'un CO ou d'un CO<sub>2</sub> seul dans une supercellule a été prise en compte pour le calcul de l'énergie d'adsorption. La S-OCH<sub>3</sub> est représenté sur une surface (111) de ZrO<sub>2</sub>-c avec une image provenant de l'article de la littérature (Shishkin & Ziegler, 2008). La colonne de l'énergie d'adsorption par zirconium est utile pour effectuer par la suite la comparaison avec l'énergie d'adsorption de l'eau sur un atome de zirconium (en moyenne de -1.13 eV par zirconium, seul les trois atomes de zirconium liés fortement à l'eau sont pris en compte).

Les données de la littérature concernant l'adsorption de molécules d'intérêt sur la surface sont utilisées dans notre étude de spéciation afin d'identifier les mécanismes de plus faible énergie. Elles présentent cependant la différence de présenter initialement le carbone au-dessus de la surface et non en subsurface. Nous avons recalculé l'énergie d'adsorption d'un élément de chaque famille de Structures Moléculaires carbonées identifiées dans la Littérature (S) dans la supercellule ZV5\_hydr. Les ordres de stabilité sont respectés entre nos calculs et ceux de la bibliographie pour ces structures.

## 3.2. Etude de la formation et de la désorption de CO

### 3.2.1. Analyses de la littérature

- Le monoxyde de carbone se désorbe dans la direction normale à la surface

Le monoxyde de carbone s'adsorbe par chimisorption suivant deux mécanismes d'après les résultats de spectroscopie infrarouge. Le carbone de la molécule CO crée une liaison forte avec un atome de zirconium ou avec un atome d'oxygène pour former respectivement la S-CO ou la S-OCHO. Les bandes caractéristiques des adsorptions sur l'oxygène et sur le zirconium sont respectivement observées à  $1436\text{ cm}^{-1}$  (Korhonen *et al.*, 2008) et à  $2200 - 2170\text{ cm}^{-1}$  (Bensitel *et al.*, 1987; Kondo *et al.*, 1988; Morterra *et al.*, 1990). La S-CO est observée à température ambiante contrairement à la S-OCHO qui l'est à partir de  $275\text{ °C}$ .

Les deux adsorptions du monoxyde de carbone s'effectuent avec une seule liaison forte. Le groupement formé a ainsi une structure plutôt normale à la surface en contraste avec la structure nécessairement dans le plan ( $\bar{1}11$ ) s'il était lié par le carbone et l'oxygène à la surface. La structure finale du groupement CO avant désorption serait donc dans la direction normale à la surface d'après ces résultats. Rompre une seule liaison est souvent moins énergétique que dans rompre deux.

- Le monoxyde de carbone ne se désorbe pas à partir de la S-OCHO dans nos conditions

La structure S-OCHO n'est pas la structure finale avant libération du monoxyde de carbone dans nos conditions pour plusieurs raisons :

- Sa formation nécessite un mécanisme peu probable dans nos conditions d'hydroxylation puis d'oxydation en un groupement ester.
- La désorption du monoxyde de carbone à partir de la S-OCHO est difficile à  $50\text{ °C}$  puisqu'il faut rompre les liaisons C-O et C-H. (Cette structure est observée pour des températures supérieures à  $275\text{ °C}$ .)
- La formation de la S-O<sub>2</sub>CH observée expérimentalement (Kouva *et al.*, 2014) entre de plus en concurrence puisqu'il ne contient qu'une seule liaison à former via un processus de rotation comme montré sur la Figure 5.14. Cette évolution est thermodynamiquement favorable puisque l'énergie d'adsorption des structures S-OCHO et S-O<sub>2</sub>CH sont respectivement de  $-1.09\text{ eV}$  et de  $-2.23\text{ eV}$ . La différence de  $-1.14\text{ eV}$  est légèrement supérieure à l'hydroxylation du zirconium libre de l'ordre de  $1\text{ eV}$ .

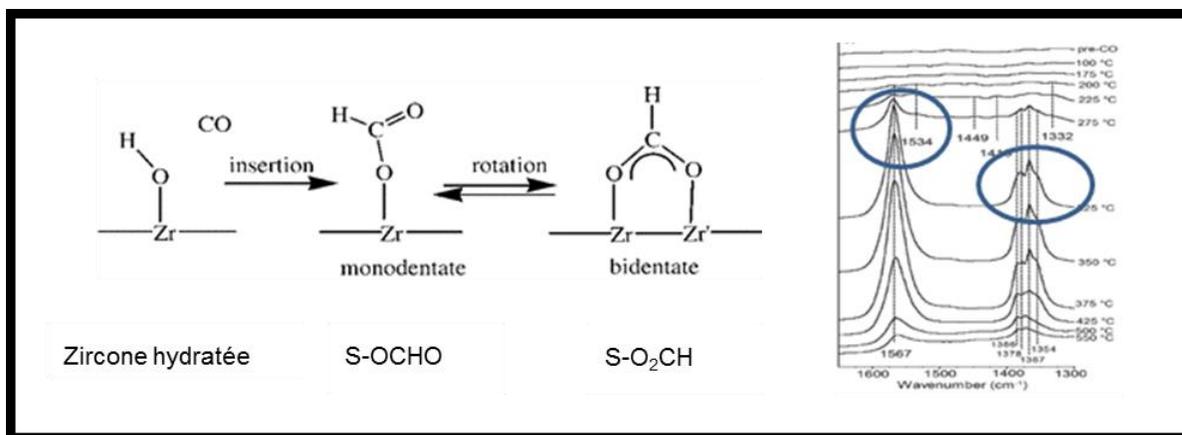


Figure 5.14 : Mécanisme de formation de la  $S-O_2CH$  par rotation à la suite de l'adsorption du CO selon la  $S-OCHO$ . Les mesures infrarouges mettent en évidence ce mécanisme (Kouva et al., 2014). Les bandes à  $1560 - 1570 \text{ cm}^{-1}$  et à  $1360 - 1367 \text{ cm}^{-1}$  correspondent au carbonate bidenté ( $S-O_2CH$ ).

La structure finale du groupement CO avant libération du monoxyde de carbone est plus probablement liée avec une seule liaison forte à la surface. Deux structures  $S-CO$  et  $S-OCHO$  sont observées expérimentalement par infrarouge lors de l'adsorption de CO. La structure  $S-OCHO$  ne semble pas être une structure finale avant libération de CO compte tenu des difficultés pour la former et pour désorber le monoxyde de carbone à partir de celle-ci. La  $S-OCHO$  s'orienterait aussi préférentiellement vers la  $S-O_2CH$  plus stable avec un mécanisme identifié expérimentalement (Kouva et al., 2014).

- Énergies d'activations pour désorber CO à partir de la structure  $S-CO$

L'énergie d'adsorption d'un groupement indique pour rappel la stabilité apportée suite à son adsorption sur la surface. Dans le cas d'une adsorption thermodynamiquement favorable (énergie d'adsorption négative), l'énergie d'activation de la désorption est supérieure à la valeur absolue de l'énergie d'adsorption. Une énergie d'adsorption négative mais haute en valeur absolue indique donc une désorption peu probable. Les valeurs d'énergie d'adsorption et d'énergies d'activation pour la libération du monoxyde de carbone recensées dans la littérature par différentes méthodes sont présentées dans le Tableau 5.2.

Énergie (eV)	Méthode	Phase de la zirconite	Surface hydratée	Auteurs
Énergie d'adsorption CO : -0.45	Calcul DFT	Monoclinique	Anhydre	(Kouva <i>et al.</i> , 2014)
Énergie d'adsorption CO : -0.42 à -0.55	Infrarouge		Anhydre	(Dulaurent & Bianchi, 2001)
Énergie d'activation : 0.44 à 0.50 pour CO	Microcalorimétrie + infrarouge		Partiellement hydratée	(Bolis <i>et al.</i> , 1990)

Tableau 5.2 : (Deux premières lignes) Énergies d'adsorption d'un monoxyde de carbone à la surface de  $ZrO_2$ -m. (Dernière ligne) Énergie d'activation associée à la libération du monoxyde de carbone.

Les énergies d'adsorption du monoxyde de carbone sont négatives et inférieures à  $-0.42$  eV. Les énergies d'activations seraient ainsi au moins de l'ordre de 0.40 eV. Ces déductions sont confirmées par les énergies d'activation recensées de 0.44 à 0.50 eV (Bolis *et al.*, 1990).

La structure S-CO semble être la structure finale la plus probable avant la libération du monoxyde de carbone. Les énergies d'activations de la littérature nécessaires à la libération de CO à partir de S-CO sont accessibles dans nos conditions avec des valeurs de l'ordre de 0.45 eV

### 3.2.2. Énergies d'activation nécessaires à la formation et à la libération de CO

- **Région n°2**

La structure S-CO est observée dans la supercellule ZV5\_hydr après la migration subsurface-surface hydratée du carbone dans la région n°2. Une méthode différente de la NEB a été utilisée pour calculer l'énergie d'activation nécessaire à la libération du monoxyde de carbone. La NEB ne convergerait pas compte tenu des nombreux états de transitions que le carbone peut atteindre entre les deux configurations stables identifiées. Nous avons donc choisi de réaliser une suite d'optimisation de géométrie en gelant uniquement la position de l'atome de carbone. L'énergie d'activation calculée est égale à 0.40 eV comme montré sur la Figure 5.15. Nous avons augmenté le nombre d'optimisation de

géométrie autour du point le plus élevé en énergie pour calculer précisément l'énergie d'activation correspondante à ce chemin. Cette méthode présente l'inconvénient d'imposer le chemin du carbone et de ne pas laisser le système « relaxer vers le chemin de moindre énergie ». Nous pouvons donc affirmer à la suite de ce calcul que l'énergie d'activation nécessaire à la libération de CO est au maximum de +0.40 eV. Cette valeur est en bon accord avec celles données ou déduites de la littérature présentées dans le Tableau 5.2 (de +0.42 à +0.55 eV). La libération du monoxyde de carbone à partir de la structure S-CO est donc probable à une température de 50 °C sur une surface hydratée par une monocouche d'eau.

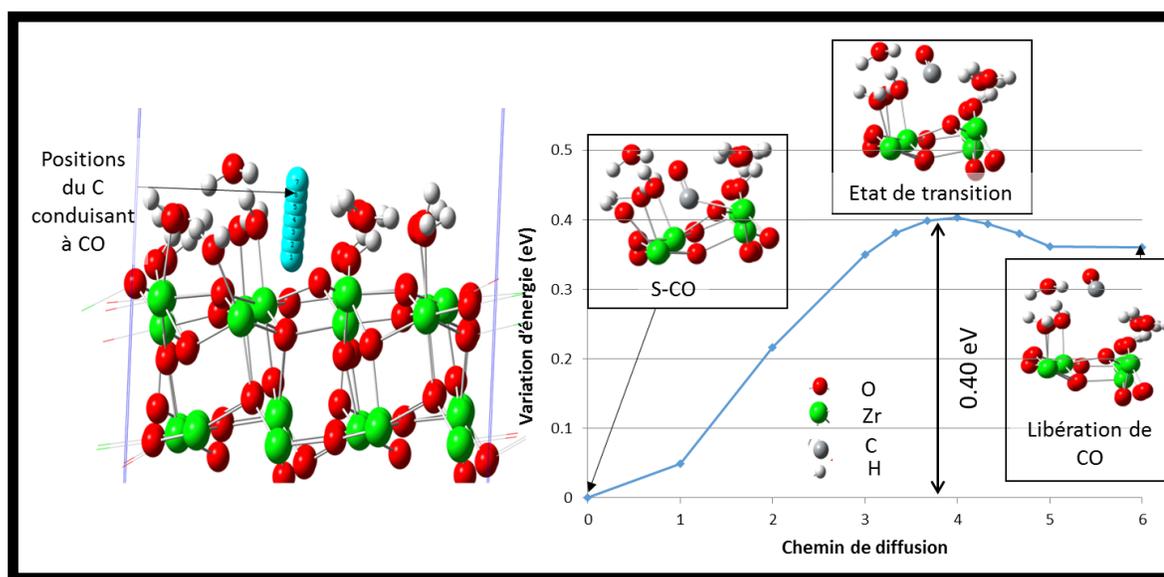


Figure 5.15 : Énergie d'activation pour libérer CO à partir de la structure S-CO formée en surface. Le calcul montre une suite d'optimisation de géométrie dans lesquelles la position du carbone a été gelée. La distance entre chaque position du carbone est de 0.34 Å. L'énergie d'interaction de la structure initiale S-CO correspond à l'ordonnée 0 eV du graphique.

Les calculs sur la supercellule ZV5\_hydr montrent que la désorption du monoxyde de carbone est probable dans nos conditions de stockage. Dans la région n°2, les énergies de migration sont de 0.40 eV pour la migration subsurface-surface puis de 0.40 eV au maximum pour libérer CO.

- **Région n°1**

Le mécanisme de désorption du CO à partir de la structure n°3A dans la région n°1 est présenté sur la Figure 5.16. L'énergie d'activation calculée est de 0.50 eV qui est très comparable à celle de la région n°2. Nous avons aussi une déstabilisation du système dans la région n°1 de l'ordre de 0.40 eV. Le mécanisme présente la particularité d'utiliser un oxygène qui était initialement en première couche d'hydratation. Nous avons utilisé pour rappel un atome d'oxygène triponté de la zircone dans la région

n°2 de la surface si bien qu'une lacune d'oxygène avait été formée.

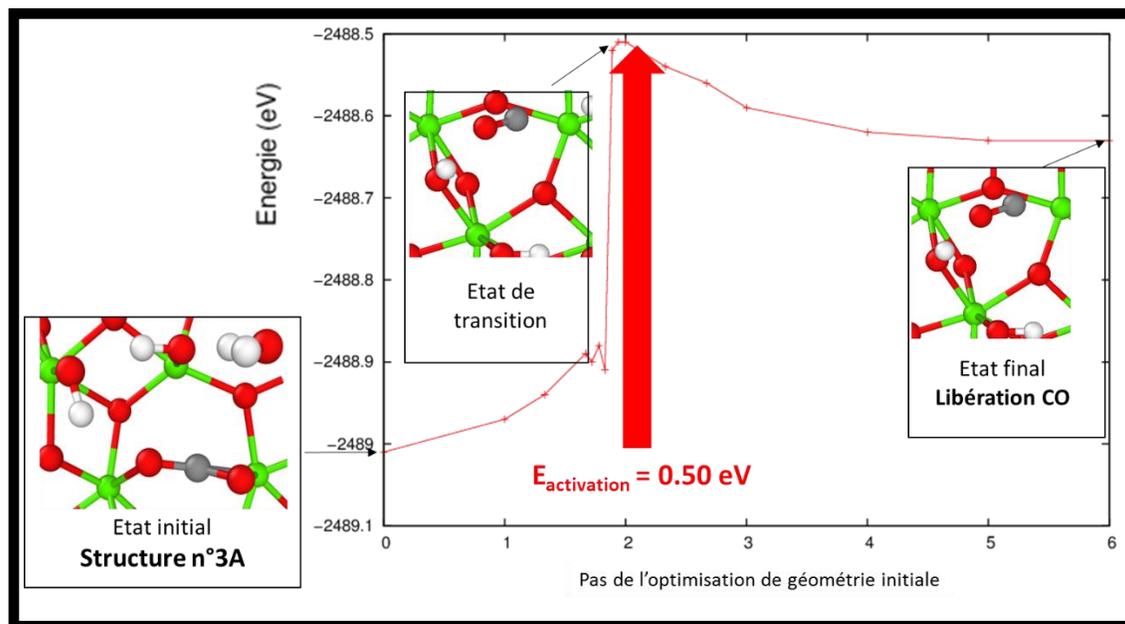


Figure 5.16 : Libération du groupement CO à partir de la structure n°3 A qui prend en compte localement autour du carbone l'effet du pH basique. Optimisations de géométries successives en gelant la position du carbone effectuées dans la supercellule ZV5\_hydr.

Le pH basique défavoriserait la désorption de CO. Nous avons calculé une énergie d'activation pour la désorption de CO de l'ordre de 0.10 eV à partir de la structure n°2 (où seulement 2 groupements OH· avaient été ajoutés alors qu'il y en a eu 3 dans la structure n°3A). A l'inverse des deux mécanismes précédents, le système se stabilisait d'environ 0.40 eV suite à la libération de CO. Le pH basique permettrait au carbone d'adopter des configurations plus stables en surface. Ceci augmenterait donc l'énergie d'activation nécessaire à la formation de CO. D'autres calculs nécessiteraient cependant d'être effectués pour confirmer ces déductions.

Nous avons enfin analysé l'effet du solvant sur la désorption du carbone en CO. Le solvant hydrate la surface selon plusieurs couches d'hydratation comme montré au chapitre 4 (partie 5.2). L'échange d'un groupement hydroxyle par un groupement CO n'est pas favorable thermodynamiquement d'après nos résultats puisque leurs énergies d'adsorption sont respectivement de  $-1.13$  eV et de  $-0.27$  eV (Tableau 5.1). C'est en bon accord avec les mesures expérimentales de Kouva *et al.* qui montrent l'absence d'adsorption de CO lorsque la zircone est en contact avec le solvant (Kouva *et al.*, 2015). Nous sommes cependant dans un cas où le carbone vient de subsurface et le groupement CO pourrait être déjà formé en surface. Nous devons donc analyser l'évolution de l'énergie d'activation pour libérer le groupement CO en présence du solvant. La supercellule ZV5\_hydr ne contient pas une représentation explicite du solvant. C'est pourquoi nous avons effectué les calculs sur

la supercellule ZE\_32.76 déjà utilisée dans le chapitre 4 et présentée sur la Figure 5.17.

