

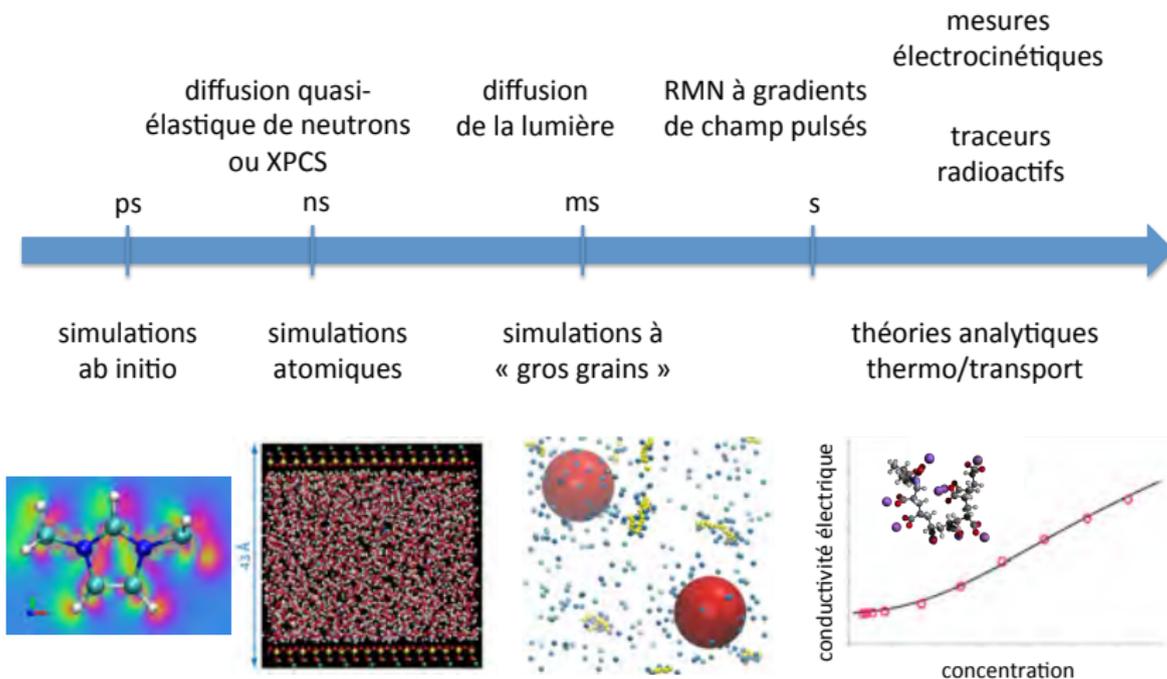
Apport des simulations moléculaires à la compréhension du verre

M. Salanne, A. Baroni, Y. Ishii, F. Pacaud, G. Ferlat, M. Micoulaut, N. Ohtori, J.M. Delaye, F. Vasconcelos & T. Charpentier

Laboratoire PHENIX
Université Pierre et Marie Curie – Paris – France
<http://www.phenix.cnrs.fr>

Journées du GDR verres - 17 Octobre 2014

Échelles de temps en simulation



Dynamique moléculaire

- Résolution des équations de Newton à chaque pas de temps:

$$m^i \ddot{\vec{r}}^i = \sum_{j \neq i} \vec{F}^{j \rightarrow i} = - \frac{\partial V}{\partial \vec{r}^i}$$

Loading movie

V est le **potentiel d'interaction**

- Trajectoire des particules
- Structure, thermodynamique, transport

Potentiel d'interaction – approche “ab initio”

V obtenu par un calcul de structure électronique

- Méthode: DFT
- Approximation de Born-Oppenheimer
- Couplage avec la dynamique moléculaire:
Car & Parrinello

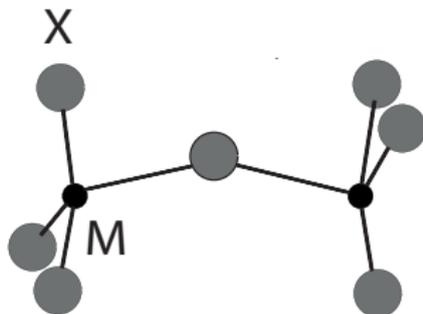


Une centaine d'atomes, trajectoires de 10 à 100 ps (10^{-12} s)

Potentiel d'interaction – approche “classique”

V ne dépend que des positions des atomes

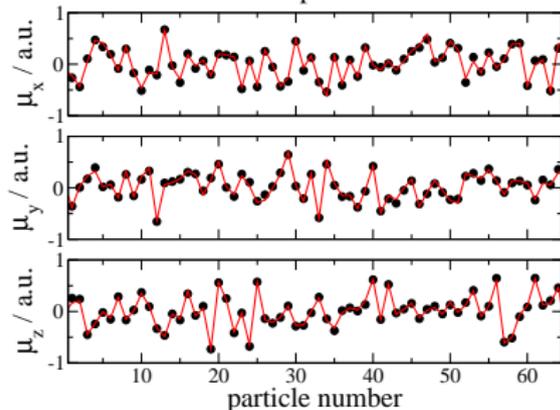
- électrostatique
- répulsion courte portée
- van der Waals
- polarisation



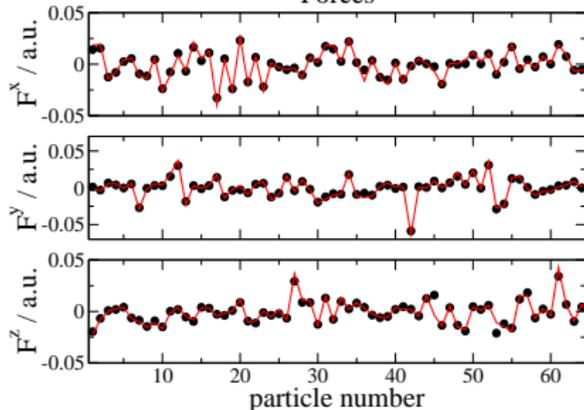
Plusieurs milliers d'atomes, trajectoire de 1 à 100 ns (10^{-9} s)

De l'ab initio au prix du classique?

Dipoles



Forces



- *ab initio* – *Modèle des ions polarisables ajusté*

- Ajustement réalisé sur plusieurs configurations représentatives
- Obtention de paramètres compatibles pour toute une famille de composés (fluorures, oxydes...)

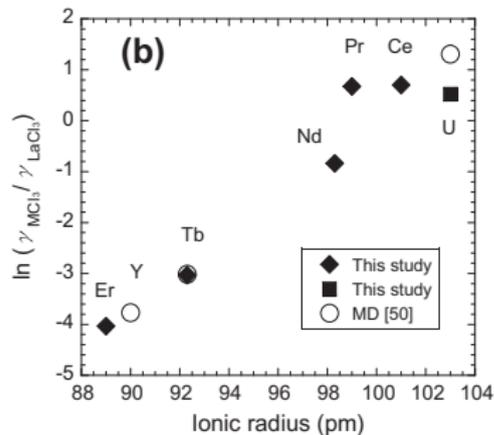
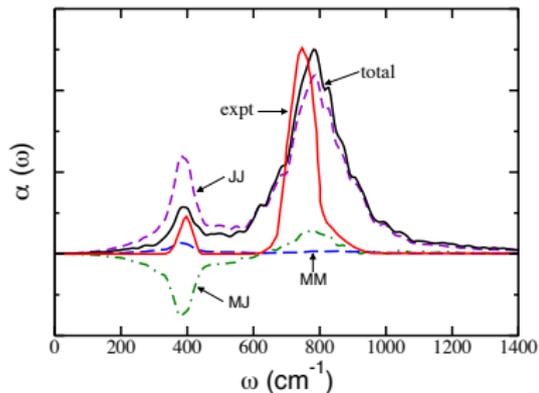
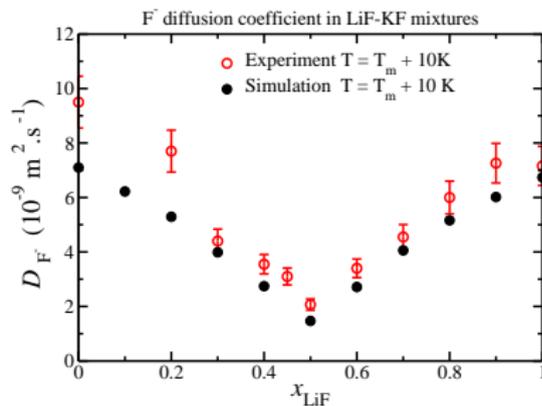
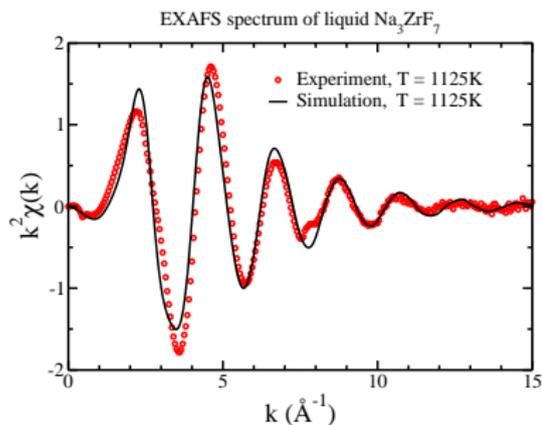
Quels systèmes peut-on simuler?

