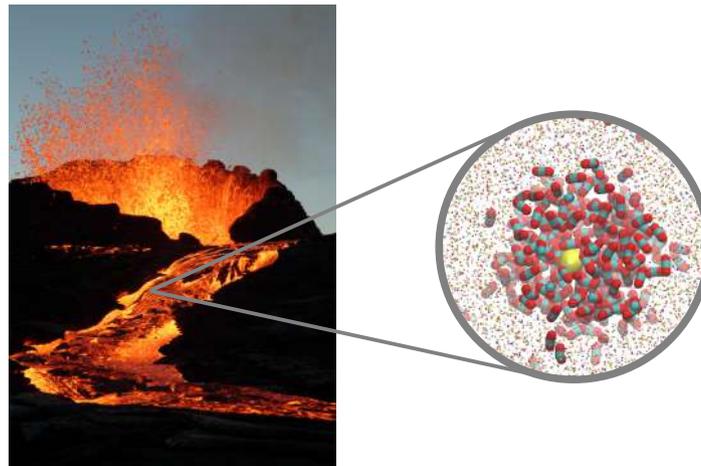
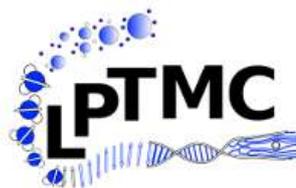


Modélisation des liquides et des verres par dynamique moléculaire : l'exemple des magmas silicatés

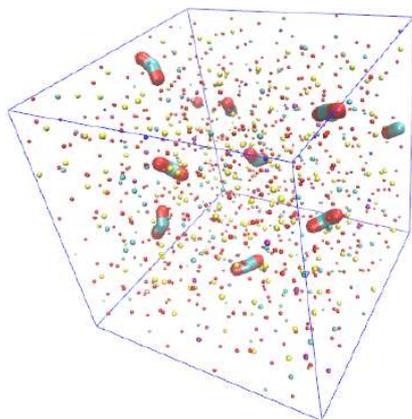


Nicolas Sator

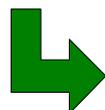
Laboratoire de **Physique Théorique** de la **Matière Condensée**



1) Qu'est-ce que la dynamique moléculaire ?

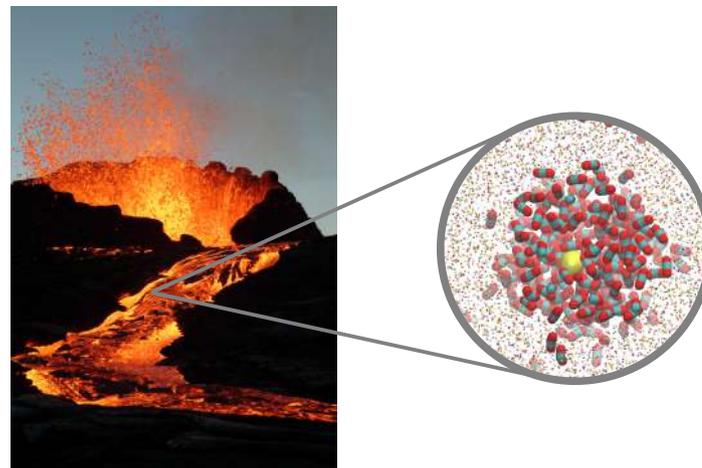


Modélisation à l'échelle atomique



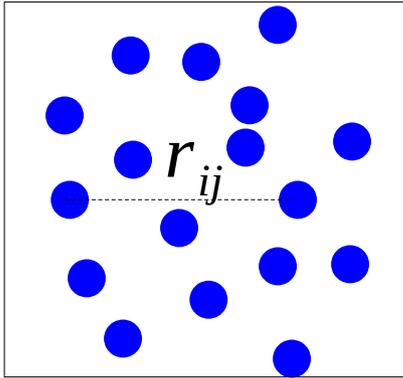
Thermodynamique, structure, dynamique...