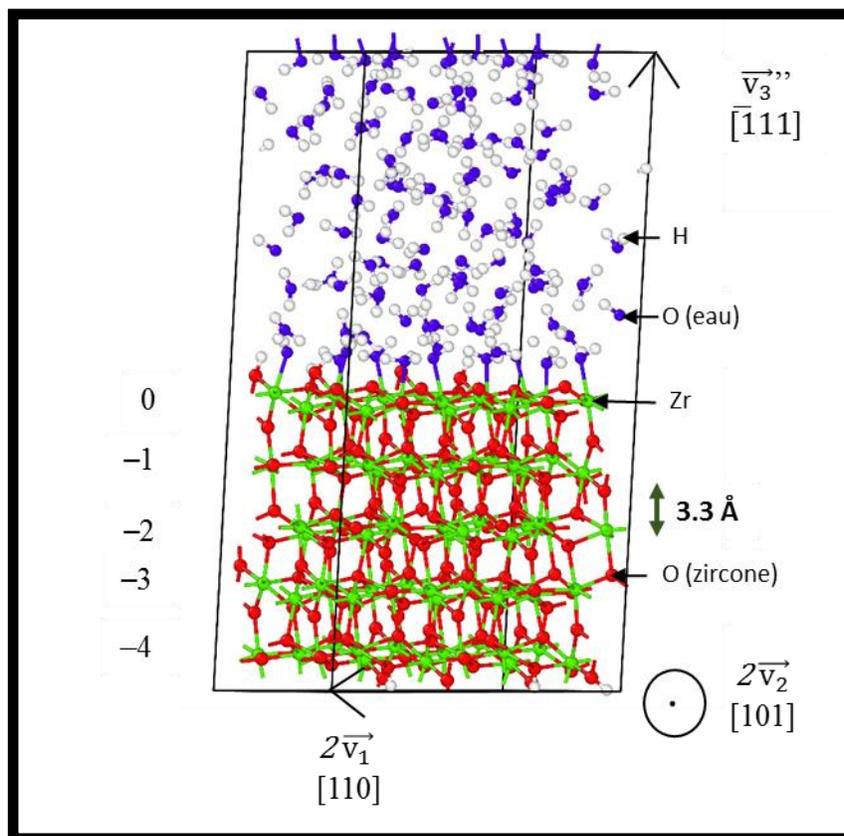


Figure 5.17 : Représentation de la supercellule ZE\_32.76 (« Zirconie et Eau » de 32.76 Å selon  $\vec{v}_3$ ) de dimensions 14.89 Å ( $2\vec{v}_1$ ) × 13.59 Å ( $2\vec{v}_2$ ) × 32.76 Å (selon  $\vec{v}_3$ ). La supercellule ZE\_32.76 contient 352 atomes.

Nous avons réalisé trois dynamiques moléculaires à 350 K d'une trentaine de picosecondes que nous nommons DM\_ZE\_S3\_350K\_1, DM\_ZE\_S3\_350K\_2 et DM\_ZE\_S2\_350K\_3 dans la supercellule ZE\_32.76. La configuration initiale du carbone identique dans les trois dynamiques moléculaire et correspond à celle de la structure n°3A pour le carbone afin d'analyser si le carbone est libéré sous forme CO. La configuration d'équilibre dans la dynamique moléculaire DM\_500K\_323K (cf chapitre 4, partie 5.1) est utilisée pour les atomes non impliqués dans la configuration du carbone. Le carbone n'a pas quitté la surface pendant ces dynamiques moléculaires contrairement à l'une des dynamiques moléculaire DM\_M\_S3\_350K simulée avec la supercellule ZV5\_hydr. Les gênes stériques et électrostatiques créées par les molécules d'eau au-dessus du carbone pourraient contraindre sa libération de la surface. La différence d'énergie est de +2 eV entre le carbone dans le site le plus stable de subsurface et dans le solvant. Cette différence était de +0.5 eV avec la supercellule ZV5\_hydr. Ce calcul nécessiterait néanmoins de prendre en compte le réarrangement des liaisons hydrogènes qui ne

peuvent pas avoir lieu sans température lors d'une optimisation de géométrie.

L'énergie d'activation pour la libération de CO est de l'ordre de 0.5 eV dans les deux régions considérées de la surface. La désorption de CO serait donc possible via ces structures initiales sur la surface. Le pH basique et le solvant auraient tendance à diminuer la désorption.

### 3.3. Etude de la formation et de la désorption en CO<sub>2</sub>

#### 3.3.1. Analyse de la littérature

La formation de la molécule CO<sub>2</sub> pourrait survenir suite à une perturbation de la S-O<sub>2</sub>CH en S-O<sub>2</sub>COH ou en S-O<sub>2</sub>CO d'après la littérature. L'adsorption du CO<sub>2</sub> à la surface crée les S-O<sub>2</sub>COH et S-O<sub>2</sub>CO identifiées expérimentalement en spectroscopie infrarouge à température ambiante. Les bandes à 1322 cm<sup>-1</sup> et 1223-1230 cm<sup>-1</sup> correspondent respectivement au bicarbonate et au bidentate carbonaté (Kouva *et al.*, 2014) sur la Figure de l'Annexe 6.3. Former les trois liaisons carbone-oxygène semble cependant peu probable après la migration du carbone compte tenu de la mobilité des protons. Un mécanisme probable serait une réaction avec deux atomes d'oxygène de la zircone et un OH de la solution ou un autre groupement monoponté. Le mécanisme d'oxydation de la liaison C-H de la S-O<sub>2</sub>CH en C-OH pour former la S-O<sub>2</sub>COH semble peu probable dans nos conditions car il n'a pas été observé expérimentalement. Ce mécanisme n'a pas été retenu tout comme celui de l'oxydation de la liaison C-OH de la S-O<sub>2</sub>COH en C=O pour former la S-O<sub>2</sub>CO.

Nos calculs donnent pour rappel les mêmes ordres de stabilité que la littérature :  $E(S-O_2CH) < E(S-O_2COH) < E(S-O_2CO)$  comme le montre le Tableau 5.1. Nous n'avons pour rappel calculé qu'une seule structure parmi toutes celles possibles de chaque famille. L'ordre de stabilité indiqué précédemment devrait néanmoins être respecté en réalisant la moyenne des énergies d'adsorption de toutes les configurations de chaque famille. La plus forte stabilité de la S-O<sub>2</sub>CH est caractérisée lorsque la structure moléculaire effectue deux liaisons avec deux atomes de zirconium différents (Figure 5.18 et Figure 5.19) comme pour la S-O<sub>2</sub>CO. La S-O<sub>2</sub>COH est plus stable lorsque les atomes d'oxygène sont monopontés plutôt que bipontés (Figure 5.18). La structure (Figure 5.19) peut en revanche être plus stable quand le troisième atome d'oxygène est biponté ou triponté.

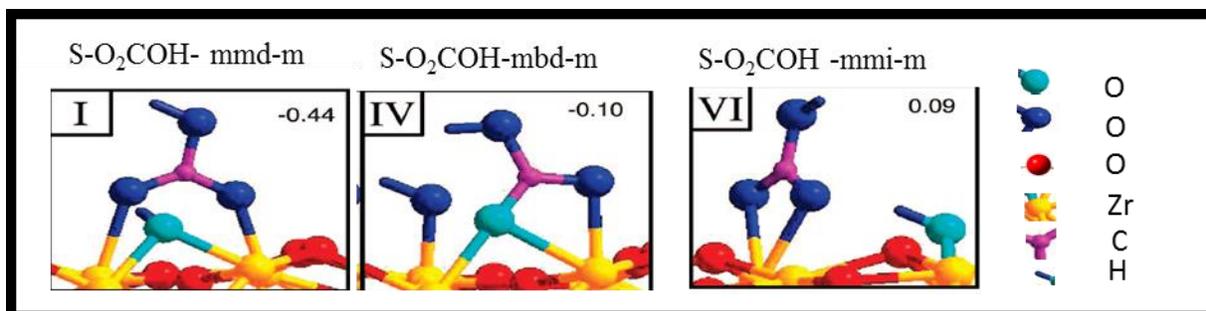


Figure 5.18 : Représentations des différentes  $S-O_2COH$  avec leurs stabilités respectives. Image issue de la littérature (Korhonen et al., 2008). Les lettres  $m$ ,  $b$ ,  $t$ ,  $d$  et  $i$  signifient respectivement monoponté, biponté, triponté, différent et identique. Les nombres indiqués indiquent l'énergie d'adsorption en eV.

Les structures  $S-O_2COH$  et  $S-O_2CO$  sont plus stables d'environ 1 eV que la  $S-O_2CH$  d'après le Tableau 5.1. La formation de la  $S-O_2COH$  et de la  $S-O_2CO$  à partir de la  $S-O_2CH$  n'est pas thermodynamiquement favorable. Mais cette déstabilisation pourrait être un état intermédiaire vers la libération de  $CO_2$  qui est présent dans le complexe moléculaire.

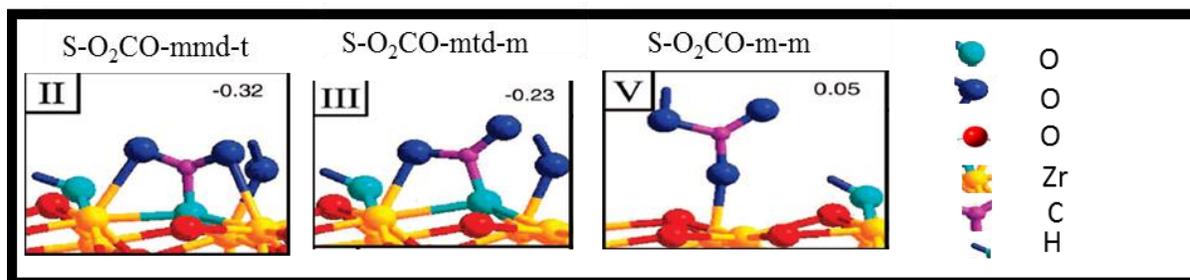


Figure 5.19 : Représentations de différentes  $S-O_2CO$  avec leurs stabilités respectives. Image provenant de la littérature (Korhonen et al., 2008). Les lettres  $m$ ,  $b$ ,  $t$ ,  $d$  et  $i$  signifient respectivement monoponté, biponté, triponté, différent et identique. Les nombres indiqués correspondent à l'énergie d'adsorption en eV de la structure présentée.

La Figure 5.20 montre les informations retenues de la littérature à travers un mécanisme de formation de  $CO_2$ . L'énergie d'activation pour passer de la  $S-O_2CH$  à la  $S-O_2COH$  semble élevée et peu probable dans nos conditions.

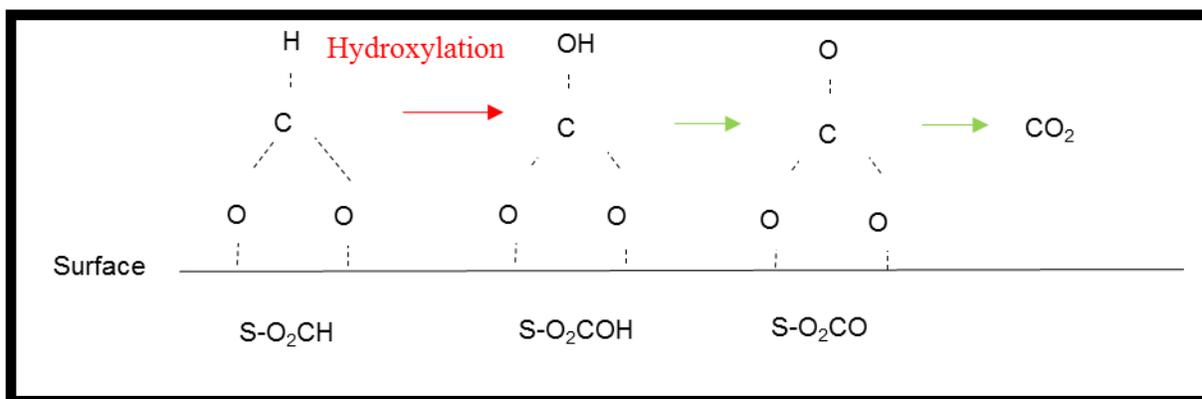


Figure 5.20 : Mécanisme déduit des informations de la littérature sur l'adsorption de  $\text{CO}_2$  sur  $\text{ZrO}_2$ -m. Les flèches rouges et vertes indiquent respectivement un mécanisme peu probable et probable.

L'adsorption du  $\text{CO}_2$  sur la surface de la zircone nous permet de déduire des informations quant au mécanisme permettant sa libération. La libération de  $\text{CO}_2$  semble plus facile à partir de la  $\text{S-O}_2\text{CO}$  qui pourrait se former à partir de la  $\text{S-O}_2\text{COH}$ . La formation de la  $\text{S-O}_2\text{COH}$  semble en revanche difficile à partir de la  $\text{S-O}_2\text{CH}$ . Nous avons donc recherché un mécanisme permettant d'arriver soit à la  $\text{S-O}_2\text{CH}$  soit à la  $\text{S-O}_2\text{COH}$  à partir de nos complexes de départ du carbone en surface.

### 3.3.2. Énergies d'activations nécessaires à la libération et à la formation de CO

Nous avons travaillé à partir de la structure n°3B de la région n°1 pour la formation de CO. Nous avons calculé un mécanisme en s'inspirant des résultats de la littérature. L'idée était donc de former une structure proche de la  $\text{S-O}_2\text{COH}$  dans un premier temps pour former ensuite la  $\text{S-O}_2\text{CO}$  et désorber enfin  $\text{CO}_2$ .

La Figure 5.21 présente l'évolution de l'énergie totale de la supercellule lors de la transformation de la structure n°3B en  $\text{S-O}_2\text{CO}$ . L'énergie d'activation calculée est de 0.13 eV. Les principales étapes de l'optimisation de géométrie réalisée en gelant la position du carbone sont :

- Structure initiale n°3B: Le carbone est initialement lié à la surface par une liaison avec un atome d'oxygène et un atome de zirconium.
- Entre les pas n°2 et 3 : La liaison avec l'atome de zirconium est rompue et le carbone se retrouve uniquement lié à la surface avec un atome d'oxygène. La structure observée serait une  $\text{S-O}_2\text{COH}$  si la distance entre le carbone et l'oxygène était plus proche des 2.11 Å calculés. C'est pourquoi nous l'avons qualifié de « proche de la  $\text{S-O}_2\text{CH}$  ».
- Du pas n°3 au pas n°6 : La structure évolue vers la  $\text{S-O}_2\text{CO}$ . L'hydrogène du groupement monoponté  $\text{Zr-OH}$  est capté par le groupement adjacent pendant que la liaison se forme

entre le carbone et l'oxygène.

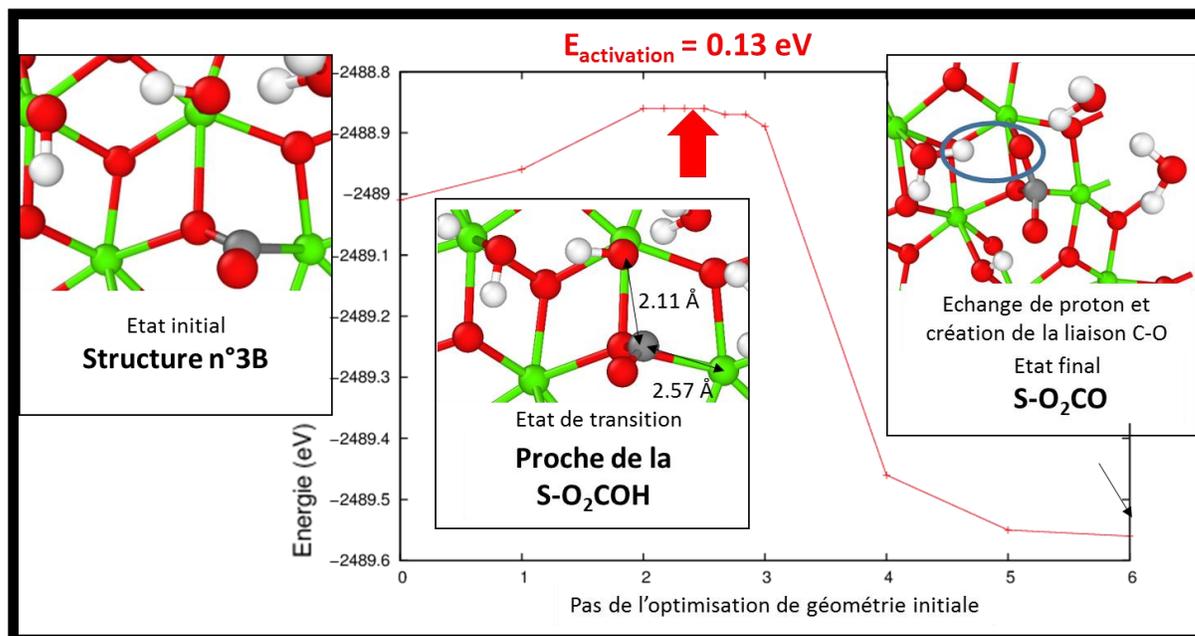


Figure 5.21 : Suite d'optimisation de géométrie en gelant la position du carbone partant de la structure n°3B pour arriver jusqu'à la S-O<sub>2</sub>CO. Une autre optimisation de géométrie a été effectuée entre les positions 2 et 3 afin d'analyser l'amplitude du pic.

La Figure 5.22 présente l'évolution de l'énergie lors de la transformation de la structure S-O<sub>2</sub>CO jusqu'à la libération de CO<sub>2</sub>. L'énergie d'activation calculée est de 0.07 eV. Les principales étapes de l'optimisation de géométrie réalisée en gelant la position du carbone sont :

- Pas initial : le carbone est initialement lié à un atome d'oxygène triponté de la zircone et à un oxygène monoponté.
- A l'état de transition entre les pas n°0 et n°1 : le carbone rompt la liaison avec le triponté mais garde la liaison avec l'oxygène monoponté.
- Évolution vers la structure finale : L'oxygène monoponté part avec le carbone pour former CO<sub>2</sub> puis la distance de CO<sub>2</sub> avec la surface augmente petit à petit. La petite augmentation de l'énergie totale de la supercellule est associée aux gênes stériques et électrostatiques des groupements liés à la surface.