Ab initio: a priori, tout!

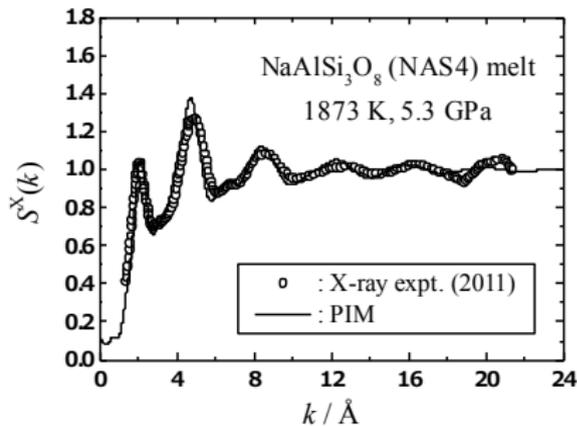
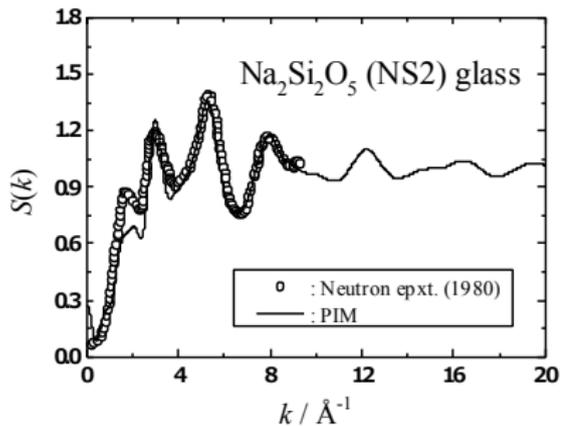
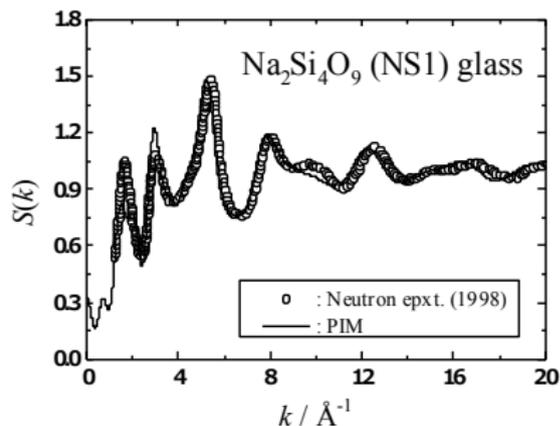
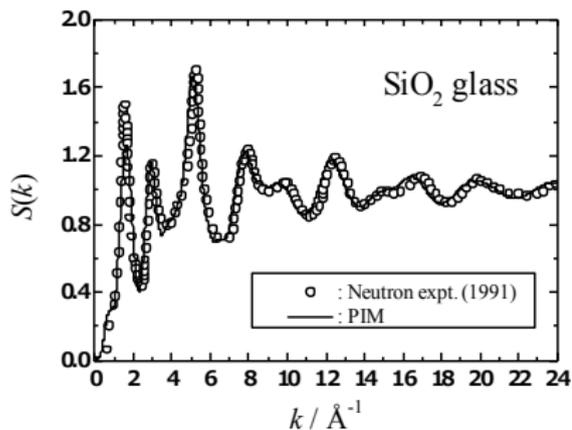
Classique (avec notre modèle):

- Fluorures: LiF, NaF, KF, RbF, CsF, BeF₂, MgF₂, CaF₂, SrF₂, BaF₂, AlF₃, YF₃, LaF₃, ZrF₄, ThF₄
- Chlorures: LiCl, NaCl, KCl, RbCl, CsCl, AlCl₃, LnCl₃, UCl₃
- Oxydes: SiO₂, GeO₂, MgO, Li₂O, B₂O₃, Na₂O, Al₂O₃, ZrO₂, Sc₂O₃, Y₂O₃, CeO₂, Ln₂O₃ (extension aux argiles en cours)
- Liquides ioniques: 1-ethyl-3-methylimidazolium chloride (EMICl)
- Ions - eau: Cl⁻, Li⁺, Na⁺, K⁺, Rb⁺, Cs⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺

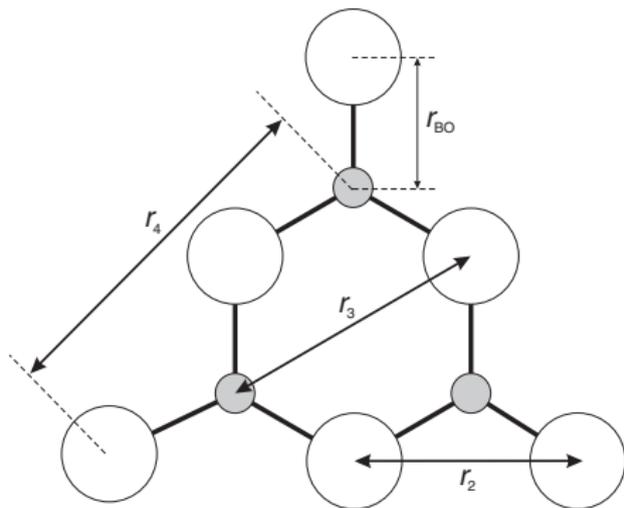
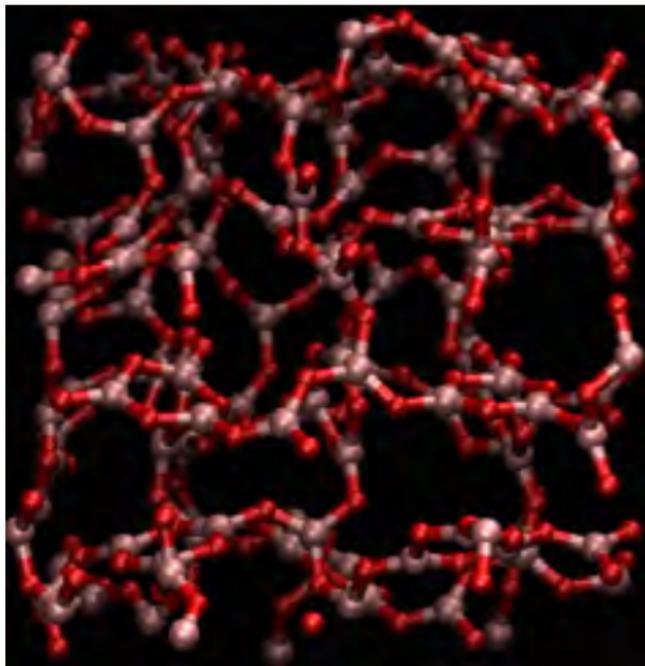
Validation des potentiels (fluorures/chlorures)