2) Les magmas silicatés



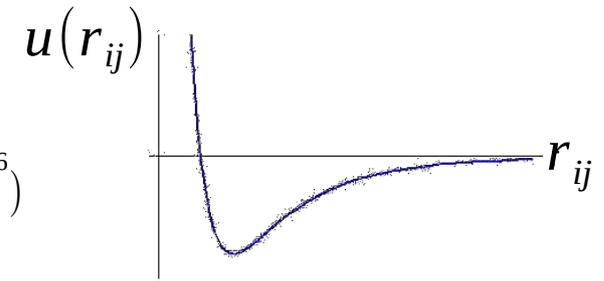
Du microscopique au macroscopique

$N \gg 1$ atomes



Champ de force (interactions)

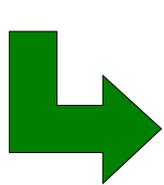
- oscillateur harmonique
- coulombien
- Lennard-Jones $u(r_{ij}) = 4\varepsilon \left(\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right)$
- ...



Principe fondamental de la dynamique

pour $i=1,2,\dots,N$

$$m_i \frac{d\vec{v}_i}{dt} = \sum_{j \neq i} \vec{F}(r_{ij})$$



~~Forme analytique de
 $\vec{r}_i(t), \vec{v}_i(t)$
pour $t > 0$~~



$$\bar{A} = \frac{1}{T} \int_0^T A(\{\vec{r}_i(t), \vec{v}_i(t)\}) dt$$

Physique statistique :

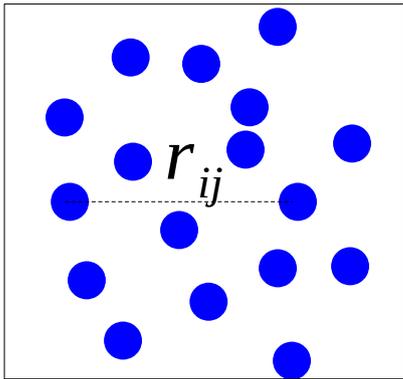
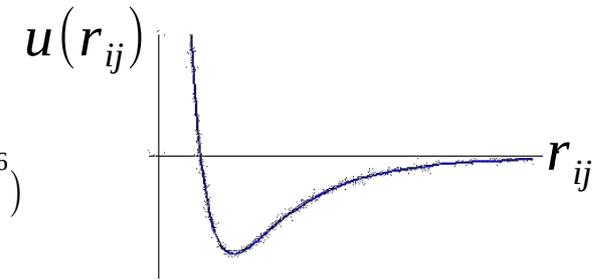
Grandeurs macroscopiques = moyennes temporelles

Du microscopique au macroscopique

$N \gg 1$ atomes

Champ de force (interactions)

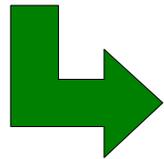
- oscillateur harmonique
- coulombien
- Lennard-Jones $u(r_{ij}) = 4\varepsilon \left(\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right)$
- ...



Principe fondamental de la dynamique

pour $i=1,2,\dots,N$ **discrétisé**

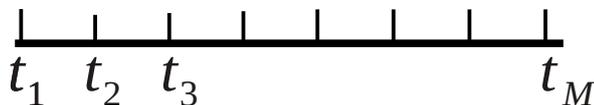
$$\vec{r}_i(t+\delta t) = \vec{r}_i(t) + \vec{v}_i(t) \delta t + \frac{\vec{F}_i(t)}{2m} (\delta t)^2$$



Valeurs **numériques** de

$$\vec{r}_i(t_p), \vec{v}_i(t_p)$$

pour $t_p = p \delta t$ où $p=1,2,3\dots M$



$$\bar{A} \simeq \frac{1}{M} \sum_{p=1}^M A(\{\vec{r}_i(t_p), \vec{v}_i(t_p)\})$$

Physique statistique :