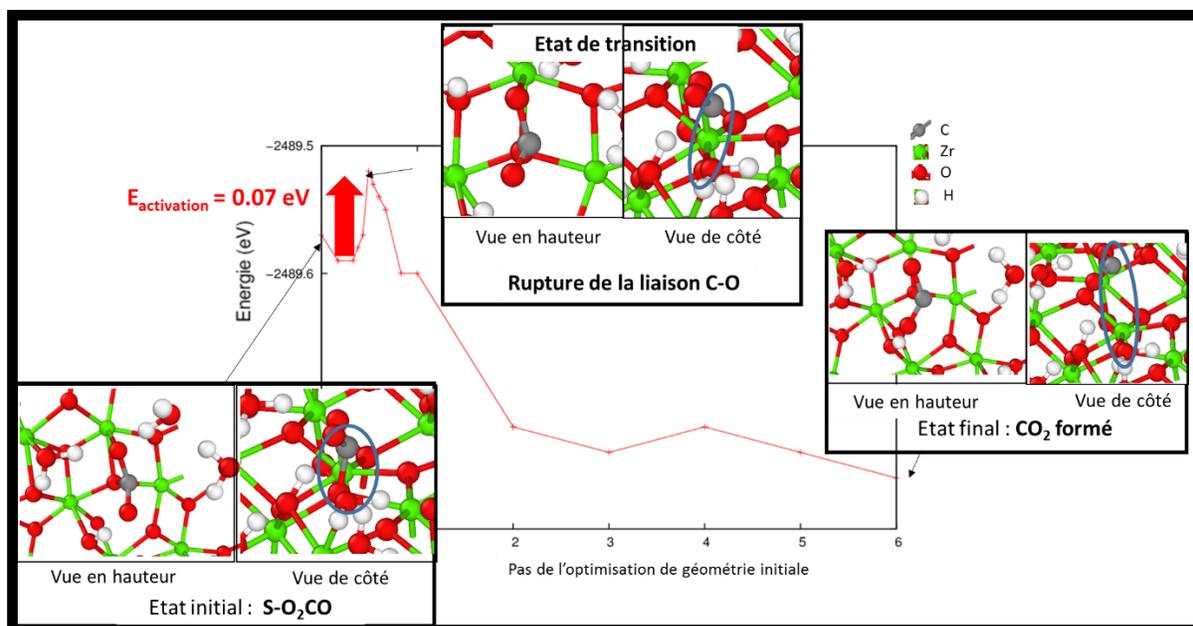


Figure 5.22 : Formation de  $\text{CO}_2$  à partir de la  $\text{S-O}_2\text{CO}$  avec une énergie d'activation inférieure à  $0.07 \text{ eV}$ . Les énergies sont calculées par optimisation de géométrie en gelant la position du carbone.

Un mécanisme probable dans nos conditions de formation du  $\text{CO}_2$  est proposé suite aux analyses de la littérature. Les énergies d'activations calculées sont inférieures à  $0.2 \text{ eV}$  dans tout ce mécanisme.

### 3.4. Etude de la formation et de la libération de $\text{CH}_4$

#### 3.4.1. Analyse de la littérature

Nous avons analysé les résultats sur l'adsorption du  $\text{CH}_4$  dans la littérature pour déterminer comme précédemment des mécanismes possibles menant à sa libération. Nous avons identifiés deux types d'étude :

- La transformation de  $\text{CH}_4$  en  $\text{CO}$  ou en  $\text{CO}_2$  réalisée avec une surface de zirconium dopée avec du nickel (Rezaei *et al.*, 2006) à la température de  $650 \text{ }^\circ\text{C}$ . Cette transformation n'est pas retenue dans notre étude compte tenu de la température très élevée et des conditions différentes.
- La transformation du  $\text{CH}_4$  en  $\text{CH}_3\text{OH}$  réalisée avec une zirconite yttrée sur-stoechiométrique en oxygène (Shishkin & Ziegler, 2008) à des températures supérieures à  $475 \text{ }^\circ\text{C}$ . Cette réaction est improbable dans nos conditions. Mais la réaction inverse du  $\text{CH}_3\text{OH}$  au  $\text{CH}_4$  peut donner des informations utiles sur les structures intermédiaires pour former  $\text{CH}_4$ .

Shishkin et Ziegler (Shishkin & Ziegler, 2008) ont calculé les stabilités relatives des structures intermédiaires sur la surface (111) de  $ZrO_2$ -c par rapport au  $CH_4$  sans interaction avec la surface comme montré sur la Figure 5.23. La structure intermédiaire S-OCH<sub>3</sub>, dont l'énergie d'adsorption est de 3 eV (70 kcal/mol), présente un intérêt même si elle n'a pas été identifiée expérimentalement d'après nos connaissances.

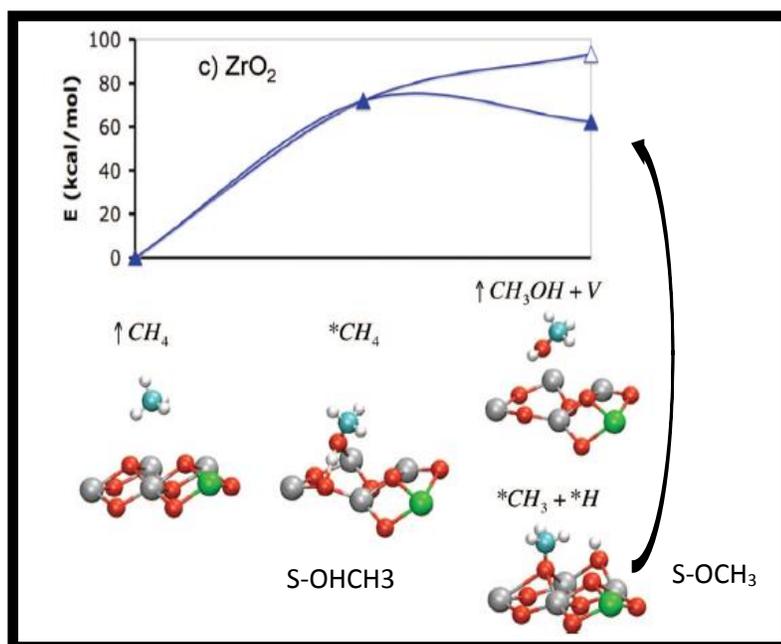


Figure 5.23 : Énergie du mécanisme moléculaire d'adsorption et de transformation du  $CH_4$  en  $CH_3OH$  sur une surface (111) de  $ZrO_2$ -c (cubique) (Shishkin & Ziegler, 2008).

### 3.3.2. Analyse des énergies d'activation nécessaires à la libération de $CH_4$

Nous avons calculé l'énergie d'adsorption de la S-OCH<sub>3</sub> sur la face ( $\bar{1}11$ ) de la zirconite monoclinique avec nos paramètres de calcul. La déstabilisation est de 3.27 eV lorsque le  $CH_4$  initialement sans interaction avec la surface est adsorbé (Tableau 5.1). Cette valeur est en bon accord avec celle de Shishkin et Ziegler sur la zirconite cubique (+ 3 eV).

L'adsorption de  $CH_4$  permettrait de former une structure S-OCH<sub>3</sub> à la surface. Nous confirmons dans nos conditions que la structure S-OCH<sub>3</sub> est très instable (+3eV par rapport à la configuration du  $CH_4$  sans interactions avec le surface).

La dernière structure moléculaire du carbone permettant de former  $\text{CH}_4$  devrait être soit une  $\text{S-OCH}_3$  soit une  $\text{S-CH}_3$  liée à un zirconium (présenté sur la Figure 5.24). L'existence de ces deux structures semble difficile dans nos conditions :

- La  $\text{S-CH}_3$  présente une énergie d'interaction relative (Équation 5.1) acceptable de +1 eV. Mais il est improbable que le carbone ne soit pas lié à un oxygène dans ses complexes intermédiaires. Aucun complexe intermédiaire sans liaison avec un oxygène n'a en effet été identifié dans toutes les optimisations de géométrie et dans toutes les dynamiques moléculaires réalisées dans cette étude. La  $\text{S-CH}_3$  ne devrait donc pas être formée à la surface.
- La  $\text{S-OCH}_3$  ne serait pas formée à cause de son instabilité de +3 eV. Il est aussi improbable que les 3 liaisons C-H se forment grâce au mouvement des protons et que le carbone arrive à passer au-dessus de l'oxygène avec lequel il est lié.

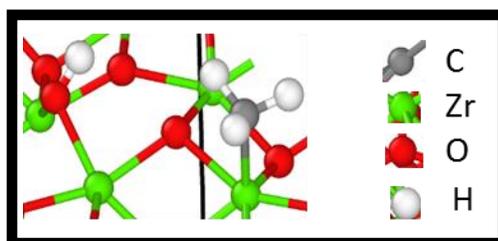


Figure 5.24 : Représentation du groupement  $\text{CH}_3$  lié à un zirconium qui forme une structure  $\text{S-CH}_3$

La formation du méthane serait improbable. Il faudrait en effet former une structure de type  $\text{S-OCH}_3$  très instable ou une structure sans oxygène de type  $\text{S-CH}_3$ .

Une discussion sur la formation de  $\text{CH}_3\text{OH}$  est donnée en Annexe 6.4. Des informations issues de la littérature concernant la libération des molécules  $\text{HCOH}$  et  $\text{HCOOH}$  sont aussi présentées en Annexe 6.5.

## 4. Piégeage du carbone sur la surface

Les calculs réalisés dans chacune des régions nous donnent des informations sur le piégeage du carbone.

- **Région n°2**

La structure initiale permettant la libération de CO dans la région n°2 sur la surface a une énergie d'interaction relative de +0.2 eV (Équation 5.1). La Figure 5.2 montre qu'il existe des sites en surface plus stable jusqu'à -3.4 eV. Le carbone pourrait peut-être se stabiliser de quelques eV sur la surface de la zircone au lieu de former un groupement CO de manière non thermodynamiquement favorable.

- **Région n°1**

Dans la région n°1, les trois dynamiques moléculaires DM\_ZE\_S3\_350K (cf partie 3.2.2.) d'une trentaine de picosecondes ont la même configuration d'équilibre. Ces dynamiques moléculaires sont pour rappel réalisées avec une représentation explicite du solvant en partant de la configuration 3A du carbone. L'énergie d'interaction relative de la structure d'équilibre présentée sur la Figure 5.25 de ces dynamiques moléculaires est de -1 eV (Équation 5.1). Le système a donc évolué vers la stabilisation du carbone plutôt que vers le relargage de CO. Le carbone pourrait donc rester piéger à la surface, d'autant plus s'il parvient à se stabiliser davantage.

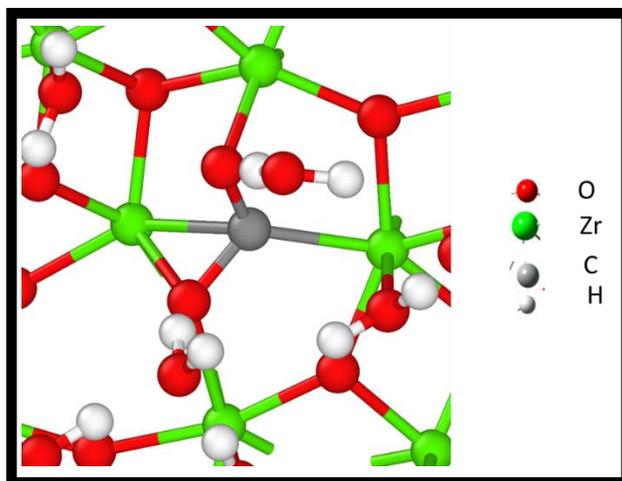


Figure 5.25 : Configuration d'équilibre calculée lors des dynamiques moléculaires DM\_ZE\_S3\_350K de 30 ps à 400 K dans la supercellule ZE\_32.76. Cette configuration est plus stable d'environ -1 eV par rapport à la configuration la plus stable.

Suite à ces informations, nous avons cherché dans la littérature les structures qui pouvaient piéger le carbone. Une des structure envisageable est la S-O<sub>2</sub>CH pour les raisons suivantes :

- La S-O<sub>2</sub>CH présente une stabilité bien supérieure aux autres structures identifiées dans la

littérature comme montré dans le Tableau 5.1.

- La S-O<sub>2</sub>CH est la seule à présenter une énergie d'adsorption supérieure à celle de l'eau (en considérant le nombre de zirconium impliqué).
- La libération des molécules d'intérêt à partir d'une structure S-O<sub>2</sub>CH est mentionnée dans la littérature via la réaction du gaz à l'eau (Cerón *et al.*, 2013). Mais celle-ci nécessite un chauffage de 350 °C ne correspondant pas à nos conditions. Aucun mécanisme de libération des molécules d'intérêts n'a donc été identifié à partir de la S-O<sub>2</sub>CH.

La S-O<sub>2</sub>CH présente différentes stabilités suivant sa configuration en raison des trois types d'oxygène (biponté, triponté et quadriponté) de la surface. La S-O<sub>2</sub>CH la plus stable est liée à deux atomes d'oxygène monopontés différents comme montré sur la Figure 5.26 avec les résultats de Korhonen *et al.* La structure serait environ 0.2 eV moins stable si elle faisait intervenir deux atomes d'oxygène monopontés liés au même zirconium. Elle est moins stable d'environ 0.4 eV si le carbone effectue une liaison avec un oxygène biponté et avec un oxygène monoponté.

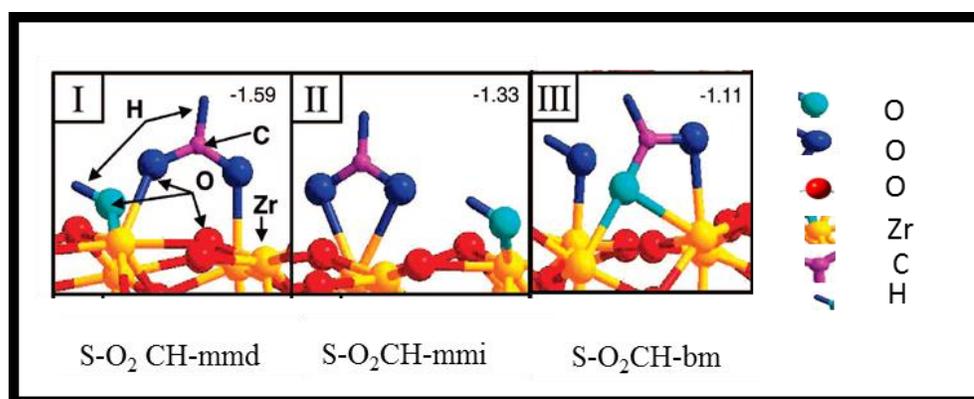


Figure 5.26 : Représentation des différents types de S-O<sub>2</sub>CH avec leurs énergies d'adsorption en eV calculées dans la littérature (Korhonen *et al.*, 2008) sur une surface (111) de ZrO<sub>2</sub>-m hydratée avec une seule molécule d'eau. Les indices b, m, d et i signifient respectivement biponté, monoponté, différent et identique. Les nombres indiqués indiquent l'énergie d'adsorption de la structure correspondante en eV.

La formation de la structure S-O<sub>2</sub>CH est donc étudiée. Un premier mécanisme à partir de la S-CO est proposé par Jackson et Eckerdt et présenté sur la Figure 5.26. Cette réaction nécessite le réarrangement de trois liaisons avec le clivage d'une liaison O-H et la formation des deux liaisons C-O et C-H. Aucune mesure expérimentale n'existe en revanche pour l'énergie d'activation. La plus basse énergie d'activation calculée de 1.60 eV (154 kJ/mol, Kouva *et al.*) est en accord avec la température minimale d'observation de cette réaction de 275 °C (Kouva *et al.*, 2014). Kouva *et al.* n'ont pas précisé le mécanisme détaillé utilisé dans leurs calculs. La probabilité de cette réaction est quasi-nulle dans nos conditions compte tenu des énergies d'activation calculées. Nous n'avons pas identifié de mécanisme

permettant la formation de la S-O<sub>2</sub>CH possible dans nos conditions à partir des données de la littérature.

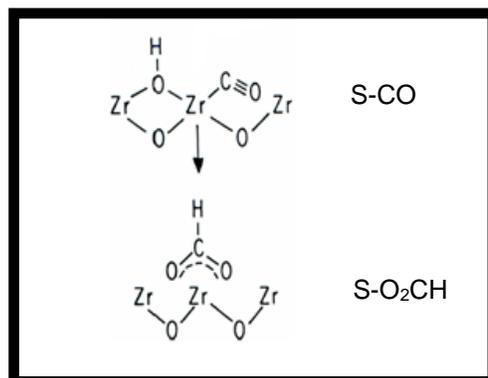


Figure 5.27 : Proposition de mécanisme pour l'évolution de la S-CO en S-O<sub>2</sub>CH (Jackson & Eckerdt, 1990)

Nous avons ensuite cherché un mécanisme de formation de la S-O<sub>2</sub>CH en prenant en compte la localisation initiale du carbone en subsurface. Il « suffit » au carbone de se lier à deux atomes d'oxygène pendant ou après sa migration subsurface-surface. Les atomes d'hydrogène restants pourraient être repris par des ions hydroxyles présents en solution. La structure pourrait cependant ne pas correspondre à la configuration de la S-O<sub>2</sub>CH présentée dans le Tableau 5.1. Effectuer une liaison avec deux atomes d'oxygène monopontés dès la première étape après la migration subsurface-surface hydratée est assez peu probable compte tenu de la localisation initiale du carbone en subsurface. Former une liaison avec un oxygène biponté ou triponté est plus probable dans un premier temps. La structure S-O<sub>2</sub>CH-bm est donc une probable issue à la suite de la migration. La structure la plus stable (-3.45 eV en énergie d'interaction relative définie à l'Équation 5.1) de la Figure 5.2 est très proche de la S-O<sub>2</sub>CH-bm avec un hydrogène en plus. Former une S-O<sub>2</sub>CH-bm pourrait donc stabiliser le carbone très fortement.