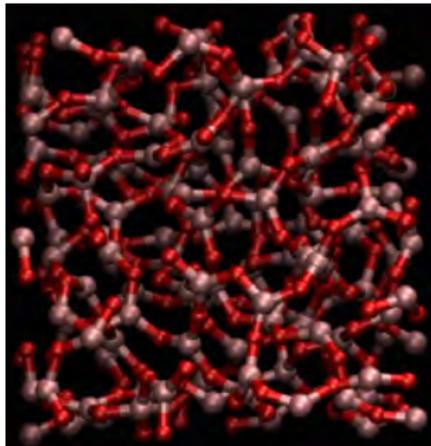
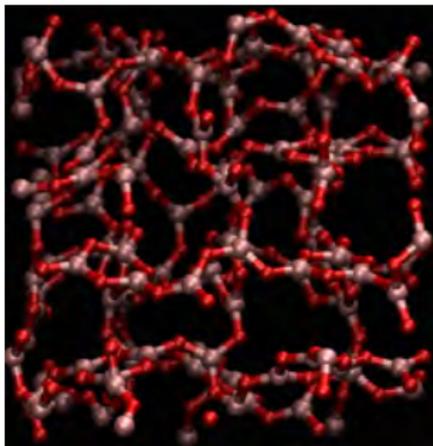
Validation des potentiels (oxydes)



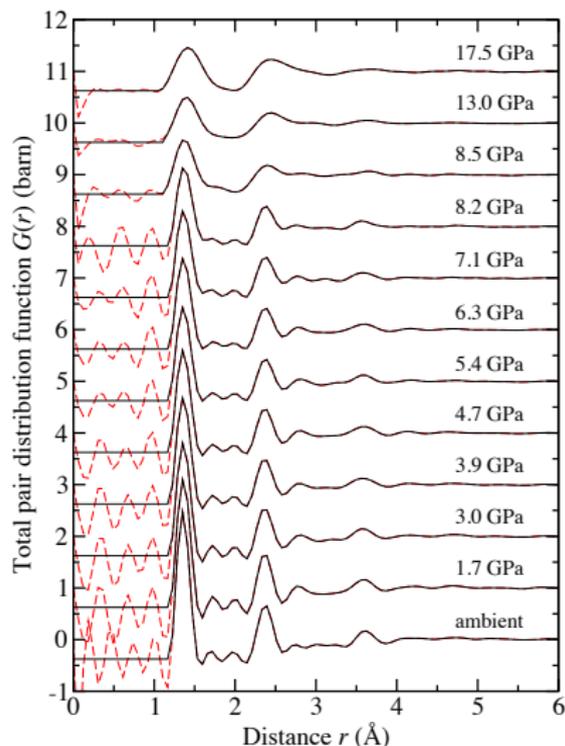
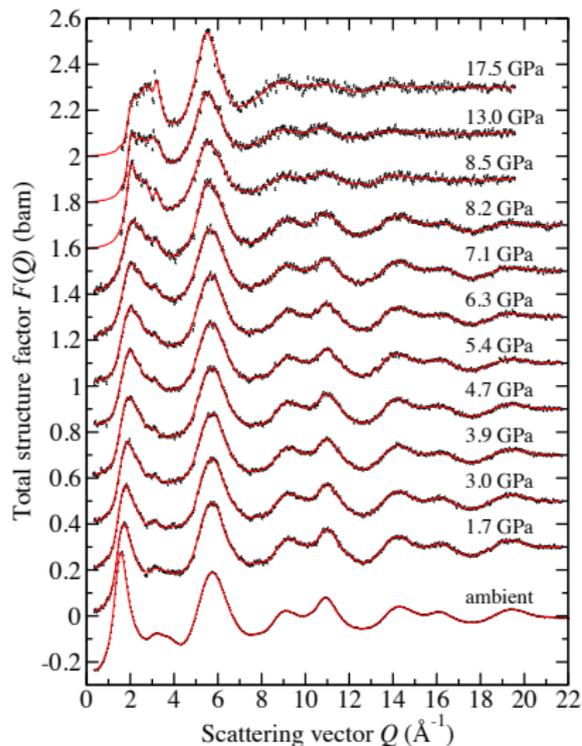
Structure de B_2O_3 : anneaux boroxols



Structure de B_2O_3 : transition B_3/B_4

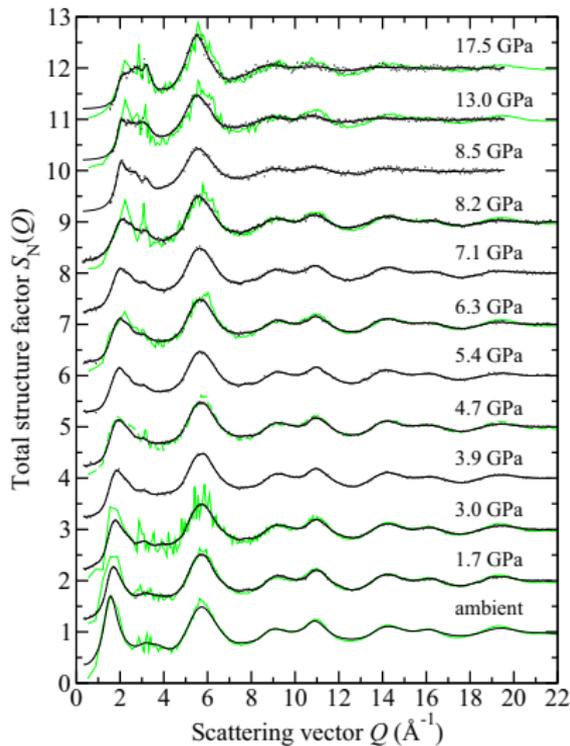
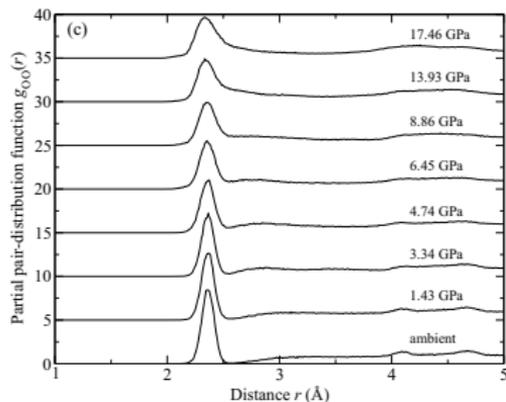
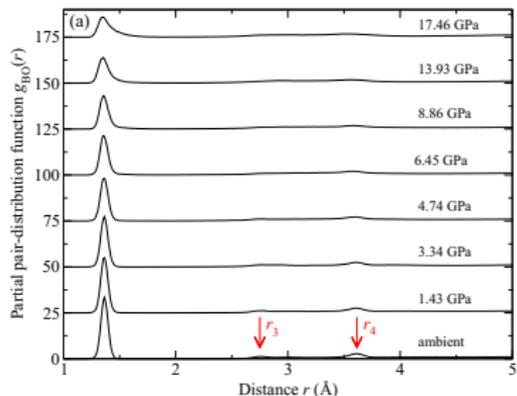


