



énergie atomique • énergies alternatives

---

# Mécanismes d'altération par l'eau des verres borosilicatés et aluminosilicatés

---

Grégory GENESTE  
CEA, DAM, DIF, F-91297 Arpajon, France



---

Travail de post-doc 2004-2005 au CEA Marcoule  
(F. Bouyer, CEA Marcoule)

En collaboration avec

S. Ispas, W. Kob, LCVN, Univ. Montpellier II

Échantillons verre:

P. Ganster (thèse)

J.-M. Delaye, CEA Marcoule

## Introduction

**I – Verres (Si,B,Na):  
mécanisme d'échange ionique**

**II – Verre « CAS » (Ca, Al, Si): hydrolyse**

**III – Une perspective intéressante: étude des  
effets quantiques par Path Integral**

**IV - Conclusion**

Cadre de l'étude: durabilité des verres de confinement des déchets nucléaires

Principal agent de corrosion = l'eau

Altération par l'eau = lixiviation

Mécanismes microscopiques de l'altération du verre:  
Échange ionique / hydrolyse / recondensation

Utilisation de calculs ab initio pour tenter de caractériser de façon détaillée ces mécanismes:

- borosilicate de sodium (cf verre R7T7)
- aluminosilicate de calcium (gel)

# Verre (Si, B, Na)

**Etude du mécanisme d'échange IONIQUE**  
**ECHANGE IONIQUE = premier mécanisme ayant lieu**  
**lorsqu'un verre est mis en contact avec l'eau**

**Questions:**

- espèce diffusante ? ( $H^+$  ou  $H_3O^+$ )
- effet sur la dépolymérisation du verre

**Système:**

Supercellule 200 atomes

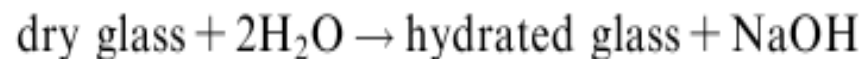
Verre (70% $SiO_2$  – 16.7%B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 13.3%Na<sub>2</sub>O) - JM Delaye

**Code:**

Code SIESTA, GGA-BLYP, pseudopotentiels Troullier-Martins  
Base d'OA numériques (DZP + pol)

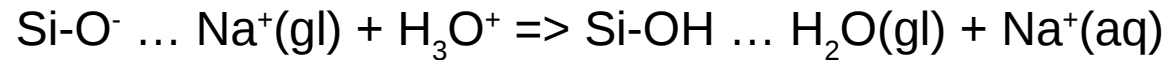
## Méthode:

- 1 – optimisation géométrie verre non hydraté
- 2 – Substitution de chaque Na => groupement H<sub>3</sub>O  
Puis optimisation géométrie du système jusqu'à Fmax < 0.04 eV/Angstrom
- 3 – sur certaines configurations finales, 0.5 ps de DM à T=500K pour voir si la structure reste la même
- 4 - « statistique » sur les résultats selon le type de Na et L'environnement local
- 5 – calcul d'une énergie de substitution:



## 1 - Na modificateur de réseau

=> dissociation de  $\text{H}_3\text{O}^+$  en  $\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$



Formation d'un groupement  
Silanol Si-OH

Formation d'une molécule  
d'eau liée au silanol  
par liaison H

Autres liaisons H formées

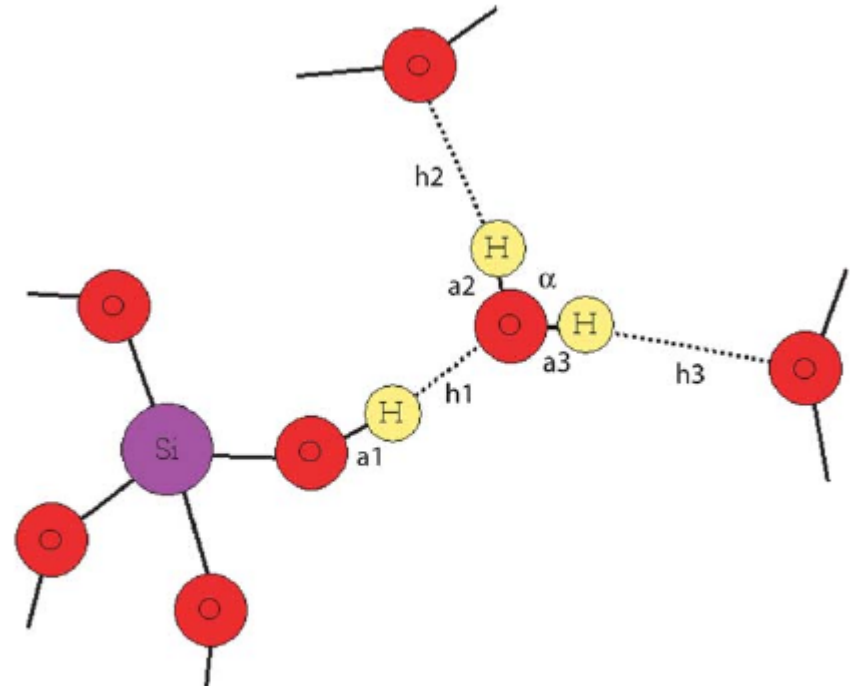


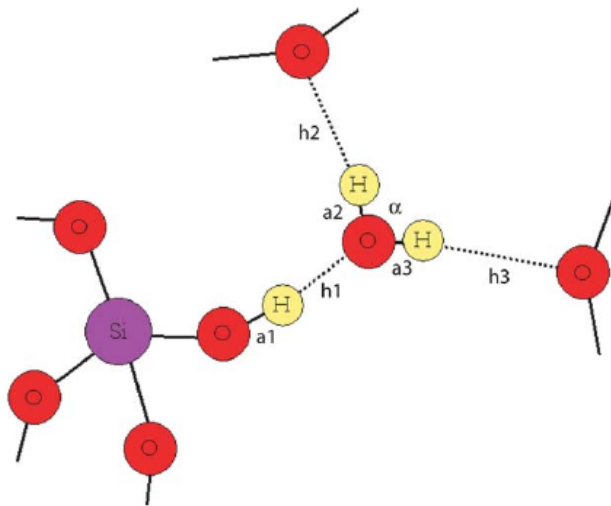
Fig. 1. Optimized configuration obtained after ionic exchange between  $\text{H}_3\text{O}^+$  and  $\text{Na}^+$  (glass network modifier).