Nous avons identifié des sites en surface qui pourraient piéger le carbone. Les sites les plus stables en surface ont une structure S-O<sub>2</sub>CH. Aucun mécanisme possible de formation de la S-O<sub>2</sub>CH dans nos conditions n'a été identifié dans la littérature. Nous avons pu imaginer un mécanisme potentiellement probable en prenant en compte la localisation initiale en subsurface du carbone. Celui-ci resterait néanmoins à tester.

La forte différence entre les études de la littérature et notre problématique réside cependant dans les échelles de temps. Nous ne sommes pas sur une échelle de temps de l'heure mais sur une échelle de temps des milliers d'années. La différence aussi entre l'adsorption de deux molécules d'eau et une structure de type S-O<sub>2</sub>CH est au maximum de l'ordre de 0.5 eV. Le gap en énergie serait

franchissable. Nous avons eu ce bon mouvement initial avec la libération de CO comme montré sur la Figure 5.16 avec une énergie d'activation de 0.4 eV. Le départ d'un groupement d'intérêt devrait se réaliser à un moment donné et il ne devrait pas s'adsorber de nouveau en surface compte tenu de la plus haute stabilité du système lorsque le groupement n'est pas lié à la surface. Le mot temporaire peut ainsi signifier quelques années dans notre cas. Compte tenu des fortes énergies pour libérer CO<sub>2</sub> dans la réaction du gaz à l'eau, CO devrait être principalement formé et pas CO<sub>2</sub> par le mécanisme le plus direct. Mais il peut exister des mécanismes indirects permettant la formation de CO<sub>2</sub>.

L'échelle de temps de notre étude diffère fortement de celles de la littérature. Le relâchement du carbone dans une structure de type S-O<sub>2</sub>CH pourrait donc être possible si on considère qu'il faudrait une année pour désorber le carbone. Nous ne pouvons donc pas conclure sur le piégeage du carbone mais nous avons proposé des éléments de réponse.

## Conclusion

Les points suivants ont été analysés pendant l'étude :

- Nous avons effectué un balayage des sites du carbone sur l'ensemble de la surface pour déterminer les régions de la surface qui présentent les sites les plus stables. Les sites sont plus stables en surface qu'en subsurface comme lorsque la surface n'était pas hydratée.
- Nous avons choisi les deux régions sur la surface qui possèdent les sites les plus stables de subsurface pour l'étude de la migration subsurface-surface. Elles sont toutes deux configurées en pentagone. Les énergies d'activation pour la migration subsurface-surface sont de 0.40 eV et 0.50 eV respectivement dans les régions n°1 et n°2. Ces valeurs sont comparables à celles calculées avec une surface non hydratée. Tous les chemins de migration les moins énergétiques font intervenir les atomes d'oxygène tripointés milieu E et G. La migration subsurface-surface hydratée est donc probable à 50 °C.
- Le pH est pris en compte localement grâce à l'ajout de groupements OH<sup>-</sup> qui viennent se lier à un hydrogène de l'environnement proche du carbone. Le proche environnement du carbone est ainsi très peu protoné pour l'étude de la spéciation.
- Les données de la littérature sur l'adsorption de molécules d'intérêt sur la surface sont utilisées pour notre étude de spéciation afin d'identifier les mécanismes de plus faible énergie. Elles présentent la différence de considérer le carbone initialement au-dessus de la surface et non en subsurface. Nous avons recalculé un élément de chacune des 6 familles de Structures moléculaires carbonées identifiées dans la littérature (S).
- Nous avons identifié dans la littérature que le mécanisme de formation de CO serait dans nos conditions avec la structure S-CO comme point de départ. Nous avons justement une

structure S-CO dans la région n°2. Nous avons ainsi calculé une énergie d'activation de l'ordre de 0.5 eV. Le départ de CO nécessite aussi 0.4 eV à partir de la structure n°3B dans la région n°1.

- La formation de CO<sub>2</sub> directement est probable dans nos conditions à partir de la structure n°3B avec une énergie d'activation maximale de 0.2 eV.
- La libération de CH<sub>4</sub> semble en revanche peu probable car elle nécessite de passer par une structure de type S-OCH<sub>3</sub> très instable.
- Des éléments de réponse ont pu être apportés sur le piégeage du carbone qui semblerait probable.

Un schéma bilan des évolutions possibles du carbone est proposé sur la Figure 5.28.

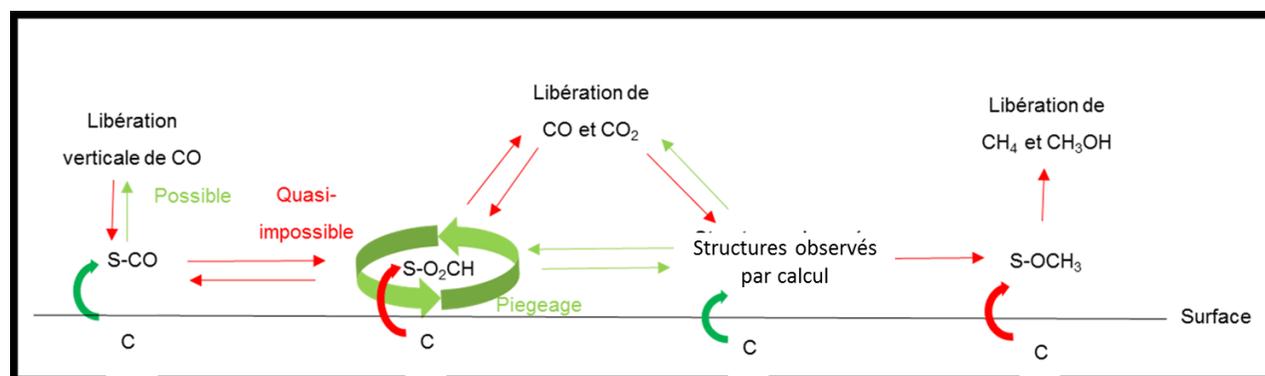


Figure 5.28 : Schéma bilan des évolutions du carbone déduit des informations retenues de la littérature et des calculs de cette étude. SM est l'abréviation pour Structure Moléculaire. Les flèches vertes et rouge témoignent respectivement d'une évolution très probable et très peu probable.

## Références

- Bensitel, M., Movarek, V., Lamotte, J., Saur, O. & Lavalley, J.-C. (1987). *Spectrochim. Acta.* **43A**, 1487–1491.
- Bolis, V., Morterra, C., Volante, M., Orio, L. & Fubini, B. (1990). *Am. Chem. Soc.* **6**, 695–701.
- Cerón, M. L., Herrera, B., Araya, P., Gracia, F. & Toro-Labbé, A. (2013). *J. Mol. Model.* **19**, 2885–2891.
- Dulaurent, O. & Bianchi, D. (2001). *Appl. Catal. Gen.* **207**, 211–219.
- Jackson, N. B. & Eckerdt, J. G. (1990). *J. Catal.* **126**, 31–45.
- Kondo, J., Abe, H., Sakata, Y., Maruya, K., Domen, K. & Onishi, T. (1988). *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases.* **84**, 511.

Korhonen, S. T., Calatayud, M. & Krause, A. O. I. (2008). *J. Phys. Chem. C*. **112**, 16096–16102.

Kouva, S., Andersin, J., Honkala, K., Lehtonen, J., Lefferts, L. & Kanervo, J. (2014). *Phys Chem Chem Phys*. **16**, 20650–20664.

Kouva, S., Honkala, K., Lefferts, L. & Kanervo, J. (2015). *Catal. Sci. Technol.* **5**, 3473–3490.

Morterra, C., Orio, L. & Emanuel, C. (1990). *J Chem Soc Faraday Trans.* **86**, 3003–3013.

Rezaei, M., Alavi, S. M., Sahebdehfar, S. & Yan, Z.-F. (2006). *Energy Fuels*. **20**, 923–929.

Shishkin, M. & Ziegler, T. (2008). *J. Phys. Chem. C*. **112**, 19662–19669.



## Conclusion générale

La face  $(\bar{1}11)$  la plus stable de la phase monoclinique a été choisie dans ce travail. Des méthodes de simulation multi-échelles (DFT et KMC) ont été utilisées pour calculer le coefficient de diffusion du carbone à l'interface zirconium-vide. La DFT a ainsi été utilisée pour déterminer les énergies de migration et les fréquences d'attaque des sauts du carbone mais aussi pour calculer les énergies d'activation pour la désorption du carbone. Les modèles (principalement des supercellules avec 5 (ZV5) ou 12 (ZV12) couches de zirconium) et les paramètres de calcul ont été optimisés pour l'étude du carbone en volume, en subsurface, en surface anhydre et en surface hydratée. La subsurface d'une profondeur de 0.7 nm est associée aux 2 couches pour lesquelles l'énergie d'interaction du carbone est différente de celle du volume. Un schéma bilan des principaux résultats obtenus est proposé à la Figure C.1.

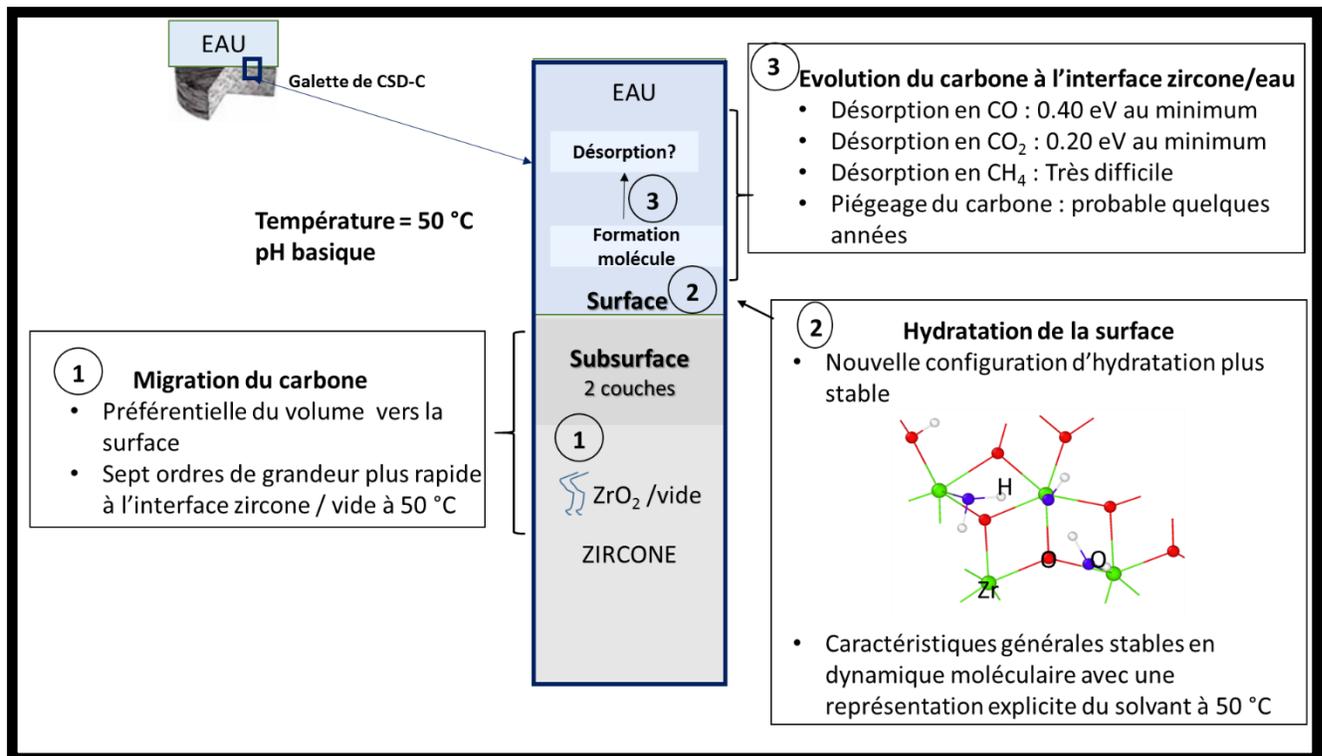


Figure C.1 : Schéma bilan des principaux résultats de la thèse

① Les chemins de migration et les énergies de migration associées sur la surface anhydre ont été déterminés entre les 15 sites identifiés. Les résultats du Monte Carlo Cinétique mettent en évidence une migration à une dimension via le chemin défini par les cinq sites de surface SR2-SR11-SR4-SR7-SR9. Le coefficient de diffusion de  $10^{-15}$  cm<sup>2</sup>/s à 50 °C est sept ordres de grandeur plus élevés que dans le volume. La migration est donc plus rapide à l'interface zircone/vide (par rapport à celle en volume) mais reste cependant limitée à l'ordre du millimètre sur 100 000 ans.

Le carbone à la frontière du volume et de la subsurface migre préférentiellement vers la surface. Cette direction préférentielle s'explique parce que les relaxations des atomes de zirconium et d'oxygène de la dernière couche (vers la surface) sont plus importantes. Deux phénomènes sont ainsi observés lorsque le carbone migre du volume vers la surface :

- Le carbone peut adopter des configurations de moins en moins contraintes et donc de plus en plus favorables. La stabilité du carbone augmente ainsi jusqu'à 1 eV.
- Les chemins de migrations nécessitent de moins en moins d'énergie. Les atomes peuvent en effet être de plus en plus facilement déplacés pour faciliter un chemin de migration au carbone. L'énergie de migration effective dans le volume est ainsi de 1.19 eV (Xu, 2015) alors que l'énergie minimale de migration subsurface-surface anhydre n'est que de 0.2 eV.

Le retour du carbone vers le volume une fois en subsurface ou en surface est improbable avec une énergie minimale de migration dans le sens surface anhydre-subsurface de 1.18 eV. La migration latérale en subsurface n'est pas non plus favorisée et l'énergie de migration minimale calculée au sein de la première intercouche de subsurface est de 1.09 eV.

② Nous avons ensuite analysé l'hydratation de la surface ( $\bar{1}11$ ) en statique avec une monocouche d'eau. Notre configuration la plus stable n'est pas identique aux deux autres configurations présentées dans la littérature (Piskorz *et al.*, 2011; Korhonen *et al.*, 2008). Les positions des atomes d'hydrogène changent très significativement dans ces trois configurations. Les positions des atomes d'oxygène sont en revanche proches car les mêmes atomes de zirconium sont liés. Notre configuration serait plus stable que les deux autres de la littérature. Nous avons pu constater sa stabilité en effectuant deux analyses supplémentaires :

- Une dynamique moléculaire *ab initio* à 350 K de 70 ps n'a pas conduit à un changement de la configuration d'hydratation.
- L'augmentation des degrés de liberté des molécules d'eau (par la multiplication par quatre de l'aire de la surface) n'a pas permis de déterminer une structure plus stable. La périodicité selon les vecteurs de base de la surface n'a ainsi pas été modifiée en essayant d'adsorber une molécule d'eau supplémentaire sur les atomes de zirconium. L'étude a été réalisée à la fois en statique et en dynamique moléculaire.

L'hydratation de la surface a aussi été caractérisée lors de l'interaction de la zircone avec le solvant explicitement décrit afin de tester l'effet des molécules d'eau sur la structure monocouche. Le solvant seul a d'abord été simulé en dynamique moléculaire pendant au moins 50 ps à 323 K. Les fonctions d'autocorrélation et la répartition en oxygène en fonction de la hauteur de la supercellule ont été vérifiées pour assurer une bonne représentation du solvant. Le réarrangement de l'eau en couche d'hydratation a été caractérisé sur 8 Å au-dessus de la surface. La répartition moyenne des atomes d'oxygène en fonction de la hauteur de la supercellule présente certaines complexités au niveau de la première couche d'hydratation. Celles-ci ont été expliquées avec la variation de la hauteur des atomes de zirconium de surface mais aussi avec les différences des proportions de présences des groupements OH et OH<sub>2</sub> pour chaque zirconium. Les caractéristiques générales de la configuration de la monocouche d'hydratation calculées en statique sont néanmoins maintenues au cours de la dynamique moléculaire même si les positions des atomes d'hydrogène fluctuent. C'est pourquoi nous avons pu utiliser la configuration d'hydratation calculée en statique pour l'étude du comportement du carbone à l'interface.

La configuration d'hydratation prise en compte correspond néanmoins à celle d'un solvant très acide d'après le modèle MUSIC. Des groupements HO· sont donc ajoutés localement au niveau du carbone pour prendre en compte le pH basique. La diminution du nombre d'hydrogène dans l'environnement du carbone stabilise par ailleurs davantage sa structure sur la surface.

**3** Nous avons ensuite analysé l'analyse du comportement du carbone à partir des sites les plus stables de la première intercouche de subsurface. Deux localisations en première couche de subsurface ont été choisies après avoir caractérisé 70 sites du carbone dans le système. L'énergie minimale de migration subsurface-surface hydratée du carbone de 0.4 eV est du même ordre de grandeur que celle avec la surface anhydre. Nous avons identifié deux atomes d'oxygène (E et G) de

la surface qui sont impliqués dans les chemins de plus basse énergie de migration subsurface-surface que la surface soit hydratée ou non. Ils sont les seuls à avoir une augmentation de leurs coordonnées suivant le vecteur normal à la surface lors de l'optimisation de géométrie dans laquelle les atomes de la surface ont été initialement positionnés dans la configuration du volume.