Diffraction de neutrons

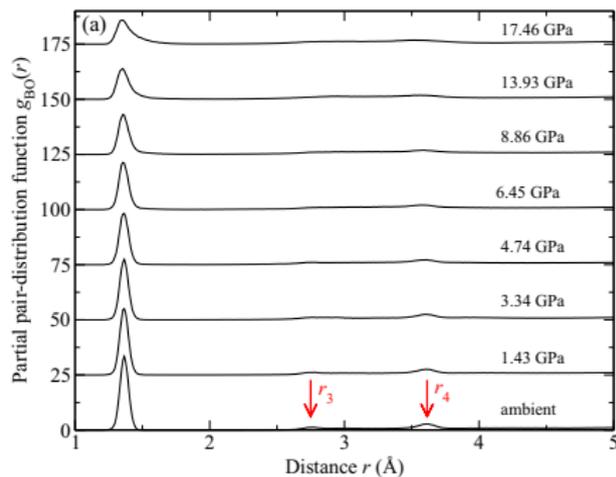
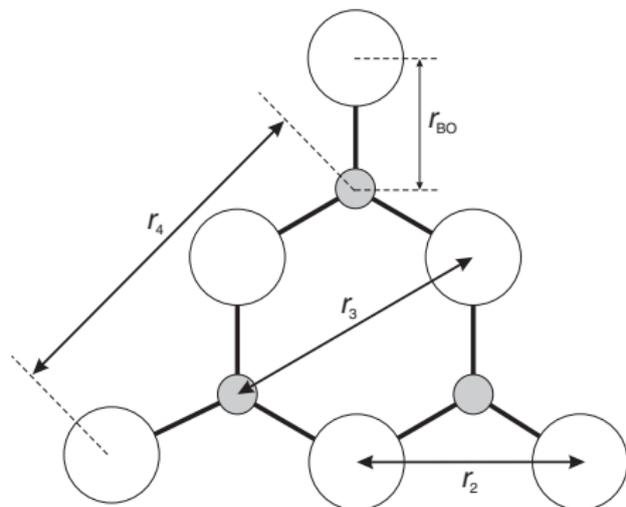


Exp: P. Salmon (University of Bath)

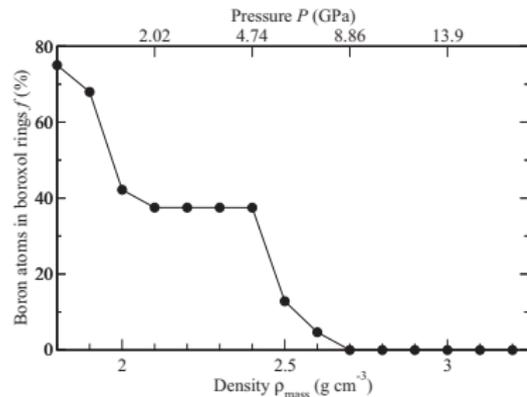
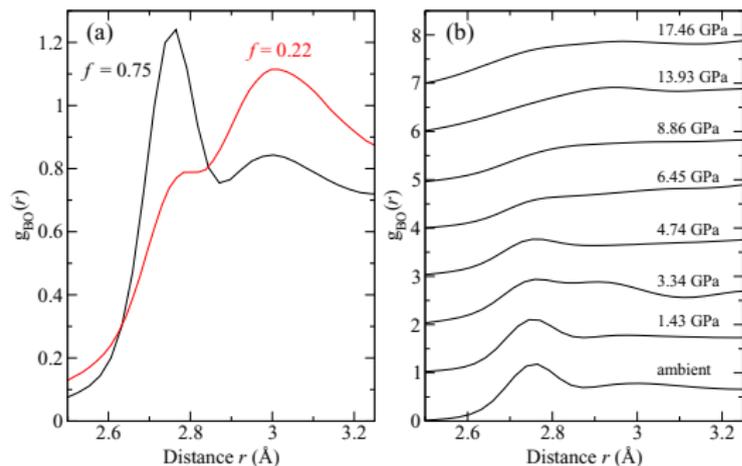
Diffraction de neutrons



Signature des anneaux boroxols

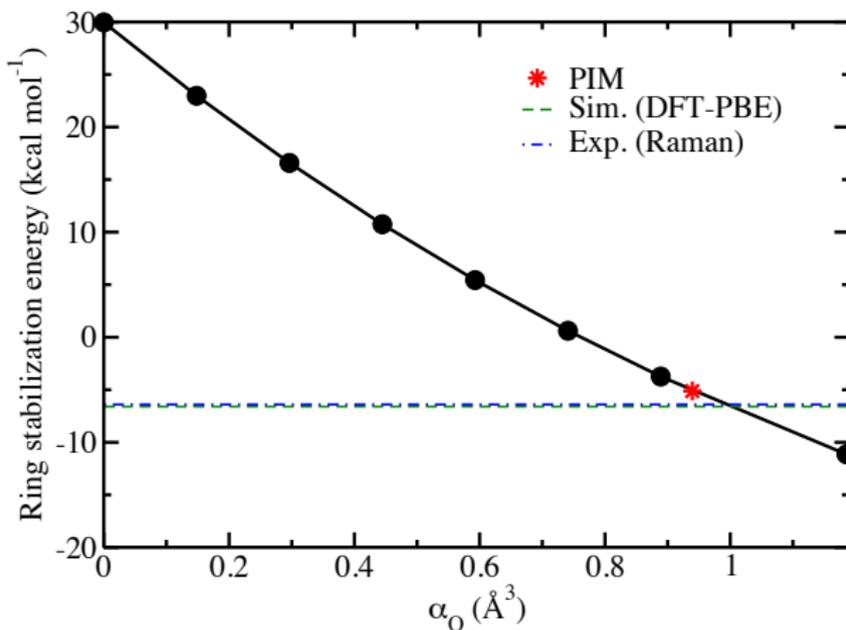


Signature des anneaux boroxols

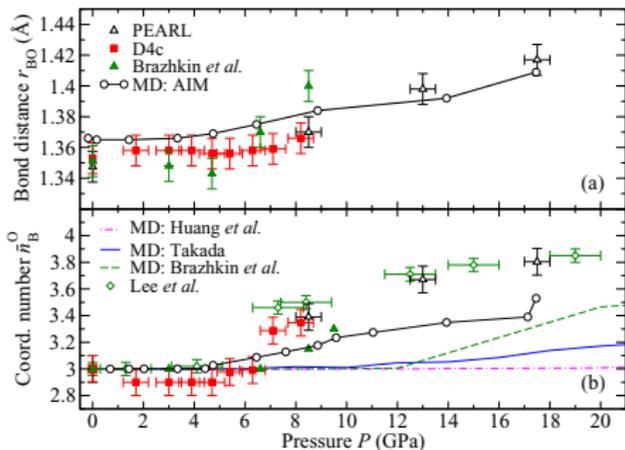
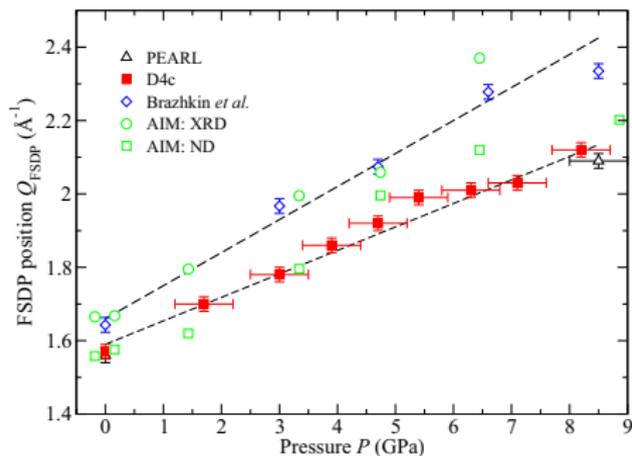