## Résultats numériques

Table 2  
Na<sup>+</sup> network modifier replaced by H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>

Configuration	1	2	3	4	5	6
a1 (Å)	1.04	1.09	1.03	1.01	1.07	1.04
h1 (Å)	1.43	1.34	1.46	1.78	1.38	1.55
a2, a3 (Å)	1.02; 1.00	1.00; 0.98	1.01; 1.01	0.99; 1.00	0.98; 1.03	0.99; 0.98
h2, h3 (Å)	1.51; 1.89	1.69; 2.34	1.56; 1.46	1.89; 1.81	1.99; 1.50	1.82; 2.04
$\alpha$ (deg)	101.04	106.66	102.28	105.12	108.99	102.11
Substitution energy (eV)	1.39	1.84	1.69	1.41	1.59	2.05

a1, a2, a3, h1, h2, h3 and  $\alpha$  refer to the bonds and angle drawn on Fig. 1.



Moyenne = 1.66 eV

- liaisons OH (silanol+eau): de 0.98 à 1.09 ang (selon liaison H associée)
- pas de modification de la connectivité du verre
- DM: pas de changement

Fig. 1. Optimized configuration obtained after ionic exchange between H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> and Na<sup>+</sup> (glass network modifier).



## 2 - Na lié à un tétraèdre $\text{BO}_4$

=> dissociation de  $\text{H}_3\text{O}^+$  en  $\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$

### 2-a Cas des liaisons $\text{B}^{\text{IV}}\text{-O-Si}$ et $\text{B}^{\text{IV}}\text{-O-B}^{\text{IV}}$

$\text{B}^{\text{IV}} \Rightarrow \text{B}^{\text{III}}$

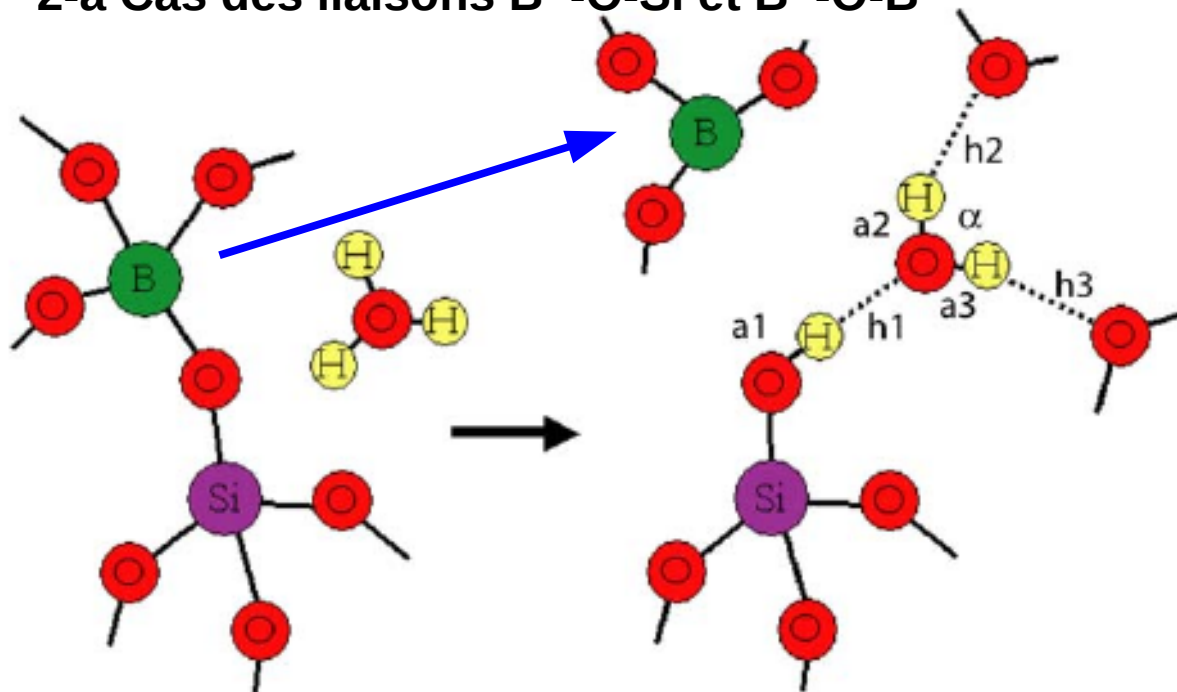
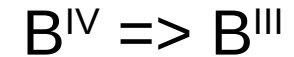


Fig. 2. Optimized configuration obtained after ionic exchange between  $\text{H}_3\text{O}^+$  and  $\text{Na}^+$  (bonded to  $\text{BO}_4$  tetrahedra).

## 2-a Cas des liaisons B<sup>IV</sup>-O-Si et B<sup>IV</sup>-O-B<sup>IV</sup>

- Transformation de B<sup>IV</sup> en B<sup>III</sup>

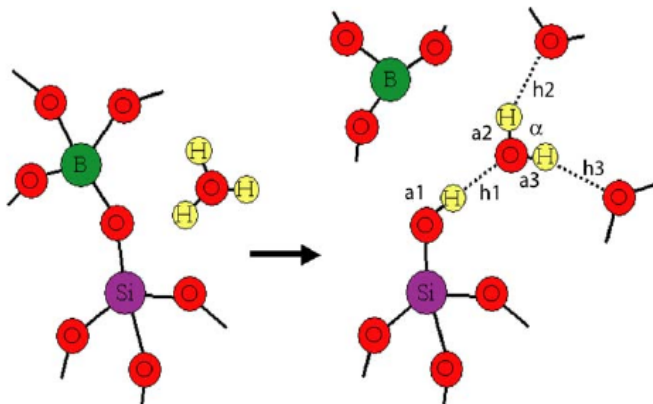


(une liaison chimique du verre est brisée)

- Apparition d'un groupement Si-OH (silanol) ou B-OH

- Molécule d'eau liée par liaison H au groupement Si-OH/B-OH et à son environnement

Liaison H eau // Si-OH/B-OH plus forte (courte) que les autres



- Longueur de la liaison OH reliée à celle de la liaison hydrogène

- pas d'hydroxyl pontant B-OH-Si/B  
(à la différence des aluminosilicates)

Fig. 2. Optimized configuration obtained after ionic exchange between  $H_3O^+$  and  $Na^+$  (bonded to  $BO_4$  tetrahedra).