Grandeurs macroscopiques = moyennes temporelles

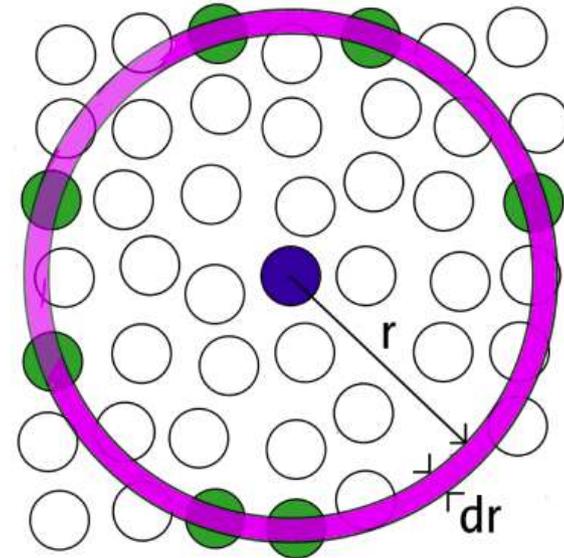
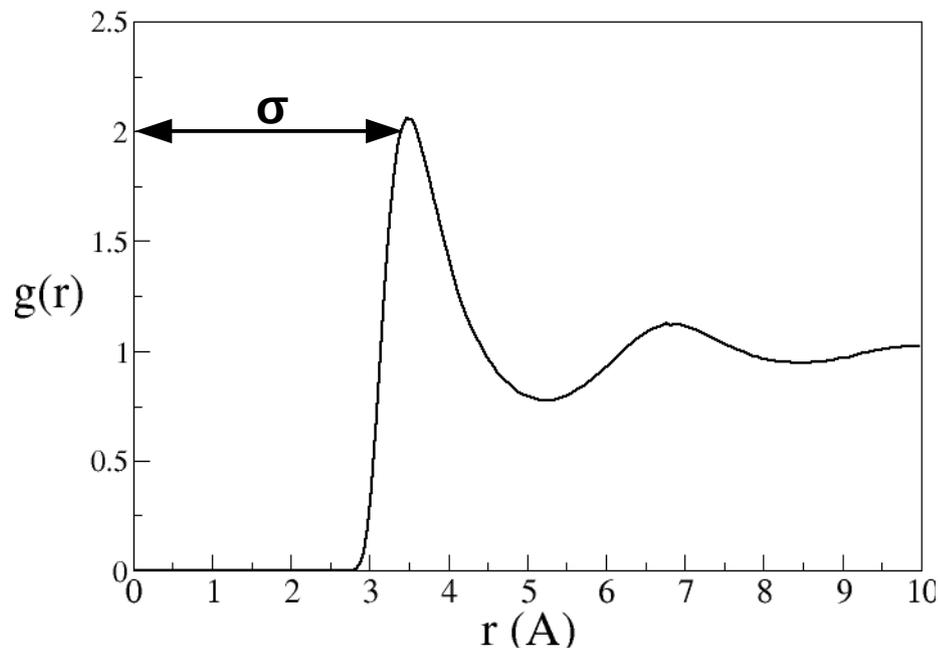
Structure

$\vec{r}_i(t), \vec{v}_i(t)$ →

- **Fonctions de distribution radiale** $g(r)$
- Facteurs de structure $S(k)$
- Coordinations
- Distributions angulaires
- Anneaux
-

$$g(r) = \frac{N_{\text{paire}}(r)}{\frac{4\pi r^2 dr}{N(N-1)} 2V}$$

Argon : $N=500$ en NVE, $u(r_{ij})$ Lennard-Jones et $\rho=1,39 \text{ g/cm}^3$



Description de la structure
à l'échelle atomique

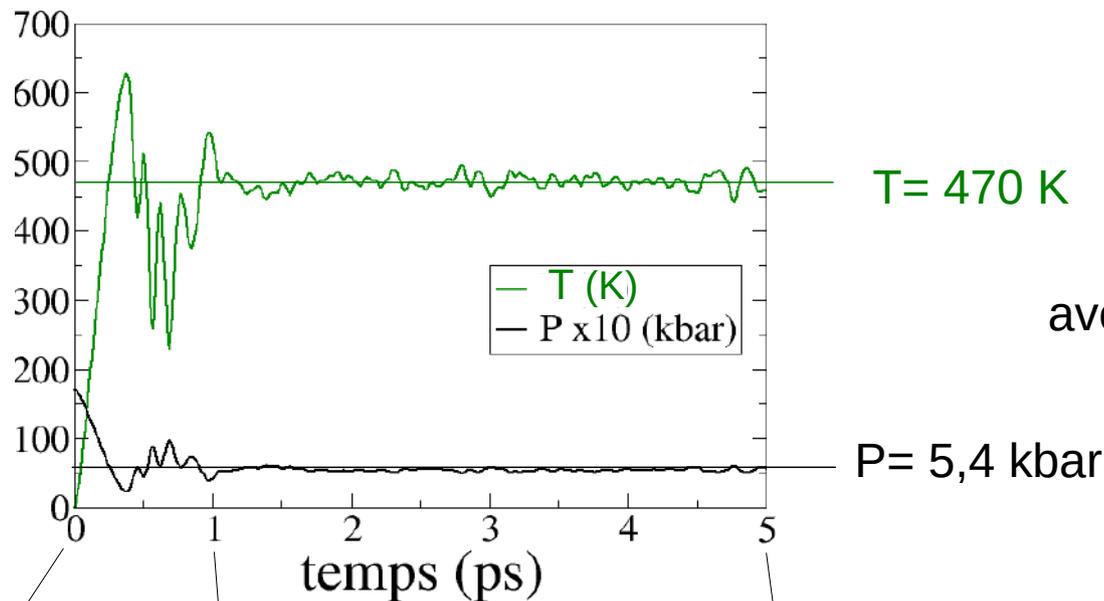
LJ avec $\varepsilon = 1 \text{ kJ/mol}$ et $\sigma = 3,4 \text{ \AA}$, $\delta t = 0,0001 \text{ ps}$