Le pH pris localement en compte grâce à l'ajout de groupements OH<sup>-</sup> stabilise davantage le système, notamment grâce aux nouvelles liaisons hydrogènes. Le proche environnement du carbone est ainsi très peu protoné pour analyser la formation des molécules carbonées. Les informations sur l'adsorption de molécules d'intérêt à la surface dans la littérature ont été utilisées afin de considérer des évolutions probables du carbone dans nos conditions. Nous avons pris en compte leurs différences qui consistent à présenter le carbone initialement au-dessus de la surface et non en subsurface. La libération du CO peut nécessiter une faible énergie d'activation (0.4 eV). Elle est cependant de plus en plus difficile lorsque le carbone gagne en stabilité sur la surface et lorsque le solvant est explicitement décrit. Un mécanisme de libération du CO<sub>2</sub> ne nécessitant qu'une faible énergie d'activation de 0.2 eV, a été identifié grâce à une analyse des structures de la littérature. La désorption de CH<sub>4</sub> serait improbable car elle nécessite de passer par une structure hautement instable (+3 eV par rapport au site le plus stable de subsurface).

### **Perspectives :**

Toutes ces analyses pourraient être complétées par des études complémentaires que nous avons explicitées :

- Les mécanismes permettant au carbone de se stabiliser dans les structures identifiées sur la surface seraient intéressants à estimer. Une énergie d'activation accessible dans nos conditions pour les réaliser signifierait un temps de piégeage élevé du carbone à la surface.
- Les analyses de la désorption pourrait être aussi menées sur d'autres molécules comme COOH ou CH<sub>3</sub>OH afin d'avoir un spectre plus complet des molécules potentiellement libérées.
- La désorption du carbone peut être favorisée grâce à la migration des atomes d'oxygène en surface et en subsurface. Une expérience a été réalisée au laboratoire XUV de l'université de Twente au Pays-Bas avec une plaque de zircaloy 4 d'EDF préalablement corrodée à 360 °C pendant 2400 h en autoclave. La plaque contenant initialement de l'oxygène 16 a été soumise à un flux d'atomes d'oxygène 18 radicalaires. Une

concentration significative en oxygène 18 a ensuite été mesurée en subsurface de la zircon. La rugosité de la plaque ne nous a néanmoins pas permis de confirmer totalement cette diffusion. Des détails supplémentaires sont donnés en Annexe C.1. Ceci est une perspective possible puisque les migrations pourraient créer des réarrangements et nous avons mesuré que l'énergie de migration diminuait en présence de lacune (de 0.4 eV à 0.2 eV pour un saut représentatif).



## Annexes

## Table des matières

<b>ANNEXES .....</b>	<b>195</b>
<i>Annexe 2.1 : Représentation des plans (111) de la littérature .....</i>	<i>197</i>
<i>Annexe 3.1 : Paramètres structuraux de la zirconite monoclinique.....</i>	<i>198</i>
<i>Annexe 3.2 : Convergence de l'énergie des différents systèmes de référence : points K et énergie de coupe nécessaire pour les différents pseudopotentiels utilisés .....</i>	<i>199</i>
<i>Annexe 3.3 : Equivalence entre les maillages en points K dans la zirconite et dans le zirconium .....</i>	<i>200</i>
<i>Annexe 3.4 : Énergie de formation de la zirconite .....</i>	<i>201</i>
<i>Annexe 3.5. Optimisation des paramètres avec l'énergie de formation du carbure de zirconium .....</i>	<i>203</i>
<i>Annexe 3.6 : Effet des pseudopotentiels et des énergies de coupe sur un site de l'atome de carbone .....</i>	<i>208</i>
<i>Annexe 3.7 : Énergies de migration et fréquences d'attaque entre les sites de surface .....</i>	<i>209</i>
<i>Annexe 4.1. Effets des pseudopotentiels et des énergies de coupe sur l'adsorption de la première molécule d'eau .....</i>	<i>211</i>
<i>Annexe 5.1 : Effet de la configuration optimale sur la stabilité des sites .....</i>	<i>212</i>
<i>Annexe 5.2 : Distance avec les atomes voisins pour les sites du carbone de surface et de subsurface dans la région n°2 .....</i>	<i>213</i>
<i>Annexe 5.3 : Spectre infrarouge pour mettre en évidence les structures S-O<sub>2</sub>COH et S-O<sub>2</sub>CO.....</i>	<i>216</i>
<i>Annexe 5.4 : Discussion sur la désorption de CH<sub>3</sub>OH .....</i>	<i>217</i>
<i>Annexe 5.5 : Informations sur la désorption de HCOH et HCOOH .....</i>	<i>218</i>
<i>Annexe C.1 : Mise en évidence des échanges d'atomes d'oxygène en surface et subsurface de la zirconite.....</i>	<i>219</i>

Annexe 2.1 : Représentation des plans ( $\bar{1}11$ ) de la littérature

La Figure A.2.1 donne les représentations du plan ( $\bar{1}11$ ) de la zirconite monoclinique dans la littérature (Ricca *et al.*, 2015; Syzgantseva *et al.*, 2010). Celles-ci sont comparables à notre représentation.

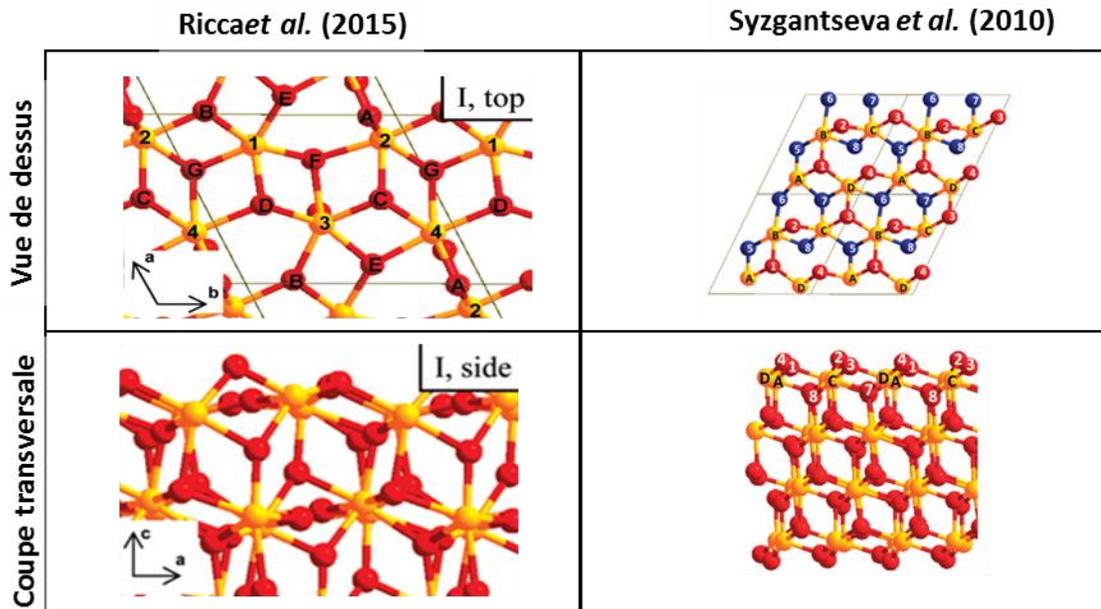


Figure A.2.1. : Représentations surfaciques du plan ( $\bar{1}11$ ) de  $ZrO_2-m$  sur une surface  $\vec{v}_1 \times \vec{v}_2$  par Ricca *et al.* en 2015 (*gauche*) (*a* représente  $\vec{v}_1$ , *b* représente  $-\vec{v}_2$  dans la colonne de gauche et *c* représente  $\vec{v}_3$ ) et sur une surface  $2\vec{v}_1 \times 2\vec{v}_2$  par Syzgantseva *et al.* en 2010 (*droite*). Les images du haut et du bas sont respectivement en vue de dessus et en vue de côté.

## Annexe 3.1 : Paramètres structuraux de la zircon monoclinique

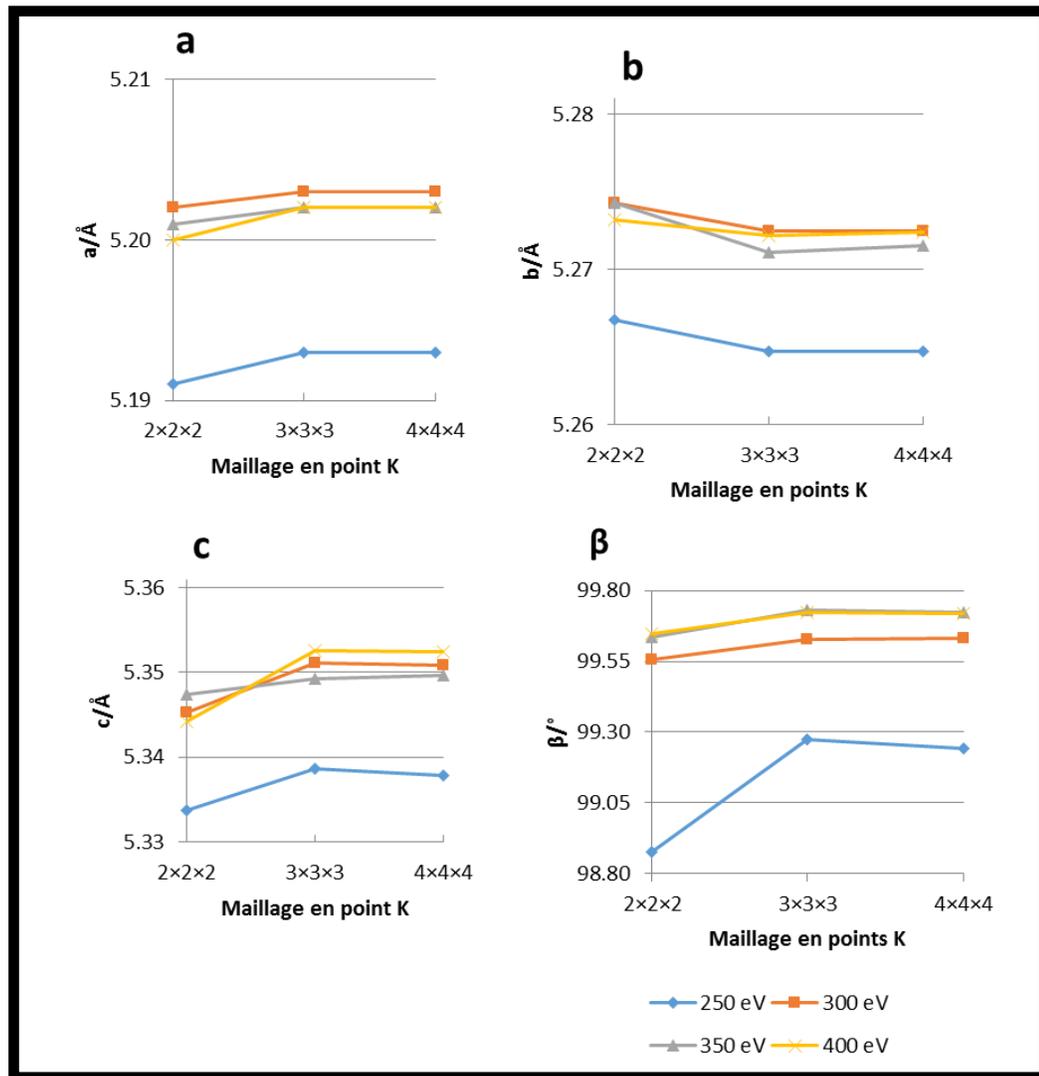


Figure A.3.1 : Évolution des paramètres structuraux de la zircon monoclinique en fonction du maillage en points K et de l'énergie de coupure pour les pseudopotentiels Zr\_nosc et O\_s.

Annexe 3.2 : Convergence de l'énergie des différents systèmes de référence : points K et énergie de coupure nécessaire pour les différents pseudopotentiels utilisés

Type d'optimisation	Métal/ Molécule	Quadruplet ou triplet de paramètres			
		Pseudopotentiel		Maillage en points K(*)	Énergie de coupure (**) (eV)
		Oxygène	Zirconium		
ISIF = 3	Zircon	Std	Nosc	$3 \times 3 \times 3$	450
			Sc		
		Soft	Nosc		400
			Sc		
	Zirconium	/	Nosc		250
			Sc		
ISIF = 2	Dioxygène (***)	Std	/	$2 \times 2 \times 2$	300
		Soft			

Tableau A.3.2 : Énergie de coupure et points K nécessaire pour atteindre la convergence de l'énergie des mailles de référence en fonction des pseudopotentiels utilisés. Les mailles de zircon, zirconium et le dioxygène sont analysés. (\*) Maillage en points K "équivalent Zircon" (\*\*) Énergies de coupure pour lesquelles une convergence absolue est calculée. (\*\*\*) Moment magnétique pris en compte. ISIF = 3 et ISIF = 2 signifie respectivement que l'optimisation de géométrie est effectuée à volume variable et à volume constant.

Annexe 3.3 : Equivalence entre les maillages en points K dans la zircone et dans le zirconium

Zircone	Zirconium
$2 \times 2 \times 2$	$3 \times 3 \times 2$
$3 \times 3 \times 3$	$5 \times 5 \times 3$
$4 \times 4 \times 4$	$7 \times 7 \times 4$
$5 \times 5 \times 5$	$8 \times 8 \times 5$
$7 \times 7 \times 7$	$12 \times 12 \times 7$
$9 \times 9 \times 9$	$15 \times 15 \times 9$

Tableau A.3.3 : Équivalence entre les maillages en points K de la cellule unitaire de zircone et de la cellule unitaire de zirconium pour le calcul de l'énergie de formation de la zircone.

## Annexe 3.4 : Énergie de formation de la zircone

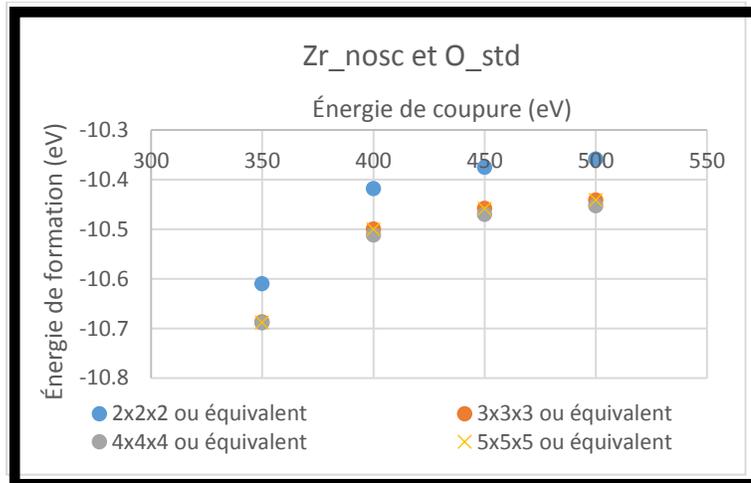


Figure A.3.4.1 : Énergie de formation de la zircone en fonction du maillage en points K et des énergies de coupure avec les pseudopotentiels Zr\_nosc et O\_std.

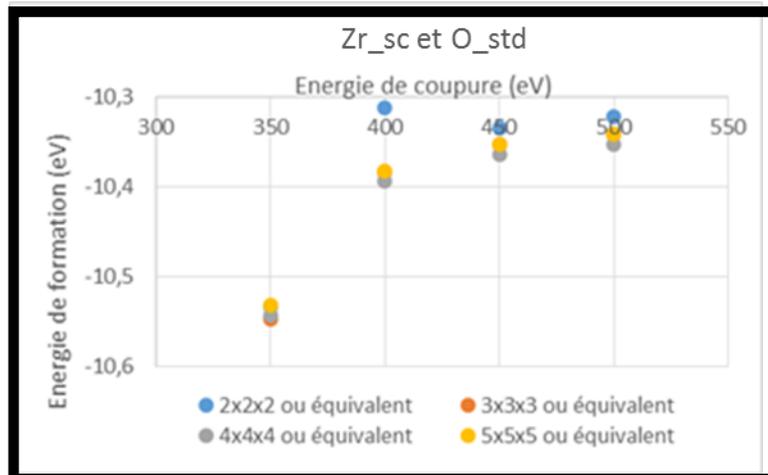


Figure A.3.4.2 : Énergie de formation de la zircone en fonction du maillage en points K et des énergies de coupure avec les pseudopotentiels Zr\_sc et O\_std.

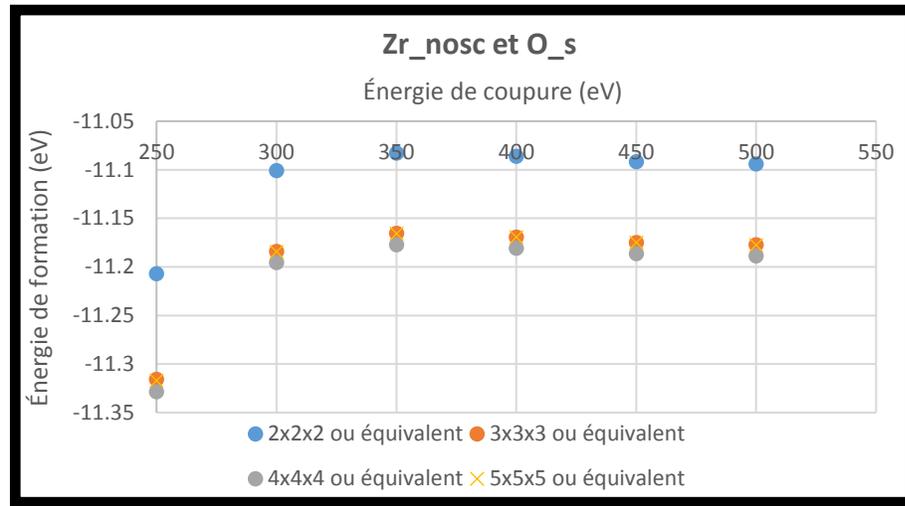


Figure A.3.4.3 : Énergie de formation de la zirconite en fonction du maillage en points K et de l'énergie de coupure avec les pseudopotentiels Zr\_nosc et O\_s.