Table 3

Na<sup>+</sup> (previously bonded to boron tetrahedra) replaced by H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>

Configuration	B-O-B	B-O-Si	B-O-Si	B-O-Si
a1 (Å)	1.01	0.99	1.04	1.01
h1 (Å)	1.64	1.88	1.47	1.65
a2, a3 (Å)	0.98; 1.00	0.98; 1.01	0.99; 0.99	0.98; 0.99
h2, h3 (Å)	2.23; 1.71	2.40; 1.71	1.83; 1.88	2.27; 1.75
α (deg)	105.16	103.68	108.61	106.51
Substitution energy (eV)	0.81	2.13	1.64	1.82

a1, a2, a3, h1, h2, h3 and α refer to the bonds and angle drawn on Fig. 2.

Liaison B<sup>IV</sup>-O-B<sup>IV</sup>  
Énergie de substitution  
Très favorable  
=> site oxygène  
Très BASIQUE

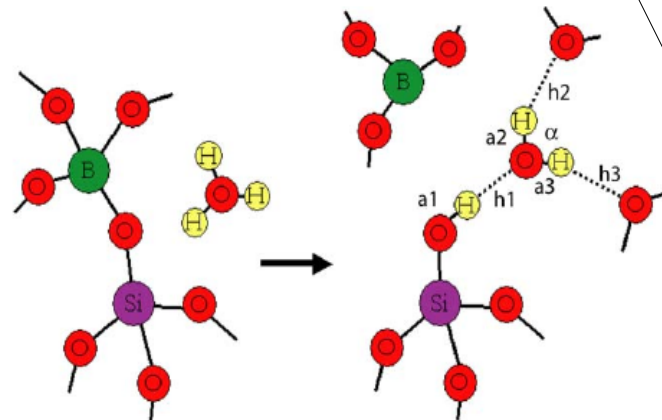


Fig. 2. Optimized configuration obtained after ionic exchange between H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> and Na<sup>+</sup> (bonded to BO<sub>4</sub> tetrahedra).

Liaison H eau-silanol  
(ou B-OH) plus courte

Moyenne = 1.86 eV  
moins basique que  
Si-O<sup>-</sup> également

## 2-b Cas des liaisons B<sup>III</sup>-O-B<sup>IV</sup>

1 seul cas => dissociation de H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> en H<sub>2</sub>O + H<sup>+</sup> et rupture de la liaison B-O-B (après DM)

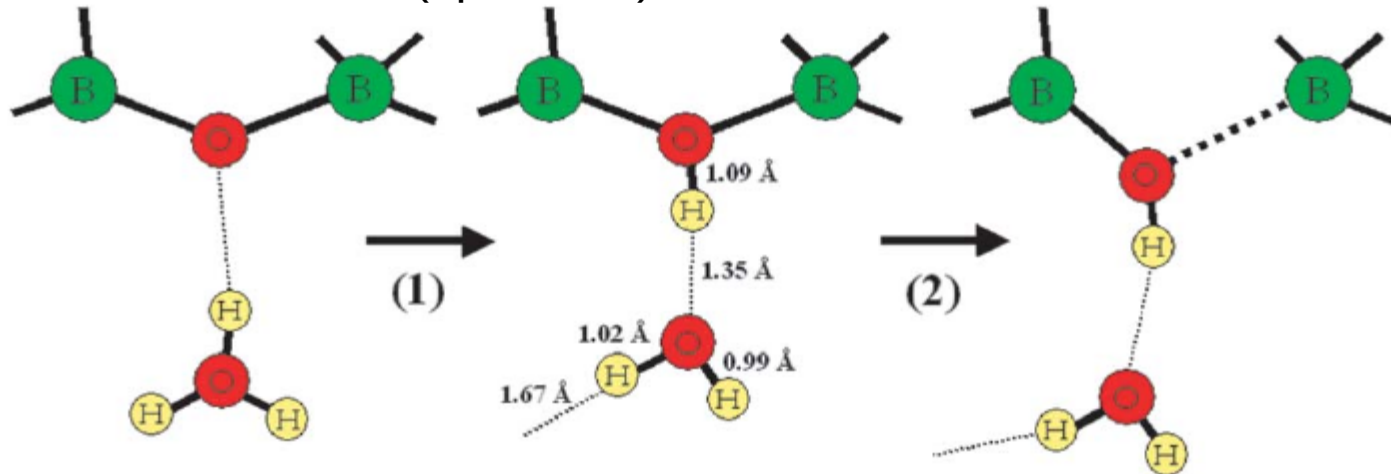


Fig. 3. The geometry obtained after protonation of B<sup>IV</sup>-O-B<sup>III</sup> sites in the glass. (1) Geometry optimization; (2) AIMD run at  $T = 500$  K.

Autres configurations: si pas de B<sup>IV</sup> à proximité, pas de dissociation  
=> minimum local ?