Grandeurs thermodynamiques

$\vec{r}_i(t), \vec{v}_i(t)$ →

- **Energie** $E_{tot}(t) = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m \vec{v}_i^2 + \sum_{i<j} u(r_{ij}) = \text{constante}$
- **Température** $T = \langle T_{inst} \rangle = \frac{2}{3N-3} k_B \langle \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m \vec{v}_i^2 \rangle$
- **Pression** $P = \langle P_{inst} \rangle = \frac{Nk_B T}{V} + \frac{1}{3V} \langle \sum_{i=1}^N \vec{r}_i \vec{F}_i \rangle$

Argon : N=500 en NVE, $u(r_{ij})$ Lennard-Jones et $\rho=1,39 \text{ g/cm}^3$



avec fluctuations relatives en $N^{-1/2} \approx 1\%$

Détermination de l'équation d'état
 $P(V,T)$



LJ avec $\varepsilon = 1 \text{ kJ/mol}$ et $\sigma = 3,4 \text{ \AA}$, $\delta t = 0,0001 \text{ ps}$

Propriétés de transport

$\vec{r}_i(t), \vec{v}_i(t)$ →

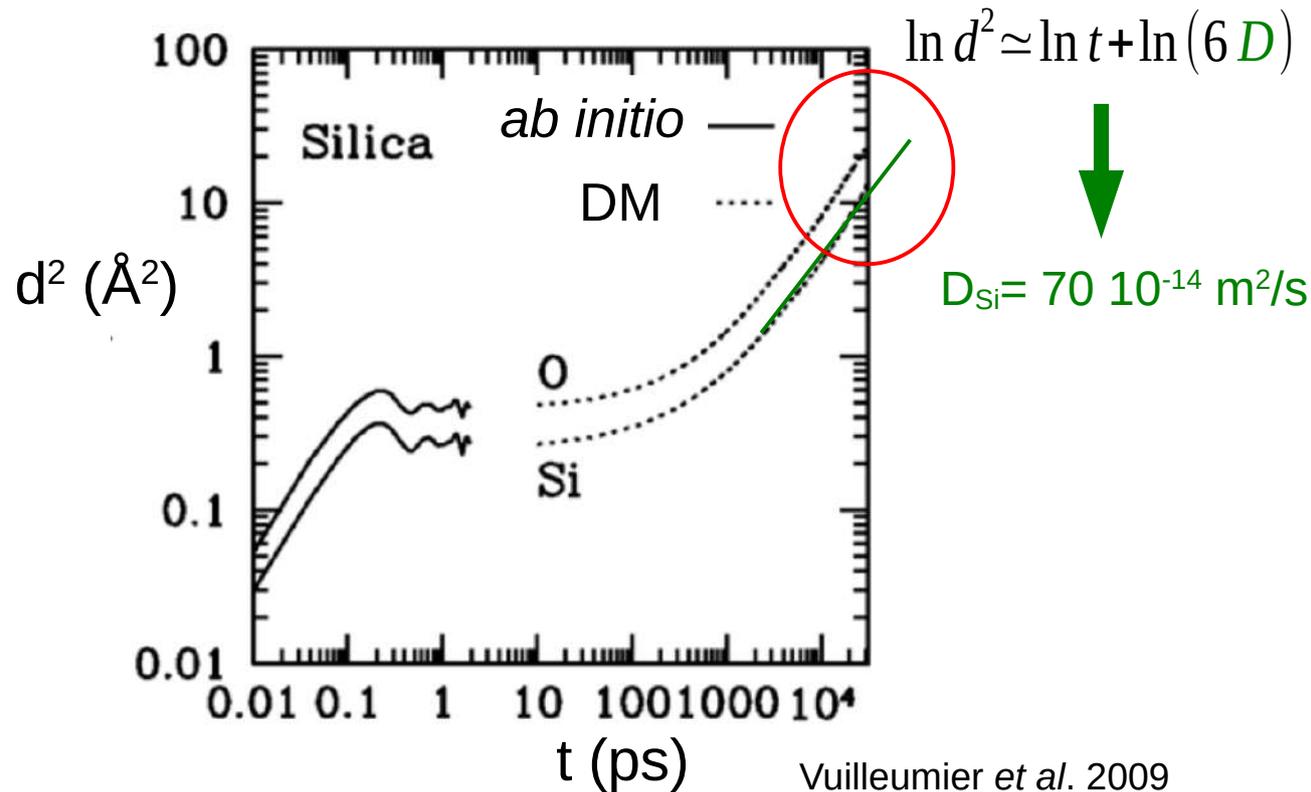
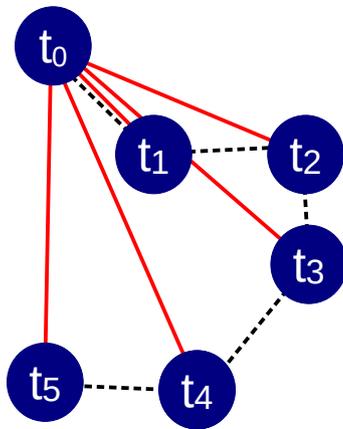
- **Coefficient de diffusion** : D