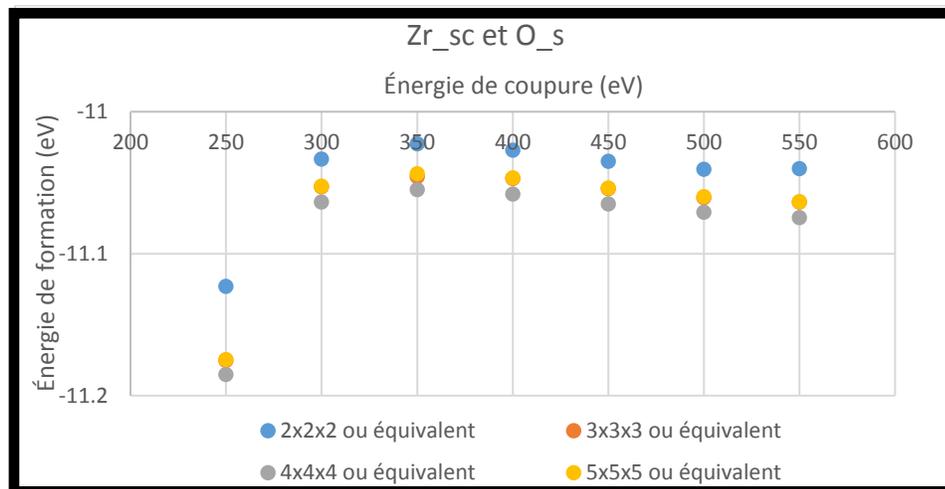


Figure A.3.4.4 : Énergie de formation de la zirconite en fonction du maillage en points K et de l'énergie de coupure avec les pseudopotentiels Zr\_sc et O\_s.

### Annexe 3.5. Optimisation des paramètres avec l'énergie de formation du carbure de zirconium

Nous calculons l'énergie de formation du carbure de zirconium pour vérifier la bonne représentation de l'interaction entre le carbone et le zirconium.

#### Carbure de zirconium

Le carbure de zirconium a une structure cubique avec  $a = b = c = 4.70 \text{ \AA}$  et  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$  (Kempter & Fries, 1960). Les positions de Wyckoff sont  $(0, 0, 0)$ ,  $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ ,  $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$  et  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$  pour les atomes de zirconium et  $(\frac{1}{2}, 0, 0)$ ,  $(0, 0, \frac{1}{2})$ ,  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$  et  $(0, \frac{1}{2}, 0)$  pour les atomes de carbone. La valeur convergée du paramètre de maille suite à une optimisation de géométrie à volume variable est de  $4.73 \text{ \AA}$ . Cette valeur est en bon accord avec les résultats expérimentaux. L'énergie du motif de carbure de zirconium est convergée pour un maillage en points K de  $3 \times 3 \times 3$  et une énergie de coupure de 300 eV pour les pseudopotentiels Zr\_nosc et C\_s. Les résultats sont montrés sur les Figures A.3.5.1 et A.3.5.2.

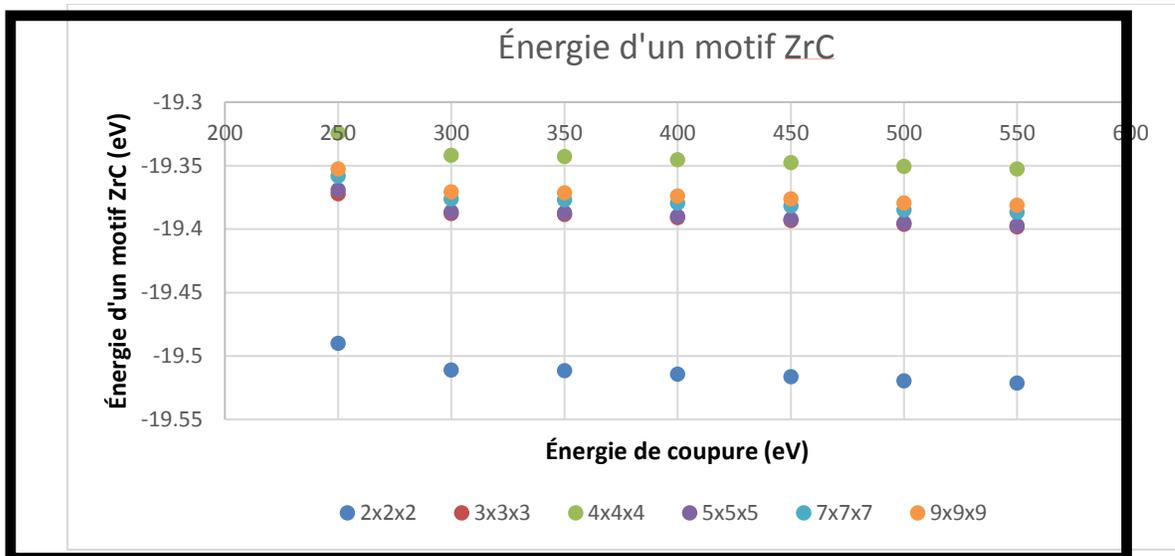


Figure A.3.5.1 : Énergie d'un motif de carbure de zirconium en fonction du maillage en points K et de l'énergie de coupure pour les pseudopotentiels Zr\_nosc et C\_s.

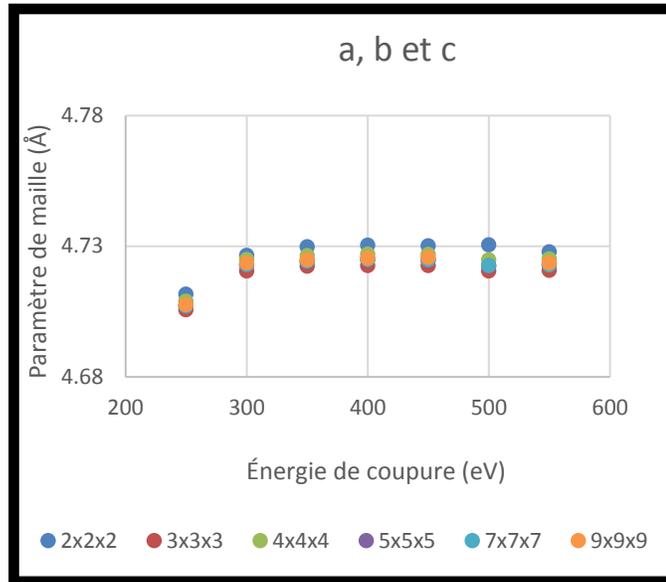


Figure A.3.5.2 : Évolution du paramètre de maille en fonction des énergies de coupure et du maillage en points K pour les pseudopotentiels Zr\_nosc et C\_s.

### Diamant

Le diamant a une structure cubique avec  $a = b = c = 3.57 \text{ \AA}$  et  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$  (Paoletti & Tuccianore, 1997). Les positions de Wyckoff sont  $(0, 0, 0)$ ,  $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ ,  $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ ,  $(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{2})$ ,  $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$ ,  $(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$ ,  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$  et  $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4})$ . Nous obtenons une valeur convergée du paramètre de maille avec un maillage en points K de  $2 \times 2 \times 2$  et une énergie de coupure de 300 eV avec le pseudopotentiel C\_s. Les résultats sont présentés sur les Figures A.3.5.3 et A.3.5.4. La valeur du paramètre de maille de 3.57 Å est en bon accord avec la littérature. L'énergie d'un carbone dans la maille du diamant atteint sa convergence pour un maillage en points K de  $3 \times 3 \times 3$  et une énergie de coupure de 300 eV.

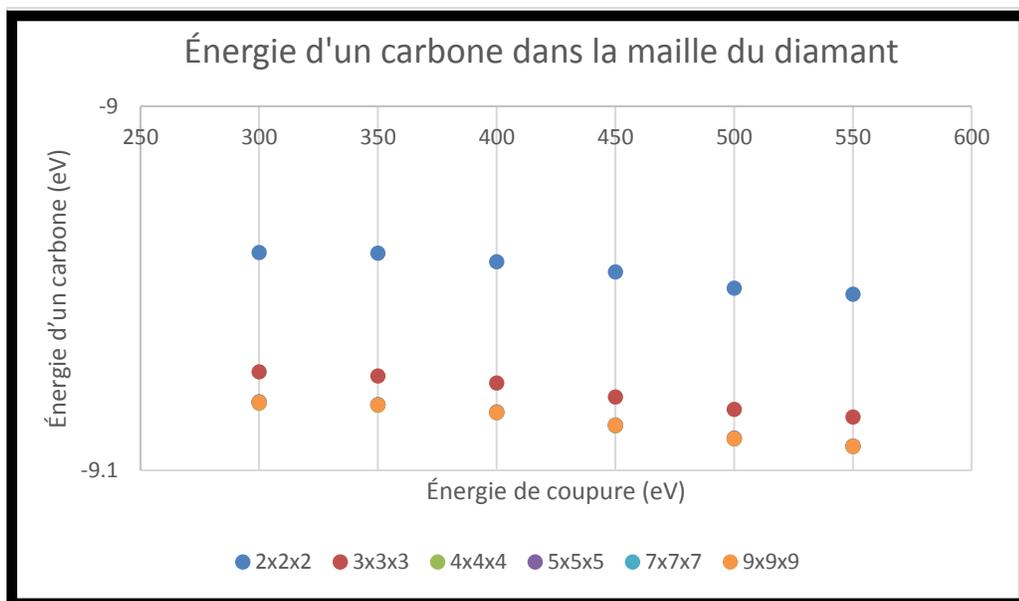


Figure A.3.5.3 : Énergie d'un carbone dans la maille du diamant en fonction du maillage en points K et de l'énergie de coupure pour le pseudopotentiel C<sub>s</sub>.

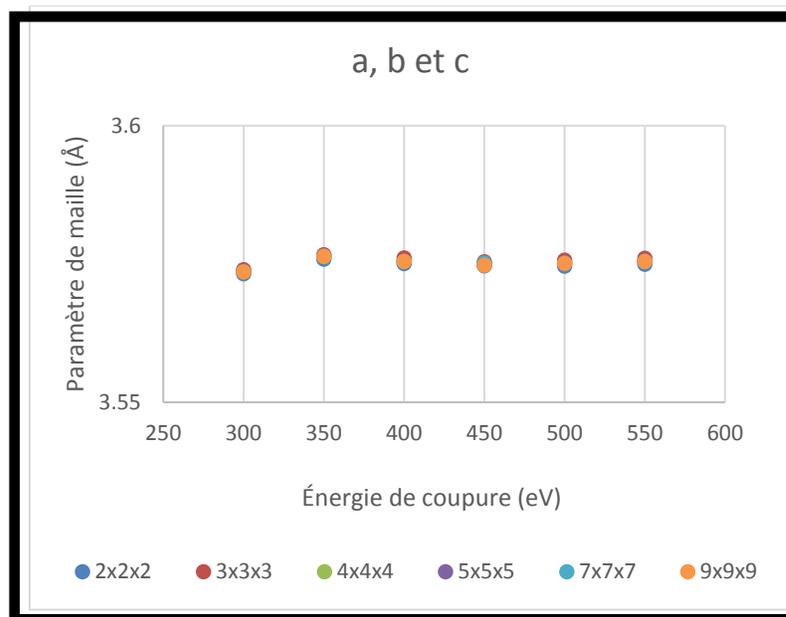


Figure A.3.5.4 : Évolution du paramètre de maille en fonction du maillage en points K et de l'énergie de coupure pour le pseudopotentiel C<sub>s</sub>.

Le Tableau A.3.5.1 synthétise les maillages en points K et énergies de coupure calculés optimaux pour chaque cristal avec les pseudopotentiels Zr<sub>nosc</sub> et C<sub>s</sub>.

Type d'optimisation	Métal ou molécule	Triplet ou quadruplet de paramètres			
		Pseudopotentiel		Maillage en points K (*)	Énergie de coupure (eV) (**)
		Carbone	Zirconium		
ISIF = 3	Carbure de zirconium	Soft	Nosc	3 × 3 × 3	250
	Diamant		/		300

Tableau A.3.5.1 : Synthèses des meilleurs maillages en points K et des meilleures énergies de coupure en fonction des pseudopotentiels utilisés pour le carbure de zirconium et le diamant.

### Énergie de formation du carbure de zirconium

Nous utilisons les résultats de la partie 4.1.1 sur le zirconium pour calculer l'énergie de formation du carbure de zirconium. Les correspondances pour le maillage en points K sont données dans le Tableau A.3.5.2.

Zirconium	ZrC	Diamant
$a = b = 3.23 \text{ \AA}, c = 5.15 \text{ \AA}$	$a = b = c = 4.69 \text{ \AA}$	$a = b = c = 3.57 \text{ \AA}$
3 × 3 × 2	2 × 2 × 2	3 × 3 × 3
5 × 5 × 3	3 × 3 × 3	5 × 5 × 5
7 × 7 × 4	4 × 4 × 4	7 × 7 × 7
8 × 8 × 5	5 × 5 × 5	8 × 8 × 8
12 × 12 × 7	7 × 7 × 7	12 × 12 × 12
15 × 15 × 9	9 × 9 × 9	15 × 15 × 15

Tableau A.3.5.2 : Correspondance des maillages en points K des cellules unitaires de zirconium, de carbure de zirconium et du diamant pour le calcul de l'énergie de formation du carbure de zirconium.

L'énergie de formation du carbure de zirconium calculé expérimentalement est de  $-2.038 \text{ eV}$  par motif (Peter & Mallard, 2014). La valeur convergée de notre calcul est de  $-1.85 \text{ eV}$  par motif avec

les pseudopotentiels C\_s et Zr\_nosc comme le montre la Figure A.3.5.5. L'interaction entre le carbone et le zirconium avec une énergie de coupure de 300 eV est donc bien représentée. Les paramètres choisis (pseudopotentiels Zr\_nosc et C\_s, énergie de coupure de 300 eV et maillage en points K de  $3 \times 3 \times 3$ ) représentent donc correctement l'interaction entre le zirconium et le carbone.

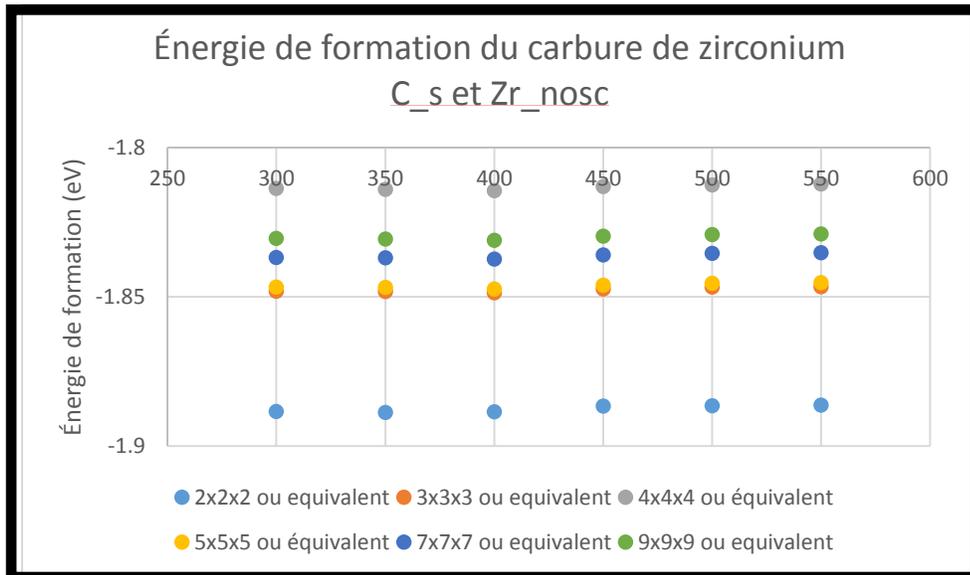


Figure A.3.5.5 : Énergie de formation du carbure de zirconium en fonction du maillage en points K et des énergies de coupure. Le maillage en points K indiqué est celui correspondant à la maille de zirconium. L'adjectif « équivalent » signifie que le maillage en points K a été adapté dans les autres cellules pour correspondre dans l'espace réciproque avec celui utilisé dans la cellule de zirconium.

## Annexe 3.6 : Effet des pseudopotentiels et des énergies de coupure sur un site de l'atome de carbone

Pseudopotentiel		Énergie de coupure (eV)	Pour le site de surface SR1				Énergie d'interaction (eV)	Énergie de surface (J/m <sup>2</sup> )
			Distance à (Å)					
Zr	O		O A	O B	Zr 1	Zr 4		
Zr_nosc	O_s	300	1.45	1.47	2.34	2.26	-5.09	0.95
Zr_nosc	O_s	350	1.45	1.47	2.34	2.27	-5.10	0.95
Zr_nosc	O_s	400	1.44	1.47	2.35	2.27	-5.10	0.95
Zr_sc	O_s	300	1.44	1.47	2.35	2.26	-5.10	0.89
Zr_sc	O_s	350	1.44	1.46	2.36	2.26	-5.11	0.89
Zr_sc	O_s	400	1.44	1.46	2.36	2.26	-5.12	0.89
Zr_nosc	O_std	450	1.42	1.45	2.35	2.28	-5.29	0.94
Zr_sc	O_std	450	1.42	1.43	2.49	2.28	-5.26	0.88

Tableau A.3.6 : Effet des pseudopotentiels et des énergies de coupure sur un site de l'atome de carbone en termes de variation des énergies d'interaction et de distances aux premiers voisins. Les plus proches voisins de l'atome de carbone sont les atomes de zirconium 1 et 4 et les atomes d'oxygène A et B. Les calculs sont effectués avec un maillage en points K de  $2 \times 2 \times 1$  et la supercellule ZV12 de dimension  $2 \vec{v}_1$  (14.89 Å)  $\times$   $2 \vec{v}_2$  (13.59 Å)  $\times$   $\vec{v}_3$  (48.50 Å). Les résultats sont identiques avec la supercellule ZV5 de dimension  $2 \vec{v}_1$  (14.89 Å)  $\times$   $2 \vec{v}_2$  (13.59 Å)  $\times$   $\vec{v}_3$  (26.04 Å).