Origine physique des anneaux boroxols

“Expériences numériques” où la polarisabilité de O varie

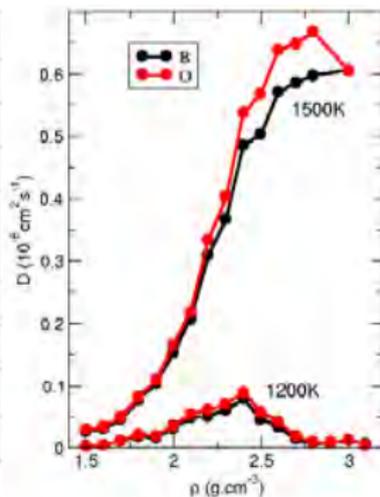
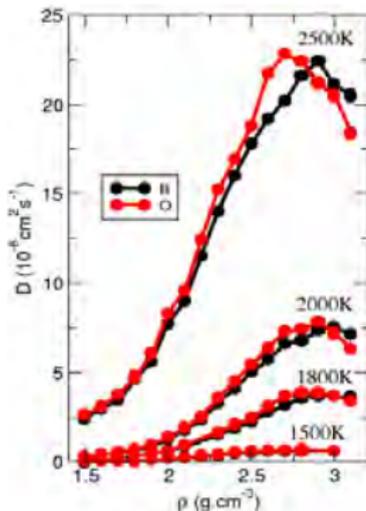
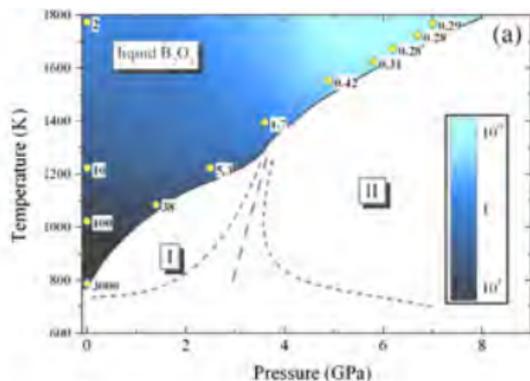


Transition B₃/B₄



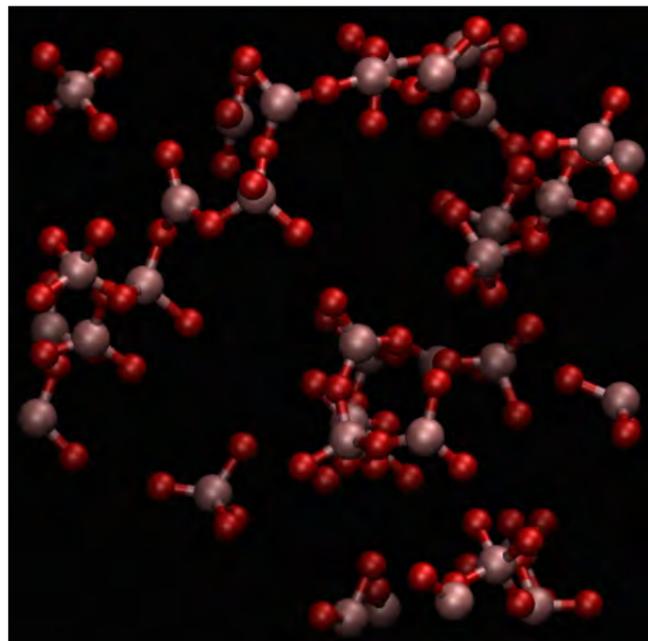
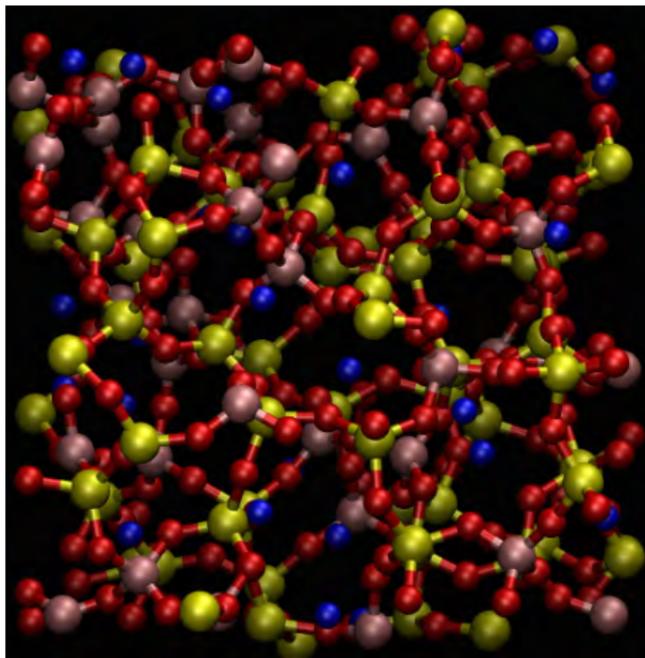
“Anomalie” de diffusion

Diffusion de B_2O_3 augmente avec la pression (comme SiO_2 , GeO_2 , H_2O ...)



Verres SBN

Mélanges $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ de compositions variées (ici SBN 55)



Ratio B_3/B_4 en accord avec les expériences

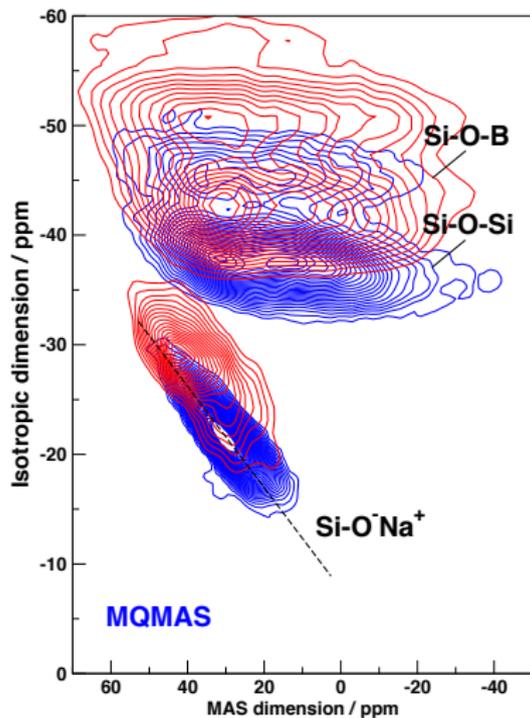
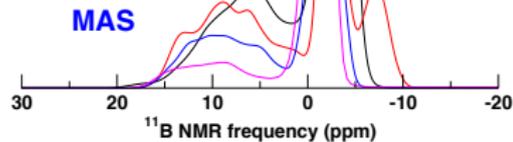
SBN: comparaison RMN

$67 \text{ SiO}_2\text{-}11 \text{ B}_2\text{O}_3\text{-}23 \text{ Na}_2\text{O}$

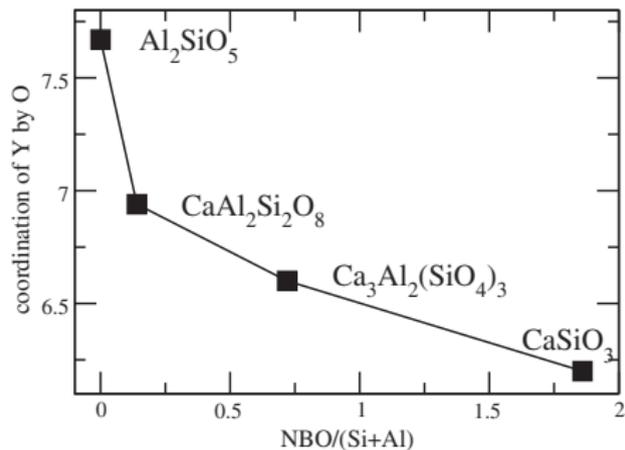
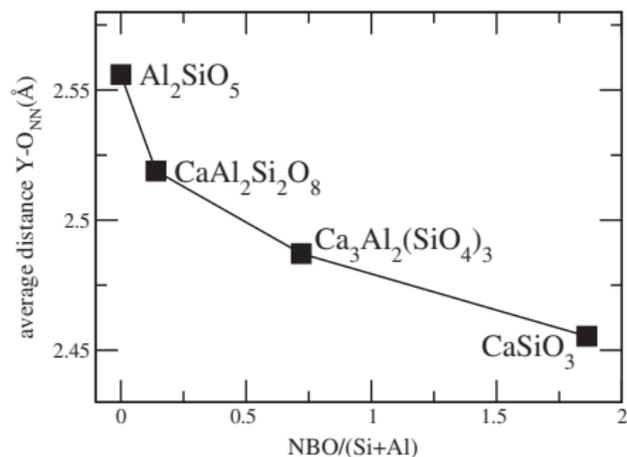
^{11}B NMR

$B_0 = 11.72 \text{ T}$

— cMD
— aiMD
— PIM MD
— Exp.