**CONCLUSION**

- Échange ionique altère la structure des borosilicates, lorsqu'il affecte le Na compensateur de charge:  $B^{IV} \Rightarrow B^{III}$  (pas si modificateur de réseau)

Modification locale de la connectivité du réseau borosilicaté

- Acidité relative des différents sites:

Le + basique:  $B^{IV}-O-B^{IV}$ , puis  $Si-O^-$ , puis  $Si-O-B^{IV}$

Représentation schématique:

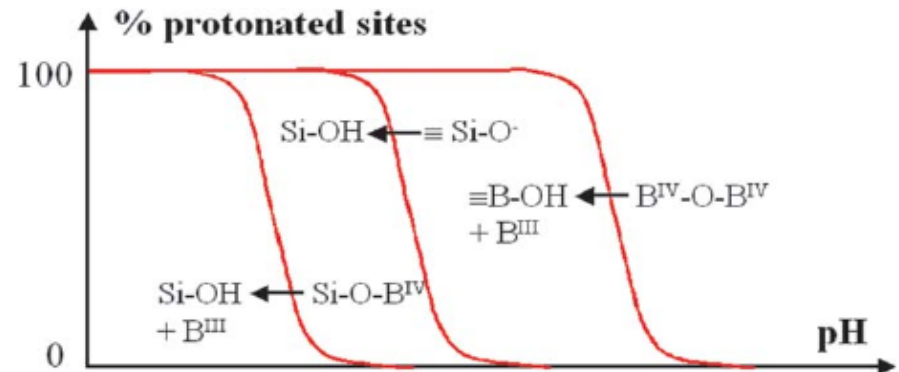
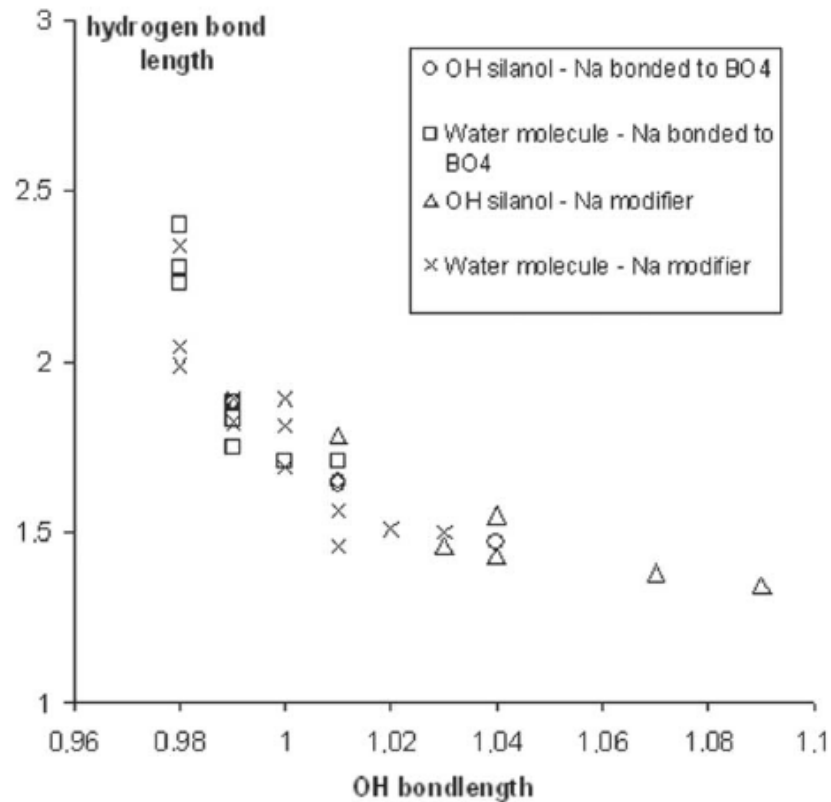


Fig. 4. Relative acidity of the anionic sites of a borosilicate glass. Qualitative representation following Bunker (1994) [31].

## CONCLUSION

- Relation entre longueur des hydroxyls et liaisons hydrogène



Pourquoi un aluminosilicate ?

Verre R7T7 après altération = essentiellement un aluminosilicate de calcium (= « GEL »)

But: comprendre comment cette pellicule s'altère sous l'effet de l'eau

## **Bibliographie sur les mécanismes atomiques:**

### **Silice:**

- Hydrolyse de la liaison siloxane  $\text{Si-O-Si} + \text{H}_2\text{O} \Rightarrow 2 \text{Si-OH}$   
(Heggie Jones 1987, Xiao Lasaga 1994)  $\Delta E < 0.1\text{eV}$ , barrière  $\sim 1.3\text{eV}$
- forte réactivité des anneaux de taille 2 en surface  
(Yates 2004, Du et al 2003)
- hydrolyse dans le bulk de la silice (Bakos 2002):  
Réactions endothermiques  $\Delta E \sim 0.3\text{-}0.7\text{eV}$ , barrière  $\sim 1.5\text{eV}$   
(simple diffusion, barrière  $\sim 0.8 \text{ eV}$ )

## Systeme étudié

Verre « CAS » de composition 67%SiO<sub>2</sub> , 12%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 21%CaO  
(thèse P. Ganster)

Supercellule 100 atomes

## Code:

SIESTA, GGA-BLYP, pseudopotentiels Troullier-Martins  
Base OA numériques (DZP + pol)

Méthode pour étude de l'hydrolyse:

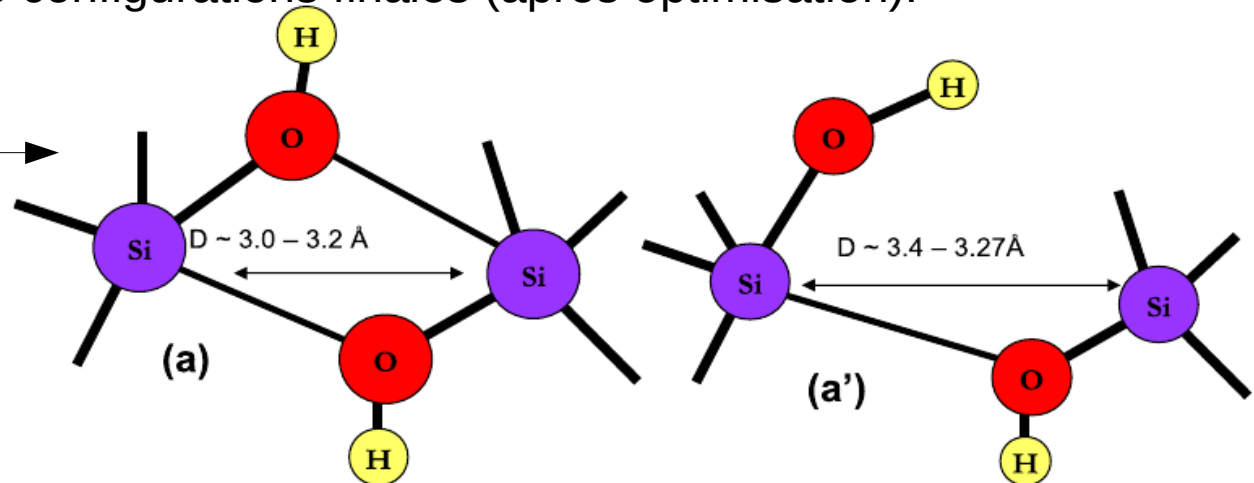
- chaque liaison Si-O-Si remplacée par 2 Si-OH (liés par liaison H)
- optimisation géométrie (fmax < 0.04 eV/ang)
- DM ab initio sur qqs configurations