## Annexe 3.7 : Énergies de migration et fréquences d'attaque entre les sites de surface

Site initial	Site final	Fréquence d'attaque (cm <sup>-1</sup> )	Énergie de migration (eV)	X (Å)	Y (Å)	Z (Å)
1	3	250.00	3.41	-1.160	-0.574	-2.821
1	14	187.68	0.147	-1.421	-0.739	1.340
1	20	693.73	0.12	1.067	-0.137	1.265
1	25	250.00	1.09	-0.889	-2.801	-0.439
1	33	250.00	0.80	2.063	0.504	-0.293
1	5	250.00	0.93	-1.218	-1.931	-1.252
3	1	250.00	2.87	1.160	0.574	2.821
3	4	250.00	0.66	1.501	1.455	0.305
3	12	250.00	1.03	-0.073	-1.349	1.535
3	15	250.00	1.25	-1.223	-1.467	-0.319
4	3	250.00	0.79	-1.501	-1.455	-0.305
4	6	250.00	0.81	1.269	1.018	-0.086
4	14	250.00	0.47	1.080	-0.142	1.175
5	1	250.00	1.03	1.218	1.931	1.252
5	9	250.00	0.64	-0.061	-0.965	0.957
5	12	250.00	0.20	-0.015	0.008	-0.034
5	25	250.00	1.03	0.329	-0.870	0.814
6	4	250.00	0.99	-1.269	-1.018	0.086
6	14	281.24	0.48	-0.189	-1.160	1.261
6	15	250.00	1.26	1.199	1.327	-0.541
6	31	290.27	0.68	0.550	1.109	-1.365
9	5	250.00	0.34	0.061	0.965	-0.957
9	33	250.00	1.32	-1.850	-1.867	0.005
9	59	250.00	0.04	0.831	0.513	0.081
12	3	250.00	1.48	0.073	1.349	-1.535
12	5	250.00	0.01	0.015	-0.008	0.034
12	15	250.00	1.75	-1.150	-0.117	-1.854
14	1	262.20	0.392	1.421	0.739	-1.340
14	4	250.00	0.73	-1.080	0.142	-1.175
14	6	253.21	0.422	0.189	1.160	-1.261

## Annexes

15	3	250.00	0.92	1.223	1.467	0.319
15	6	250.00	0.62	-1.199	-1.327	0.541
15	12	250.00	0.97	1.150	0.117	1.854
15	31	250.00	0.29	-0.649	-0.217	-0.824
20	1	698.92	0.57	-1.067	0.137	-1.265
20	31	197.07	0.65	0.204	-2.121	0.056
20	33	250.00	1.69	0.996	0.641	-1.557
25	1	250.00	0.23	0.889	2.801	0.439
25	5	250.00	0.07	-0.329	0.870	-0.814
25	59	250.00	0.37	0.441	0.418	0.224
31	6	380.13	0.33	-0.550	-1.109	1.365
31	15	250.00	1.28	0.649	0.217	0.824
31	20	400.35	0.08	-0.204	2.121	-0.056
31	59	250.00	0.74	-1.720	-0.125	-1.535
33	1	250.00	0.12	-2.063	-0.504	0.293
33	9	250.00	0.85	1.850	1.867	-0.005
33	20	250.00	1.46	-0.996	-0.641	1.557
59	9	250.00	0.38	-0.831	-0.513	-0.081
59	25	250.00	1.37	-0.441	-0.418	-0.224
59	31	250.00	0.76	1.720	0.125	1.535

*Tableau A.3.7 : Liste des énergies de migration et des fréquences d'attaque entre les différents sites calculés. La fréquence d'attaque est notée à  $250\text{ cm}^{-1}$  lorsqu'elle n'a pas été calculée. X, Y et Z correspondent au déplacement selon les vecteurs des coordonnées cartésiennes.*

## Annexe 4.1. Effets des pseudopotentiels et des énergies de coupure sur l'adsorption de la première molécule d'eau

Pseudopotentiel		Énergie de coupure (eV)	Pour la première molécule d'eau adsorbée :			
			Longueur des liaisons formées (Å)			Énergie d'interaction (eV)
			Zr-O-H		O-H	
Zr	O	Zr-O	O-H			
Zr_nosc	O_s	300	2.06	0.99	1.02	-1.02
Zr_nosc	O_s	350	2.06	0.99	1.02	-1.02
Zr_nosc	O_s	400	2.06	0.99	1.02	-1.02
Zr_sc	O_s	300	2.06	0.99	1.02	-1.00
Zr_sc	O_s	350	2.06	0.99	1.02	-1.01
Zr_sc	O_s	400	2.06	0.99	1.02	-1.01
Zr_nosc	O_std	450	2.06	0.99	1.02	-0.96
Zr_sc	O_std	450	2.06	0.99	1.02	-0.95

Tableau A.4.1 : Effets des pseudopotentiels et des énergies de coupure sur l'adsorption de la première molécule d'eau avec la variation de l'énergie d'adsorption et la variation des longueurs de liaison Zr-O et O-H. Les tests sont effectués avec un maillage en points  $K$  de  $3 \times 3 \times 1$  et une surface dupliquée  $2 \vec{v}_1$  (14.89 Å)  $\times$   $2 \vec{v}_2$  (13.59 Å).

## Annexe 5.1 : Effet de la configuration optimale sur la stabilité des sites

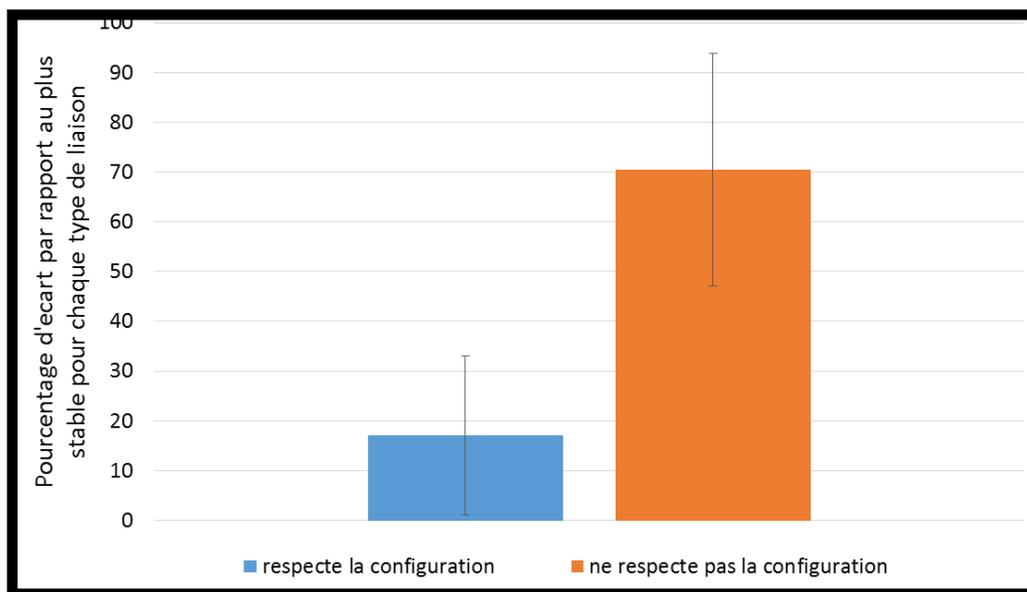


Figure A.5.1 : Classement en fonction du respect de la configuration optimale en pourcentage d'écart Les barres d'erreurs représentent les écarts types.

L'ordonnée Y dans le graphique de la Figure A.5.1 est calculée de la manière suivante pour le site  $i$  :

$$\% \text{ d'écart } (i) = \frac{E_i(i,k) - E_i(\text{plus stable à } k \text{ atome})}{E_i(\text{plus stable à } k \text{ atome})}$$

où  $E_i(i, k)$  et  $E_i(\text{plus stable à } k \text{ atome})$  sont respectivement les énergies d'interaction des sites  $i$  qui présente  $k$  atomes et du site le plus stable pour  $k$  atomes.  $k$  varie entre 1 et 4. Si l'atome  $i$  respecte la configuration idéale associé à son nombre  $k$  de liaisons, alors il est comptabilisé dans la moyenne des atomes qui « respectent la configuration ». Si l'atome  $i$  ne respecte pas la configuration idéale associée à son nombre  $k$  de liaisons, alors il est comptabilisé dans la moyenne des atomes qui « ne respectent la configuration ». Les configurations optimales sont respectivement tétraédrique, plan et linéaire lorsque le carbone effectue respectivement quatre, trois et deux liaisons fortes. Le critère de respect de la configuration optimale est uniquement visuel.

Annexe 5.2 : Distance avec les atomes voisins pour les sites du carbone de surface et de subsurface dans la région n°2

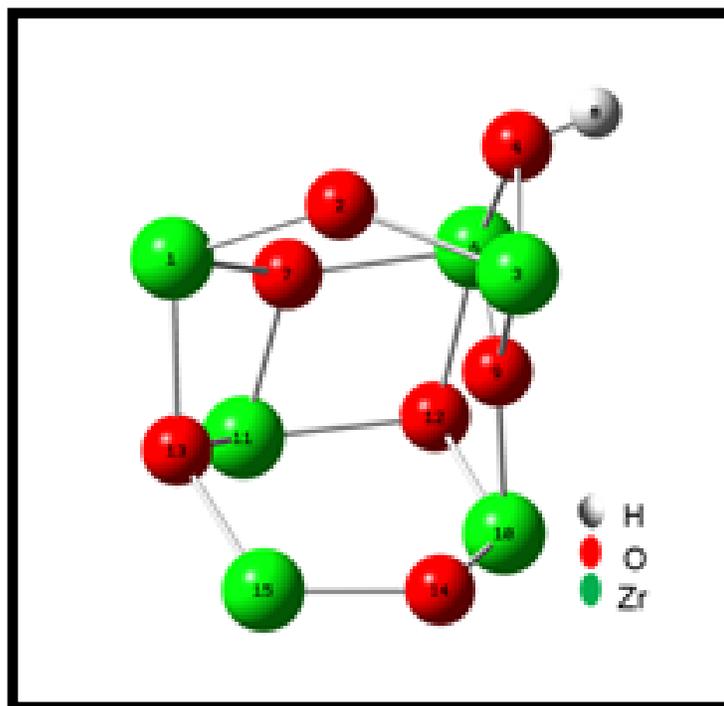


Figure A.5.2.1 : Atomes environnant le carbone en subsurface dans la région n°2.

## Annexes

Atome	Site 1	Site 2	Site 3	Site 4	Site 5	Site 6	Site 7	Site 8
1	3.15	3.55	3.42	3.57	2.86	3.05	2.75	2.94
2	1.47	2.60	2.42	2.59	2.68	1.48	1.45	1.51
3	2.18	2.29	2.28	2.38	2.88	2.73	3.13	2.76
4	3.38	3.67	3.55	4.08	3.40	2.99	3.83	3.38
5	4.22	4.41	4.31	4.80	4.25	3.82	4.76	4.25
6	3.52	3.64	3.55	4.21	2.86	2.29	3.42	2.97
7	3.12	3.32	3.20	3.68	1.53	2.43	2.57	2.58
8	1.60	1.57	1.44	2.48	1.46	1.48	2.53	1.52
9	2.75	2.93	2.86	2.91	2.42	2.65	1.57	2.35
10	3.04	2.65	2.70	2.99	2.38	2.42	2.64	2.62
11	3.71	3.68	3.63	3.99	2.62	2.71	2.48	2.64
12	3.70	3.55	3.48	4.11	2.67	2.54	3.09	2.86
13	2.39	2.29	2.31	2.18	2.46	3.02	2.24	2.40
14	2.61	1.49	1.91	1.50	2.62	2.91	2.74	2.73
Atom	Site 9	Site 10	Site 11	Site 12	Site 13	Site 14	Site 15	Site 16
1	3.34	3.19	2.25	4.58	2.20	3.92	2.29	2.38
2	2.47	3.08	2.52	3.00	2.53	3.49	2.51	2.64
3	2.74	3.88	3.52	2.20	3.36	3.86	3.26	3.20
4	2.94	4.51	4.25	4.07	3.90	4.76	4.26	3.67
5	3.70	5.37	5.20	4.57	4.84	5.52	5.18	4.59
6	2.27	3.57	3.87	4.34	3.40	3.82	4.04	3.06
7	2.46	2.70	2.38	4.50	1.55	3.26	2.78	1.46
8	1.35	2.71	2.90	2.20	2.69	2.61	2.87	2.24
9	2.90	1.48	1.36	4.11	1.50	2.56	1.59	1.80
10	2.29	2.33	3.60	3.12	3.28	2.12	3.55	2.77
11	2.76	2.17	2.83	5.05	2.58	2.57	3.14	2.39
12	2.18	2.72	3.73	4.55	3.28	2.79	3.95	2.84
13	3.29	2.18	2.26	3.31	2.38	2.11	2.17	2.48
14	2.90	2.63	3.21	2.54	3.16	1.50	2.97	2.93

*Tableau A.5.2.1 : Distances (en Å) avec les 14 atomes environnant le carbone dans ses différents sites de subsurface de la région n°2.*

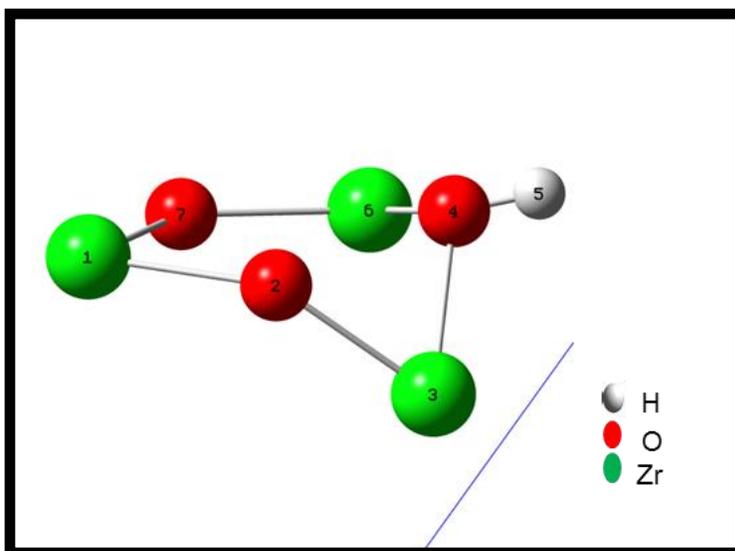


Figure A.5.2.2 : Atomes voisins du carbone en surface

Atome	Site 1	Site 2	Site 3	Site 4	Site 5	Site 6	Site 7	Site 8	Site 9
1	2.16	2.27	3.23	2.25	2.37	2.25	2.28	2.27	3.09
2	1.51	2.67	1.33	1.29	1.35	1.34	1.35	1.32	2.60
3	3.34	3.96	2.24	2.26	2.32	2.22	2.23	2.26	2.98
4	2.83	3.03	2.16	2.74	2.48	3.15	3.16	2.72	1.35
5	3.70	3.82	2.81	3.68	3.35	4.07	4.08	3.69	2.94
6	3.81	3.97	3.84	3.48	3.61	3.47	3.47	3.10	2.34
7	2.99	3.06	3.60	2.76	2.99	2.69	2.70	2.50	2.82
Atom	Site 10	Site 11	Site 12	Site 13	Site 14	Site 15	Site 16	Site 17	Site 18
1	2.20	2.25	2.76	2.21	3.11	2.25	2.16	2.35	2.13
2	1.47	1.35	2.88	2.06	2.60	2.62	1.47	1.42	2.34
3	2.97	3.21	3.40	3.07	3.05	3.26	2.53	2.16	2.86
4	2.48	2.55	1.69	2.53	1.39	3.11	2.62	2.53	2.67
5	3.47	3.39	2.41	3.51	2.15	4.04	3.56	3.48	3.63
6	2.29	3.52	2.40	2.26	2.38	2.23	2.32	2.29	2.19
7	1.66	2.84	2.59	1.42	2.77	1.44	2.35	2.43	1.46

Tableau A.5.2.2 : Distances (en Å) entre le carbone et ses 7 atomes voisins en surface dans la région n°2

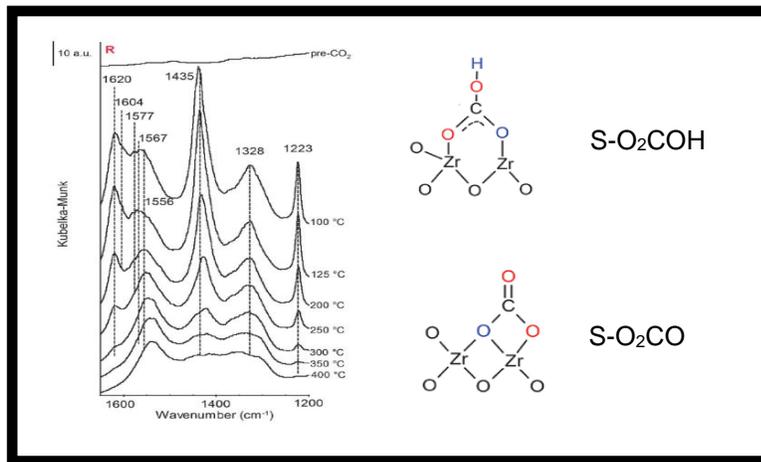
Annexe 5.3 : Spectre infrarouge pour mettre en évidence les structures S-O<sub>2</sub>COH et S-O<sub>2</sub>CO

Figure A.5.3 : Mise en évidence par spectroscopie infrarouge des bandes à 1322 cm<sup>-1</sup> et 1223-1230 cm<sup>-1</sup> correspondant respectivement au bicarbonate et au bidentate carbonaté (Kouva et al., 2014)

Annexe 5.4 : Discussion sur la désorption de CH<sub>3</sub>OH

La structure moléculaire S-OHCH<sub>3</sub> pourrait être formée à partir de la S-OCH<sub>3</sub> avec le mouvement des protons. La déstabilisation calculée par Shishkin et Ziegler est de 0.43 eV (10 kcal/mol) comme montré à la Figure 5.23 du chapitre 5. L'oxygène provenant de la zircone serait remplacé par un groupement OH apportant une stabilisation d'environ 1.1 eV. La stabilité apportée serait par conséquent plutôt de l'ordre de 0.5 eV avec le départ du groupement. La structure moléculaire S-OHCH<sub>3</sub> serait difficile à former comme celle de la S-OCH<sub>3</sub>. Ce mécanisme ne semble pas réalisable tout comme celui de la formation de CH<sub>4</sub>. D'autres mécanismes restent à analyser pour la formation de CH<sub>3</sub>OH afin de conclure sur sa libération.