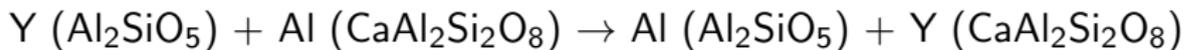


Spéciation de Y dans les aluminosilicates



Partition de Y dans les aluminosilicates

On considère la réaction:



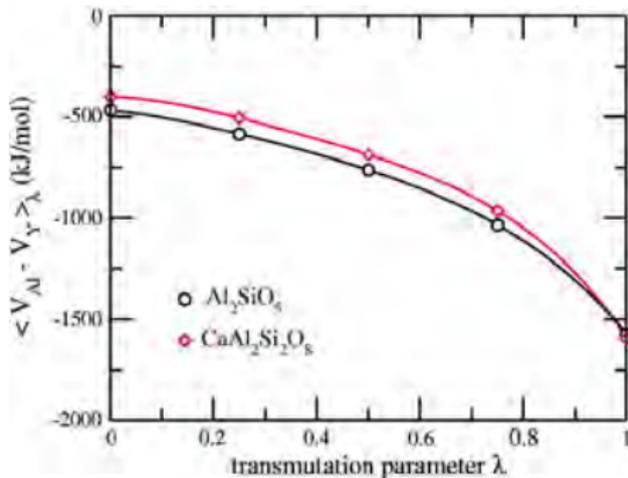
→ Coefficient de partition $K = \frac{a_{\text{Al}}^1 a_{\text{Y}}^2}{a_{\text{Y}}^1 a_{\text{Al}}^2}$

Transformations “alchimiques”:

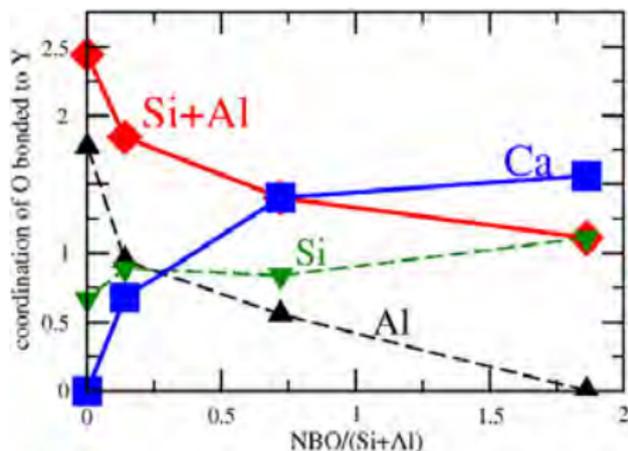
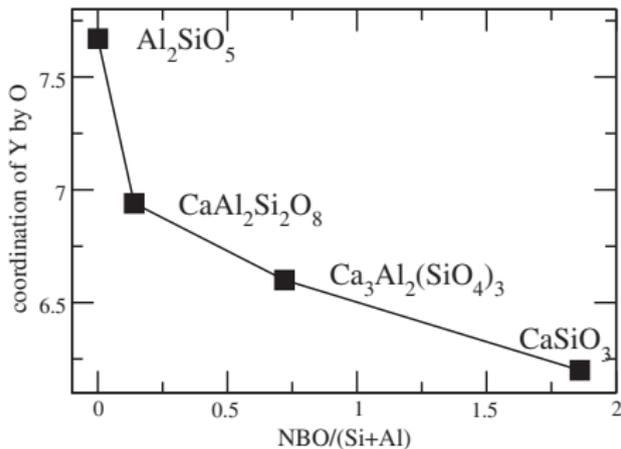
- Al → Y dans Al_2SiO_5 (1)
- Al → Y dans $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (2)

$$RT \ln K = \Delta G_1 - \Delta G_2$$

Ici $K \approx 200$

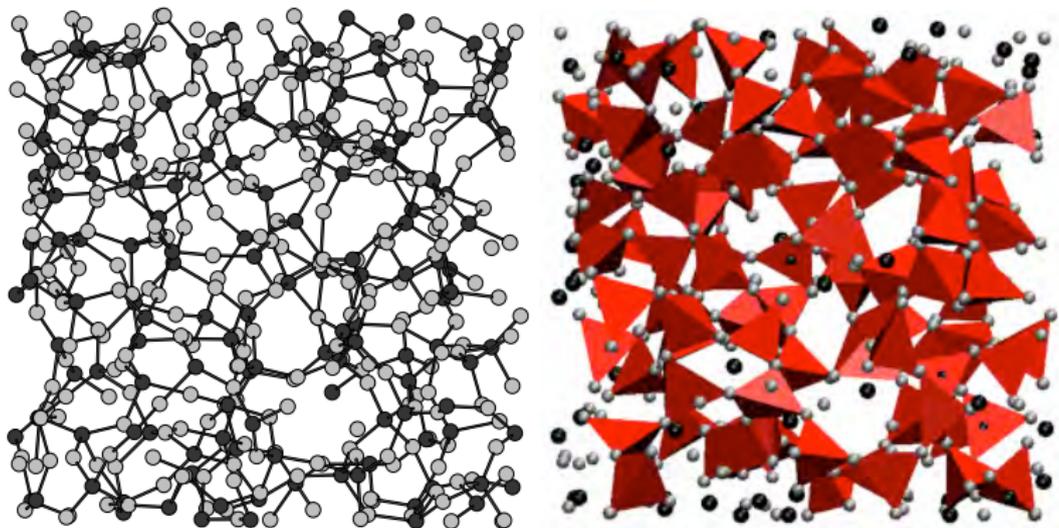


Origine structurale



Structure des mélanges LiF-BeF₂

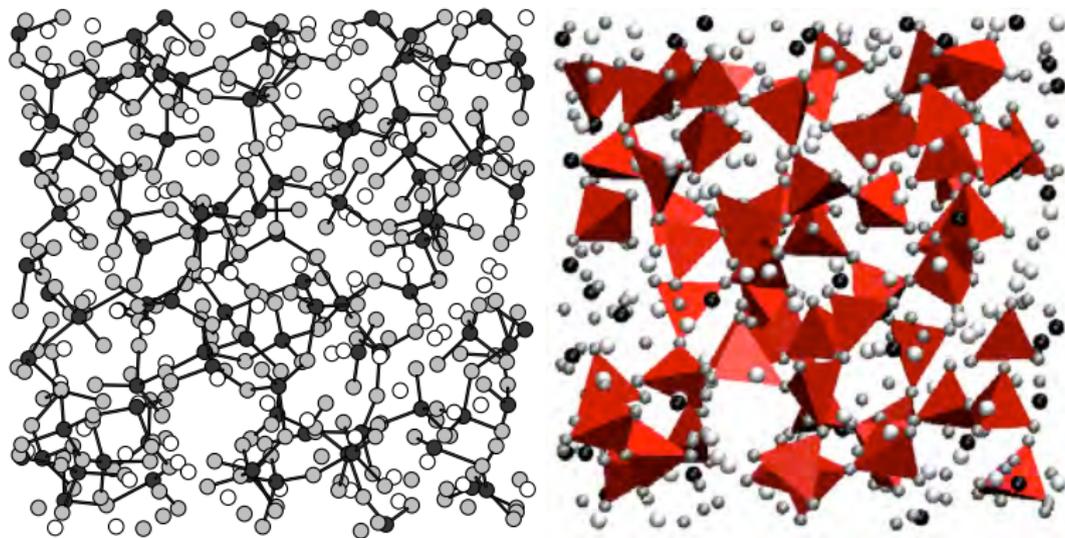
Dépolymérisation de BeF₂ par ajout de LiF:



BeF₂ pur

Structure des mélanges LiF-BeF₂

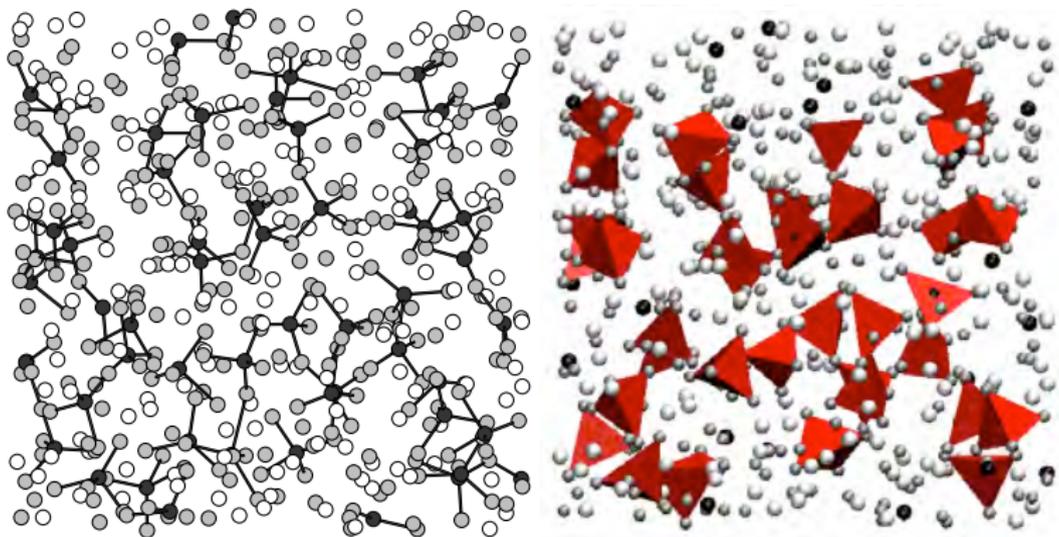
Dépolymérisation de BeF₂ par ajout de LiF:



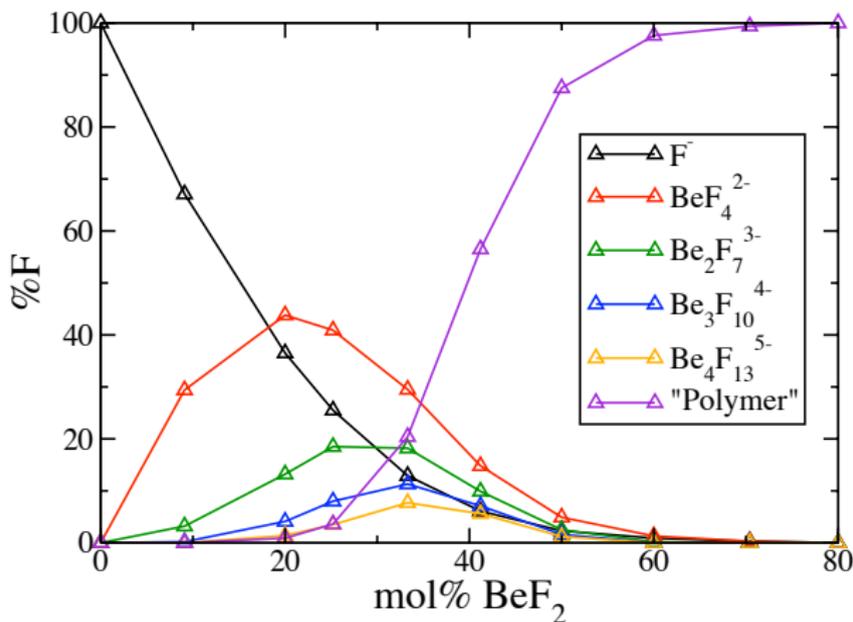
LiBeF₃

Structure des mélanges LiF-BeF₂

Dépolymérisation de BeF₂ par ajout de LiF:

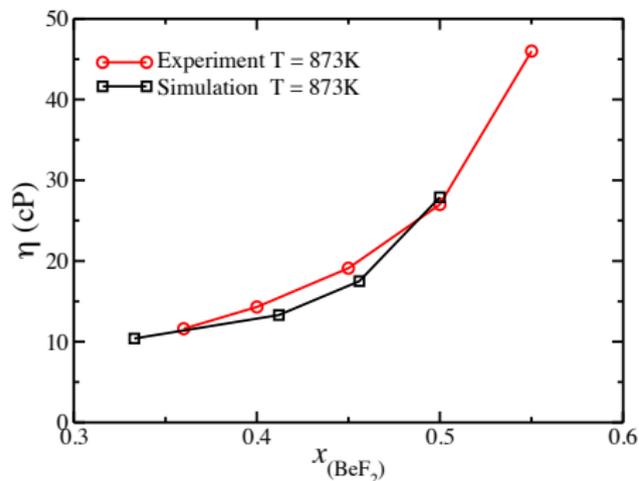


Spéciation dans les mélanges LiF-BeF₂



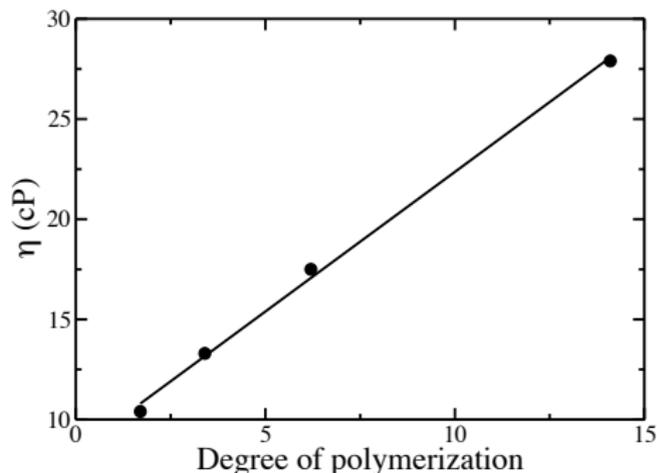
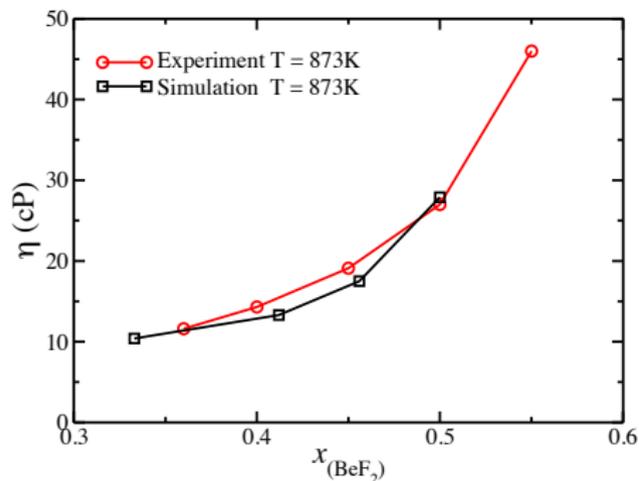
Formation d'espèces fluoroberyllates (BeF₄²⁻, Be₂F₇³⁻, Be₃F₁₀⁴⁻ ...) avec fluors pontants