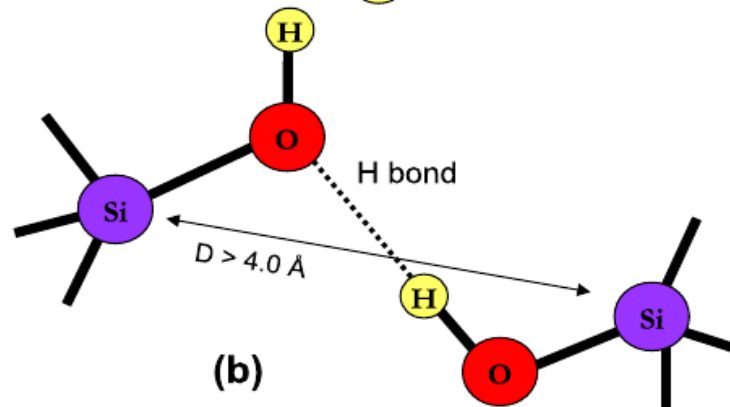
**Étude du mécanisme d'hydrolyse en bulk:** liaisons siloxane (Si-O-Si)  
Réaction attendue:  $\text{Si-O-Si} + \text{H}_2\text{O} \Rightarrow 2 \text{Si-OH}$

3 types de configurations finales (après optimisation):

Pas d'hydrolyse  
(pas de rupture de la  
liaison Si-O-Si =>  
**Protonation** de deux  
Liaisons Si-O-Si)



**Hydrolyse**  
(rupture de la  
liaison Si-O-Si)



Énergie du processus:

- **globalement endothermique  $\Delta E > 0$**
- quelques configurations exothermiques, de type (b)

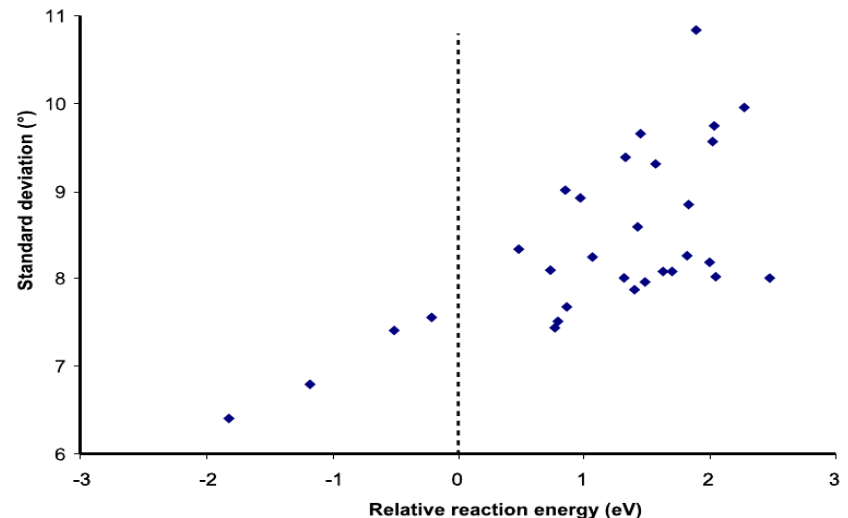
=> il existe des sites « actifs » en lesquels la réaction d'hydrolyse se déroule préférentiellement.

En ces sites: apparition de 2 Si-OH liés par liaison hydrogène  
Distance Si-Si assez grande (après optimisation  $> 4$  ang)

Lien avec désordre local:

Concorde assez bien avec expériences de spéciation de l'eau dans plusieurs verres:

*Acocella et al, JNCS 65 (1984), 355*  
*Tomozawa, JNCS 73 (1985), 197*



**Modèle thermochimique:**  $\text{Si-O-Si} + \text{H}_2\text{O} \Rightarrow 2 \text{Si-OH}$

$N$  = concentration en sites actifs ( $N_0$  initiale)

$S$  = concentration en paires de silanols,  $W = [\text{H}_2\text{O}]$

$$K = \frac{[(\text{Si-OH})_2]}{[\text{H}_2\text{O}] \cdot N} = \frac{S}{W \cdot (N_0 - S)}$$

Posons  $s = S/N_0$  et  $w = W/N_0$

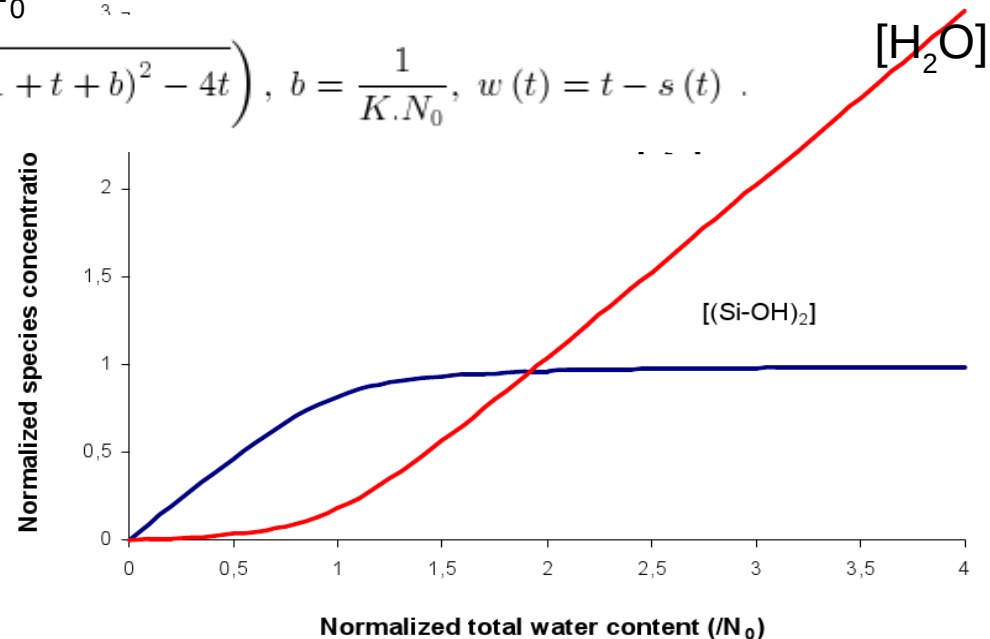
$$s(t) = \frac{1}{2} \left( 1 + t + b - \sqrt{(1 + t + b)^2 - 4t} \right), \quad b = \frac{1}{K \cdot N_0}, \quad w(t) = t - s(t) \quad [\text{H}_2\text{O}]$$