## Annexe 5.5 : Informations sur la désorption de HCOH et HCOOH

Molécule	Étape			
	N	N+1	N+2	N+3
HCOH	S-O <sub>2</sub> CH	Libération (rupture C-O, rupture O-Zr, création C-H, stabilisation inconnue)		
HCOOH	S-O <sub>2</sub> CH	S-O <sub>2</sub> COH (4) (oxydation H → OH, +1 eV)	Libération (rupture C-O et O-Zr, création C-H et O-H, stabilisation inconnue)	

Tableau A.5.5 : Les mécanismes identifiés dans la littérature pour la formation des molécules d'intérêts HCOH et HCOOH. L'abréviation (S-) signifie Structure Moléculaire carbonée identifiée dans la Littérature. La valeur indiquée en eV est la différence de stabilité entre l'état initial et l'état final. La couleur rouge indique une probabilité de mécanisme très peu probable.

Les formations de HCOH et de HCOOH n'ont pas été mentionnées dans la littérature. Nous proposons dans le Tableau A.5.5 des mécanismes probables de formation à partir des S-O<sub>2</sub>CH et S-O<sub>2</sub>COH.

Annexe C.1 : Mise en évidence des échanges d'atomes d'oxygène en surface et subsurface de la zirconne

### Effet des échanges d'oxygène

#### - Les reconfigurations en surface et la migration du carbone

Les configurations sont susceptibles d'évoluer à la surface. Syzgantseva *et al.* ont par exemple calculé une reconfiguration avec l'adsorption du dihydrogène ne nécessitant que 0.28 eV sur la surface ( $\bar{1}11$ ) comme montré sur la Figure A.C.1.1.

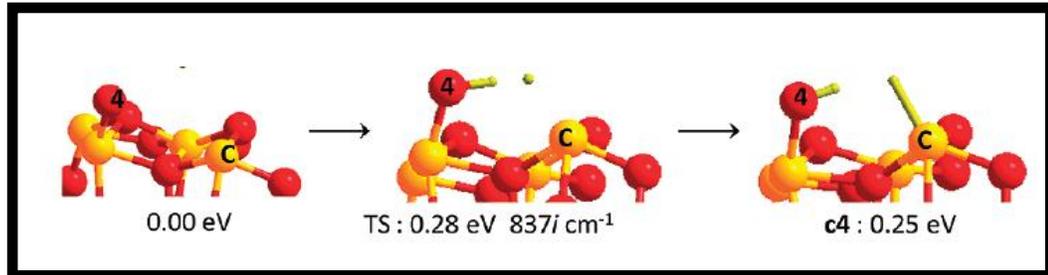


Figure A.C.1.1 : Reconfiguration sur la surface ( $\bar{1}11$ ) de  $ZrO_2-m$  avec l'adsorption du dihydrogène (Syzgantseva *et al.*, 2010). TS correspond à l'état de transition.

Les changements de configurations en surface peuvent diminuer les gênes électrostatiques et stériques et augmenter le nombre de chemin de migration réalisables dans nos conditions comme le montre la Figure A.C.1.2 :

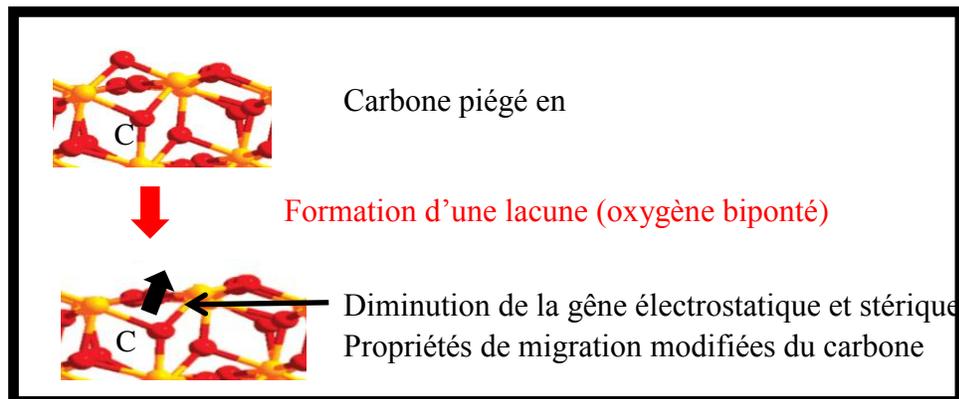


Figure A.C.1.2 : Migration du carbone facilitée suite à un changement de configuration de type lacune d'oxygène. Images issues de la littérature (Syzgantseva *et al.*, 2010)

Nous avons calculé une énergie d'activation de **0.4 eV** pour passer du site SB2 (Site de première intercouche de subsurface) à SR3 (site de surface) en absence de lacune d'oxygène. En présence d'une lacune d'oxygène, l'énergie d'activation est de **0.2 eV** avec les sites apparentés permettant un chemin de migration identique. La réaction avec le dihydrogène est cependant peu probable dans nos

conditions, c'est pourquoi nous nous intéressons plus particulièrement aux échanges d'oxygène qui peuvent former des lacunes temporaires d'oxygène.

Les lacunes d'oxygène sur la surface non hydratée sont observées expérimentalement à haute température. Elles ont une énergie de formation supérieure à 8.7 eV (Syzgantseva *et al.*, 2012). Former des lacunes d'oxygène sur la surface « nue » est ainsi difficile dans nos conditions. Mais la zircone présente nécessairement des lacunes puisqu'elle est sous stœchiométrique en oxygène.

#### - Echanges d'atomes d'oxygène favorisés à pH basique avec l'hydratation

Le temps entre la rupture et la création de liaison est très court mais il indique une restructuration significative de surface surtout si elle apparaît fréquemment

Ignatchenko *et al.* (Ignatchenko *et al.*, 2006) mettent en contact une zircone synthétisée avec l'oxygène 16 avec des pulses d'eau marquée à l'oxygène 18. Le nombre d'atomes d'oxygène échangés par nm<sup>2</sup> est estimée avec le nombre d'oxygène 16 récupéré par chromatographie gazeuse couplée à la spectroscopie de masse. L'expérience est effectuée avec des temps de contact constants à différentes températures. Les résultats présentés sur la Figure A.C.1.3. montrent un échange significatif des atomes d'oxygène. L'échange d'oxygène augmente avec le pH et la température. L'échange n'a cependant pas été étudié à 50 °C.

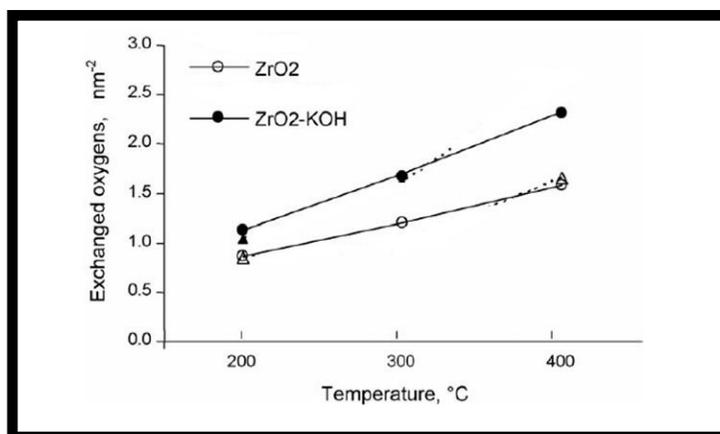


Figure A.C.1.3 : Évolution de la concentration en atomes d'oxygène échangés par nm<sup>2</sup> de zircone monoclinique hydratée à pH neutre ou basique en fonction de la température (Ignatchenko *et al.*, 2006)

Nous ne nous intéressons pas à l'échange des atomes d'oxygène des groupements monopontés qui ne constituent pas la cage dans laquelle le carbone est piégé. Nous ne pouvons pas exclure l'hypothèse que seuls les monopontés s'échangeraient.

Des échanges d'atomes d'oxygène sont observés à haute température (200 °C) lorsque l'eau est mise en contact avec de l'eau. L'échange augmente à pH basique. Mais une expérience est nécessaire pour analyser si les atomes d'oxygène peuvent s'échanger à température ambiante et s'il ne s'agit que des monopontés.

#### **Expérience réalisée sur une plaque EDF pour montrer l'échange des atomes d'oxygène**

Le laboratoire XUV de l'Université de Twente a effectué une expérience avec une plaque d'EDF de Zircaloy 4 corrodée en autoclave d'EDF à 360 °C pendant 2400 h dont les résultats sont présentés à la Figure A.C.1.4. Ils montrent que les atomes d'oxygène diffusent de la surface jusqu'à quelques nanomètres de profondeur. Cette expérience est réalisée avec des atomes d'oxygène radicalaires.

Le protocole de l'expérience est le suivant :

- La plaque est d'abord insérée dans une chambre de déposition avec un vide de  $10^{-7}$  mbar puis elle part dans la chambre d'exposition.
- L'échantillon est exposé à de l'oxygène 16 et de l'oxygène 18 avec une pression d'oxygène de  $10^{-4}$  mbar.
- L'échantillon est ensuite analysé avec le LEIS. La plaque est alors exposée à un flux d'Hélium avec un angle de  $90^\circ$  pour analyser les atomes présents sur la surface. La plaque est ensuite exposée à un flux d'Argon avec un angle de  $60^\circ$  pour enlever une couche de zircone. Cette succession de flux d'Hélium et d'Argon permet d'analyser la plaque en profondeur. Le vide est aux alentours de  $10^{-7}$  mbar dans l'appareil d'analyse.

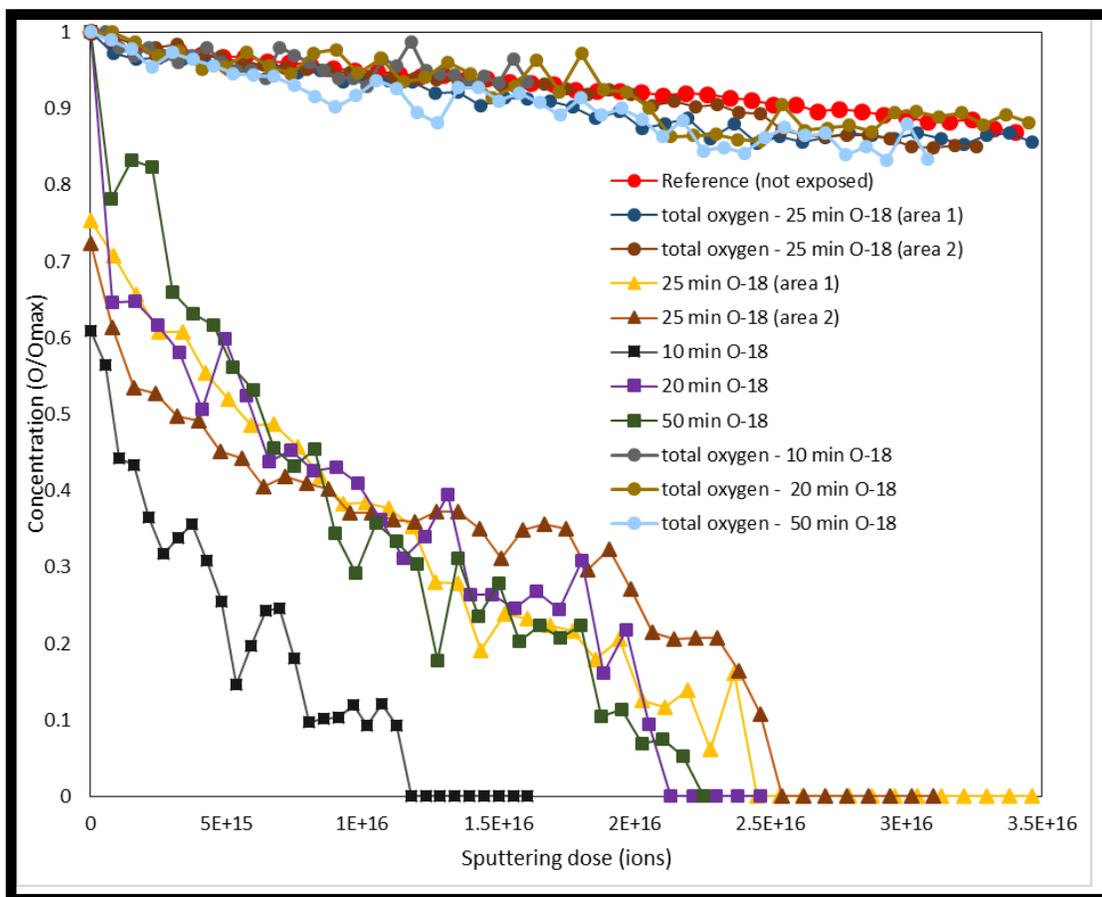


Figure A.C.1.4 : Expérience montrant la migration de l'oxygène en subsurface et en surface de la zircone.

Tous les types d'oxygène peuvent donc être échangés en surface et pas uniquement les monopontés. Ces échanges sont aussi thermiquement activés comme le montre l'expérience d'Ignatchenko *et al.* C'est pourquoi ils auront lieu à 50 °C s'ils ont lieu à température ambiante.

L'expérience réalisée avec la plaque d'EDF montre que les échanges d'atomes d'oxygène pourraient avoir lieu dans les premiers nanomètres en dessous de la surface. Malgré de nombreux tests réalisés sur la surface au MET, nous ne pouvons pas être sûr du résultat montré sur notre plaque. Les résultats sur d'autres plaques du laboratoire, dont le processus de synthèse a été adapté pour cette expérience, montreraient en revanche de manière plus sûre cet échange. Ces échanges d'oxygène provoquent certaines reconfigurations. Celles-ci pourraient favoriser la migration du carbone si leur temps caractéristique est suffisant et si la reconfiguration permet de laisser plus d'espace disponible au carbone.

## Résumé (Français)

**Titre :** Simulations multi-échelles du comportement du carbone à l'interface zirconie/eau : relâchement et spéciation

**Mots clés :** Zirconie, KMC, DFT, diffusion, hydratation, MUSIC

**Résumé :** Dans cette étude, nous nous intéressons au relâchement du carbone dans les CSD-C (Colis Standard de Déchets Compactés) par simulation atomique. Le carbone <sup>14</sup>C peut atteindre la surface de la zirconie par deux mécanismes : la migration par diffusion interstitielle et/ou la migration dans les porosités. La migration dans les porosités a été modélisée par une migration sur une surface anhydre de zirconie. Le coefficient de diffusion est égal à  $10^{-15}$  cm<sup>2</sup>/s à la température d'étude de 50 °C. Cela représente une migration de l'ordre du mm sur 100 000 ans (échelle de temps considérée). La migration interstitielle a été étudiée par les sauts au voisinage de la subsurface. L'épaisseur de la subsurface correspond aux 2 couches (0.7 nm) pour lesquelles l'énergie d'interaction du carbone est différente de celle en volume. La

migration du carbone est préférentielle vers la surface dans cette zone. Nous avons également analysée l'hydratation de la surface par l'eau qui pourraient arriver dans le site de stockage. Une nouvelle configuration de la monocouche d'hydratation de la surface est proposée dont la stabilité en température a été étudiée par dynamique moléculaire. La monocouche d'hydratation reste inchangée en présence d'eau. Des mécanismes associées à la spéciation une fois que le carbone est sur la surface hydratée ont été simulés. Les conditions basiques ont été prise en compte. La désorption de CO et de CO<sub>2</sub> nécessite des énergies d'activation accessibles de 0.40 eV au maximum. La désorption de CH<sub>4</sub> semble plus difficile. Le carbone pourrait aussi être piégé sur la surface.



## Resume (English)

**Title:** Multi-scale simulations of carbon behaviour at the zirconia/water interface: release and speciation

**Keywords:** Zirconia, KMC, DFT, diffusion, hydration, MUSIC

**Abstract:** In this study, we are interested in the release of carbon in CSD-C (Standard Package of Compacted Waste) by atomic simulation. Carbon 14 can reach the surface of zirconia through two mechanisms: pore diffusion and/or migration in porosities. Migration in porosities was modelled by migration on an anhydrous zirconia surface. The calculated diffusion coefficient is equal to  $10^{-15}$  cm<sup>2</sup>/s at the study temperature of 50 °C. This represents a migration in the order of mm per 100 000 years (time scale considered). Interstitial migration was studied by jumps in the vicinity of the subsurface. The thickness of the subsurface corresponds to the 2 oxide layers (0.7 nm) for which the interaction energy of carbon is different from bulk. Carbon migration is

preferred towards the surface in this area. We have also analyzed the hydration of the surface with water that could arrive in the storage site. A new configuration of the surface hydration monolayer is proposed whose temperature stability has been studied by molecular dynamics. The hydration monolayer remains unchanged in the presence of water. Mechanisms associated with speciation once the carbon is on the hydrated surface have been simulated. The basic conditions have been taken into account. The desorption of CO and CO<sub>2</sub> requires accessible activation energies of up to 0.40 eV. Desorption of CH<sub>4</sub> seems more difficult. Carbon could also be trapped on the surface.