Viscosité



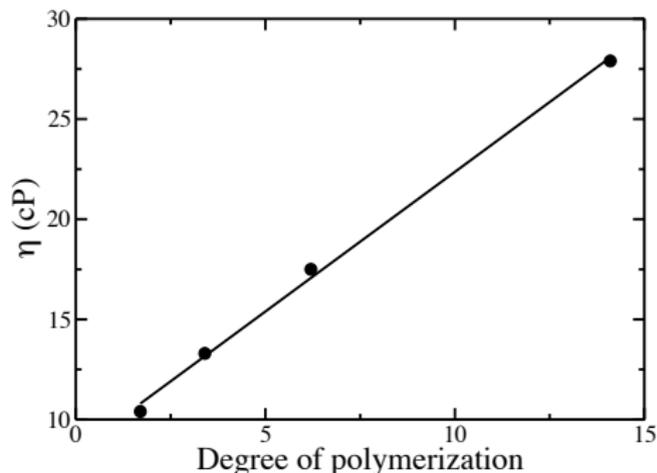
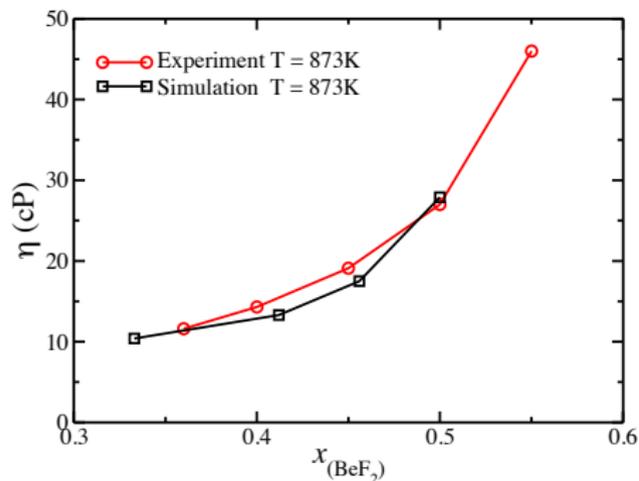
- La viscosité augmente rapidement avec la concentration en BeF_2

Viscosité



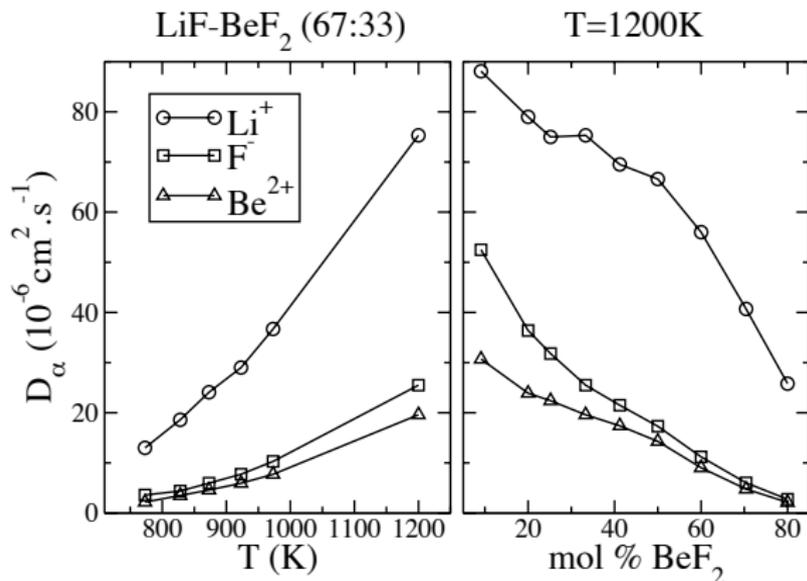
- La viscosité augmente rapidement avec la concentration en BeF_2
- Lien direct avec le degré de polymérisation

Viscosité



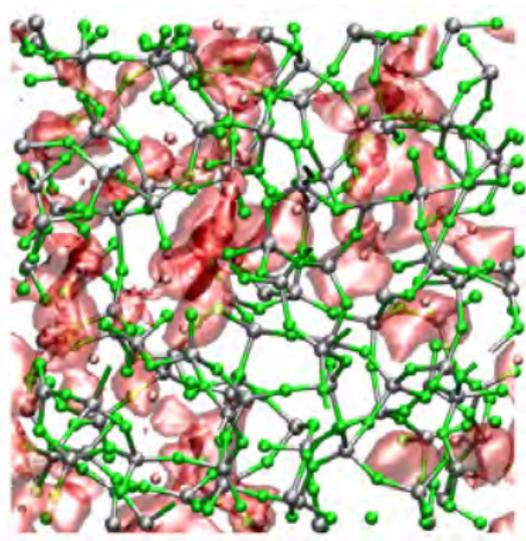
- La viscosité augmente rapidement avec la concentration en BeF_2
- Lien direct avec le degré de polymérisation
- Pas de signature sur la conductivité électrique

Coefficients de diffusion



Découplage de la diffusion du lithium

Chemins préférentiels de diffusion du Li^+



- Concentration hétérogène en Li^+
- Déplacements coopératifs → conductivité élevée

Conclusion

- Possible de simuler de nombreux oxydes et fluorures (chalcogénures, sulfures: ab initio!)
- Interprétation expériences (diffraction, spectroscopie)
- Lien structure/thermodynamique/dynamique
- Perspectives ouvertes par le HPC?

Remerciements

- Labex MATISSE (thèse A. Baroni)
- CEA Marcoule (thèse F. Pacaud)
- A. Zeidler, K. Wezka, D.A.J. Whittaker, P. Salmon, S. Klotz, H. Fischer, M. Wilding, C. Bull, M. Tucker (neutrons B_2O_3)



Atelier Simulation de la Matière Désordonnée

The logo for SiMaDes (Simulation de la Matière Désordonnée) features the text 'SiMaDes' in a large, elegant, black cursive font. The letters are filled with a colorful, multi-colored molecular structure, representing a disordered material. The background is white, and the text is centered within a white rectangular box.

20 et 21 Novembre 2014

ICSM, CEA Marcoule (30207 Bagnols-sur-Cèze)

Organisé par

J.-M. Delaye

O. Bouty

J.-F. Dufrêche

Objectif de l'atelier

La caractérisation expérimentale des états désordonnés de la matière en phase condensée constitue toujours un défi du fait de la difficulté pour les techniques spectroscopiques actuelles d'accéder aux échelles nanométriques en l'absence d'un réseau ordonné. Dans ce contexte, la modélisation constitue une méthode d'étude complémentaire très précieuse pour affiner la connaissance de ces milieux.

Initié il y a quelques années par C. Bichara, C. Massobrio et A. Pasturel, l'atelier SiMaDes a pour but de permettre à la communauté scientifique des modélisateurs de la matière désordonnée d'échanger autour de leurs approches respectives. La 6ème édition de cet atelier sera organisée conjointement par le CEA Marcoule et l'ICSM (DEN/DTCD) sur une journée et demie les 20 et 21 Novembre 2014. Au travers de présentations orales consacrées à la modélisation des systèmes désordonnés, l'atelier permettra de proposer un panorama des divers types de systèmes et interfaces étudiés (verres, liquides et solutions complexes, milieux interfaciaux, etc.). La complémentarité des différentes approches mises en œuvre sera particulièrement mise en avant, les échelles de description variées (de l'échelle atomique au génie chimique) se complétant les unes par rapport aux autres. Un des intérêts de l'atelier est de favoriser les échanges entre les participants afin d'initier l'émergence de projets communs.

Organisation des journées (Amphithéâtre de l'ICSM)

Jeudi 20 Novembre 2014

13H30 : Accueil des participants

13H45 : Introduction des journées

14H – 18H : Présentations orales (15' à 20' par présentation) + Pause Café

20H30 : Dîner de gala

Vendredi 21 Novembre 2014

8H30 - 12H30 : Présentations orales (15' à 20' par présentation) + Pause Café

12H30 – 14H : Buffet

14H – 16H30 : Présentations orales (15' à 20' par présentation)

Fin de l'atelier SiMaDes

Des transports aller - retour par navette entre Avignon et le CEA Marcoule seront organisés les Jeudi et Vendredi.

Informations Pratiques

L'hébergement du jeudi soir, le dîner de gala, le buffet du vendredi midi et les pauses cafés seront pris en charge par l'organisation.

Le transport des participants pourra également faire l'objet d'un remboursement (en faire la demande au préalable) sur la base des tarifs SNCF 2nd classe.

Cet atelier bénéficie du soutien financier du CfCAM-GSO et du Département d'études du Traitement et Conditionnement des Déchets (CEA/DTCD).

Contact : jean-marc.delaye@cea.fr; olivier.bouty@cea.fr; jean-françois.dufreche@icsm.fr