Exemple avec  
 $b=0.04$  :

Se compare  
très bien à l'expérience

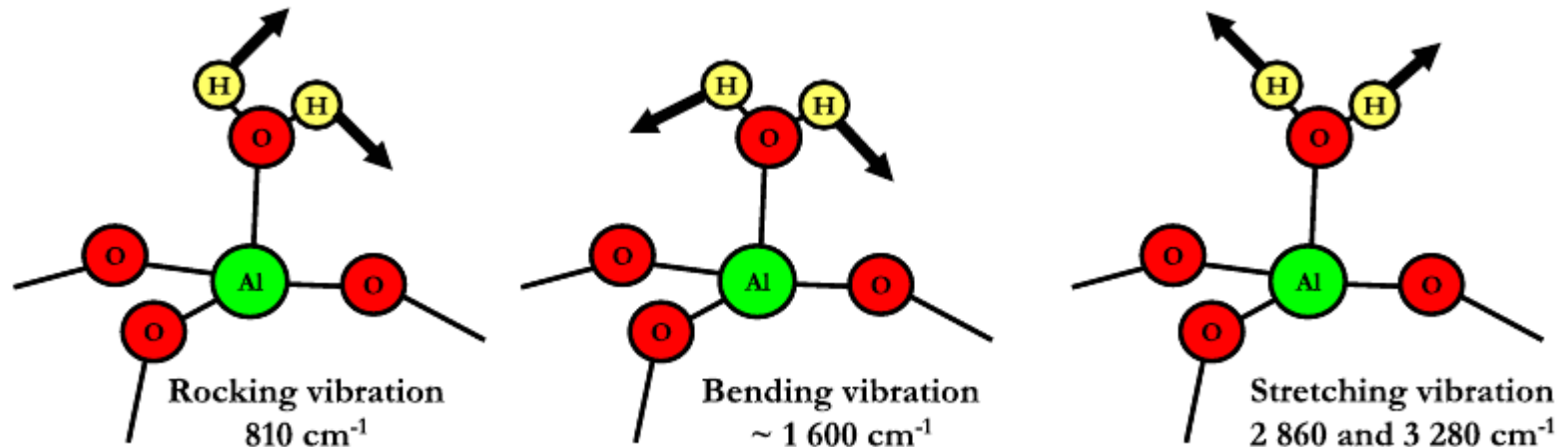
*Acocella et al, JNCS 65 (1984), 355*

*Tomozawa, JNCS 73 (1985), 197*



Interaction eau – liaison Al-O-Si  
Même comportement observé

Également, une autre entité apparaît:

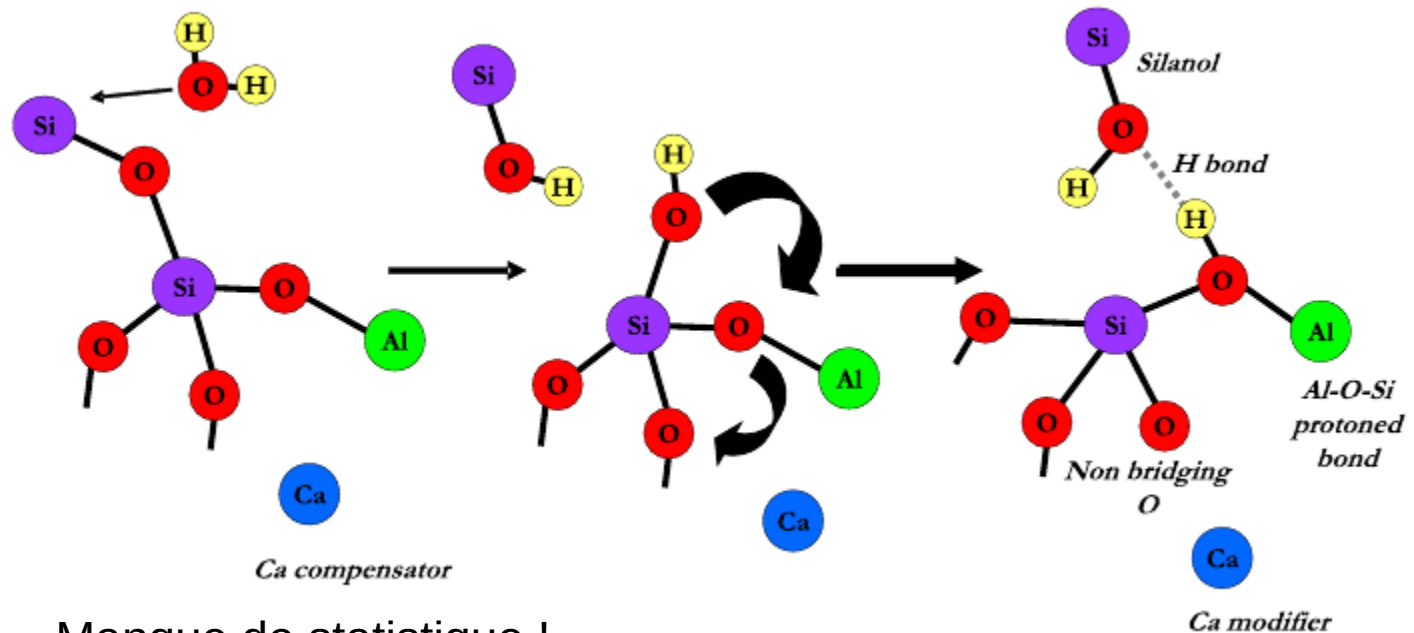


Mais pas assez de statistique pour caractériser l'énergie du processus

Mode de rocking: peut expliquer pic à  $\sim 900 \text{ cm}^{-1}$  attribué aussi à la liaison Al-OH-Si (Kubicki Sykes 2004)

- Processus probable** : Ponctuellement, on observe
- passage d'un proton sur une liaison Al-O-Si => Al-OH-Si (hydroxyl pontant, vu expt: Oglesby 2000)
  - changement du rôle du Ca (compensateur => modificateur)
  - formation d'un Oxygène non pontant

Exemple:



Manque de statistique !

Le phénomène de **lixiviation** implique la molécule d'eau, à  $T=300$  K + groupements silanols, etc

Fréquences modes de stretching élevés  $\sim 3000-3600$   $\text{cm}^{-1}$  (légèreté du proton)

=> Effets quantiques très importants à T ambiante.

$T_{\text{Debye}} \sim 3000-4000$  K !

Ex dans d'autres oxydes: hydratation des pérovskites dopées  
Accepteur => conducteurs protoniques

Sundell et al, PRB **76** (2007), 094301

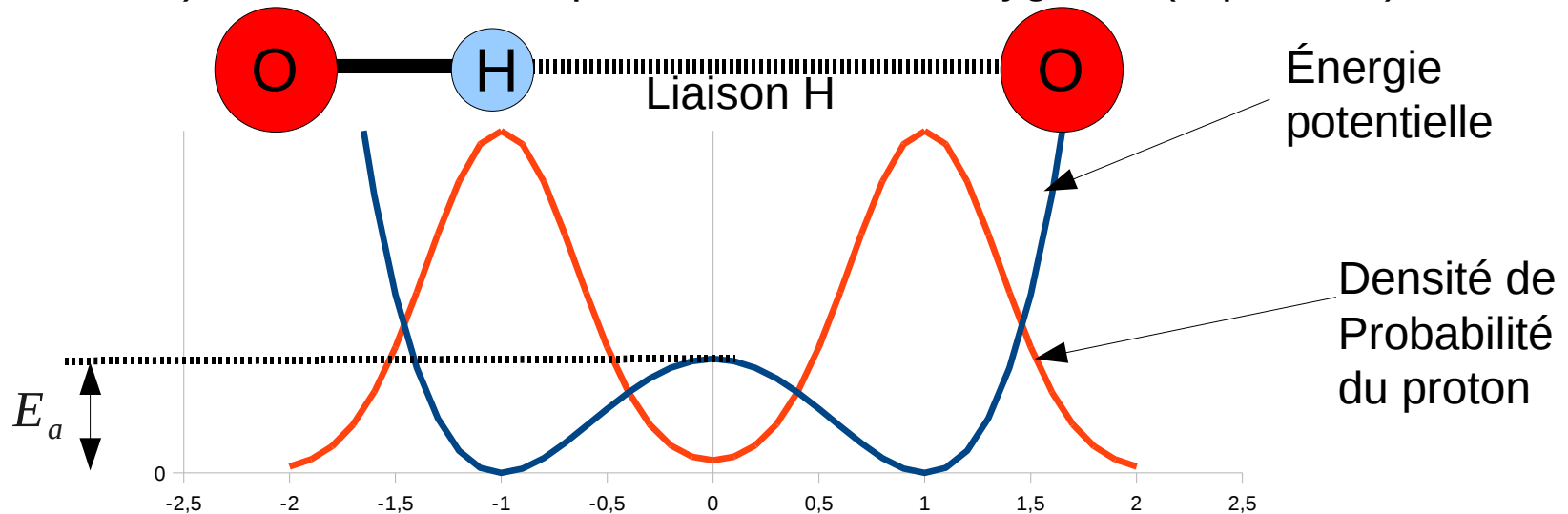
OH stretching mode:  $\hbar\omega = 310-430$  meV ( $2500-3500$   $\text{cm}^{-1}$ )

Les effets quantiques associés aux mouvement du proton sont très importants jusqu'à  $\sim 3000-4000$  K !

## Effets attendus:

1) Fortes fluctuations quantiques sur la position du proton

2) Délocalisation du proton entre deux Oxygènes (si proches):



3) Abaissement des barrières de diffusion (effet tunnel)

$$\Delta E \approx E_a + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N-1} \hbar \omega_i^{col} - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \hbar \omega_i^{stable}$$

## Effets attendus:

4) effets isotopiques (H/D) (thermodynamiques)

5) Autres modes de vibration !

## Comment modéliser ces effets quantiques associés aux mouvements atomiques ?

Une solution = intégrale de chemin (Feynman) (« path integral »)  
Intégrale de chemin de l'opérateur d'évolution temporelle:

$$\langle x | e^{-iHt/\hbar} | x' \rangle = \int_x^{x'} Dx(s) e^{\frac{i}{\hbar} \int_0^t ds L(x(s), \frac{dx}{ds}(s))} = \int_x^{x'} Dx(s) e^{\frac{i}{\hbar} A(x(s))}$$

... et de l'opérateur densité canonique:  $t = -i\beta\hbar$

$$\langle x | e^{-\beta H} | x' \rangle = \int_x^{x'} Dx(s) e^{-\frac{1}{\hbar} \int_0^{\beta\hbar} ds \left[ \frac{m}{2} \left( \frac{dx}{ds} \right)^2 + V(x(s)) \right]}$$



## Fonction de partition canonique

$$Z = \int dx \int_x^x Dx(s) e^{-\frac{1}{\hbar} \int ds [\frac{m}{2} (\frac{dx}{ds})^2 + V(x(s))]} = \oint Dx(s) e^{-\frac{1}{\hbar} \int_0^{\beta \hbar} ds [\frac{m}{2} (\frac{dx}{ds})^2 + V(x(s))]}$$

$x(0) = x(\beta \hbar) = x$ 
 $x(0) = x(\beta \hbar)$

## Version discrétisée:

$$Z = \lim_{P \rightarrow \infty} \left[ \frac{2\pi m P k_B T}{h^2} \right]^{3NP/2} \int_{\vec{R}_0} \dots \int_{\vec{R}_{P-1}} e^{-\beta V_{eff}(\vec{R}_0 \dots \vec{R}_{P-1})} d\vec{R}_0 \dots d\vec{R}_{P-1}$$

avec

$$\vec{R}_s = (\vec{r}_1^{(s)} \dots \vec{r}_N^{(s)}) \quad 3N - \text{vector}$$

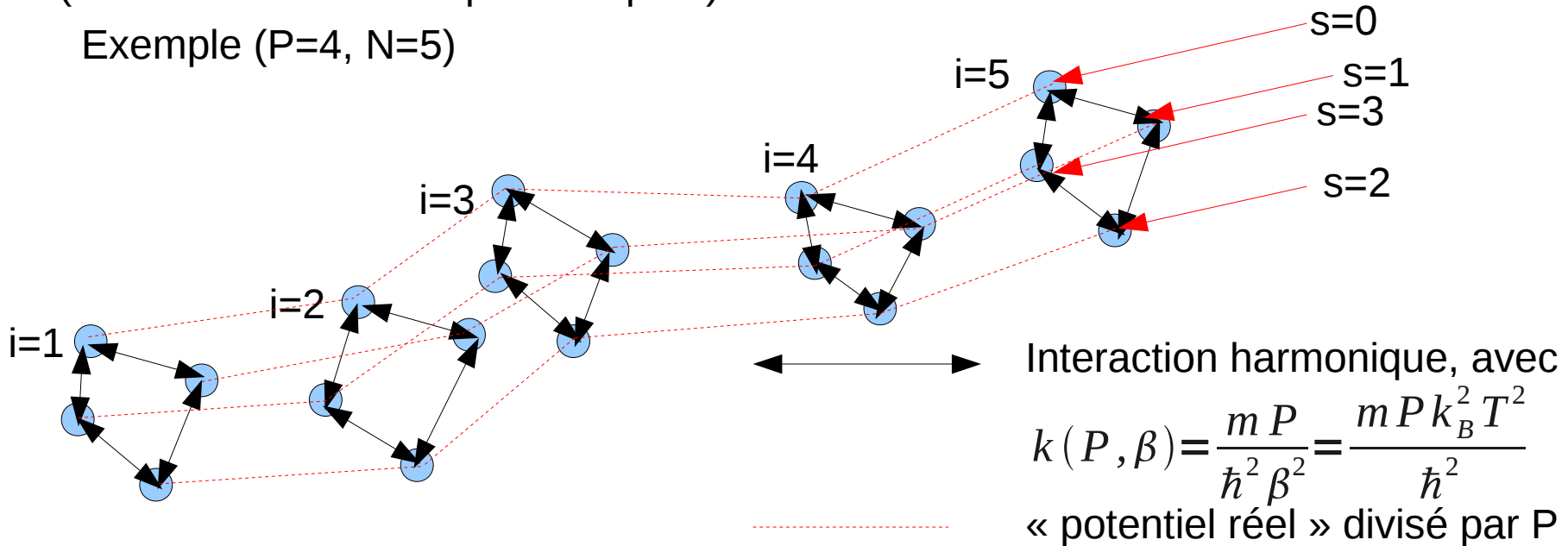
$$V_{eff}(\vec{R}_0 \dots \vec{R}_{P-1}) = V_{eff}(\vec{r}_1^{(0)} \dots \vec{r}_N^{(0)} \dots \vec{r}_1^{(P-1)} \dots \vec{r}_N^{(P-1)})$$

$$V_{eff}(\vec{R}_0 \dots \vec{R}_{P-1}) = \sum_{s=0}^{P-1} \left[ \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} k(P, \beta) (\vec{r}_i^{(s)} - \vec{r}_i^{(s+1)})^2 + \frac{1}{P} V(\vec{r}_1^{(s)} \dots \vec{r}_N^{(s)}) \right]$$

$$Z = \lim_{P \rightarrow \infty} \left[ \frac{2\pi m P k_B T}{h^2} \right]^{3NP/2} \int_{\vec{R}_0} \dots \int_{\vec{R}_{P-1}} e^{-\beta V_{\text{eff}}(\vec{R}_0 \dots \vec{R}_{P-1})} d\vec{R}_0 \dots d\vec{R}_{P-1}$$

Membre de droite = fonction de partition CLASSIQUE (à nombre de Trotter fixé) du système classique équivalent (de  $N \times P$  particules) suivant:  
(à une constante multiplicative près)

Exemple ( $P=4, N=5$ )



## En pratique:

- système de départ répliqué  $P$  fois ( $P$  = Trotter number)
- interactions modifiées au sein de chaque réplique + ajout d'interactions (harmoniques) entre mêmes atomes de répliques différentes
- On a formé le système **classique** équivalent => on le simule par DM (=PIMD) ou pas MC (=PIMC); on converge les résultats avec  $P$  !

### *Quelques difficultés techniques de la PIMD:*

Algorithmes permettant échantillonnage de systèmes fortement harmoniques (Nosé-Hoover chains, thermostat de Langevin)

### *En cours d'implémentation dans le code ABINIT (CEA/DAM)*

- fonctionne déjà en NVT avec thermostat de Langevin (en local)



# Perspective: Path Integral

## Calcul PIMD en cours :

Verre CAS avec configuration hydrolysée très stable,  $T=300$  K

Calcul très long ~ 15 steps/jour sur 576 procs (P=15) !

1 step ~ 0.4 fs => résultats dans quelques mois ...

- Échange ionique dans les borosilicates:  
Dissociation  $\text{H}_3\text{O}^+ \Rightarrow \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}$   
Dépolymérisation du réseau vitreux
- mécanisme d'hydrolyse dans les aluminosilicates  
Existence de sites réactifs en bulk
- Effets quantiques associés à la présence de l'eau: étude possible en PIMD