avec le Mean Square Displacement (MSD)

$$d^2(t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \langle [\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(0)]^2 \rangle \xrightarrow[t \rightarrow \infty]{} 6Dt$$

diffusif

Silice : $N=1000$ en NVE, $u(r_{ij})$ Buckingham+ coul. à $T=2273$ K et $P=0$ kbar



Propriétés de transport

$\vec{r}_i(t), \vec{v}_i(t)$ →

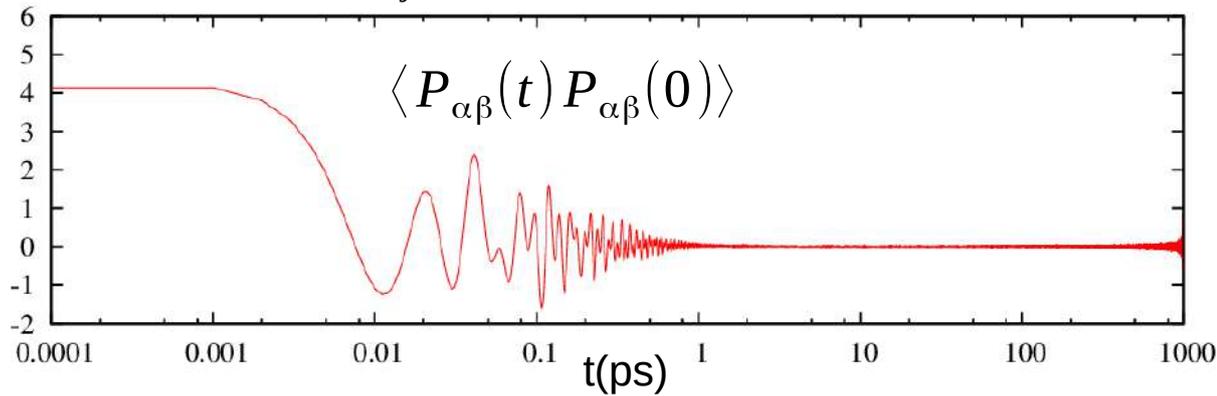
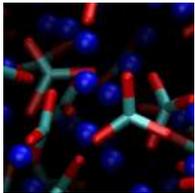
- Coefficient de diffusion : D
- **Viscosité** : η

avec le tenseur des pressions et formalisme de Green-Kubo

$$P_{\alpha\beta}(t) = \frac{1}{V} \left(\sum_i m v_{i\alpha} v_{i\beta} + \sum_i \sum_{j>i} r_{ij\alpha} F_{ij\beta} \right)$$

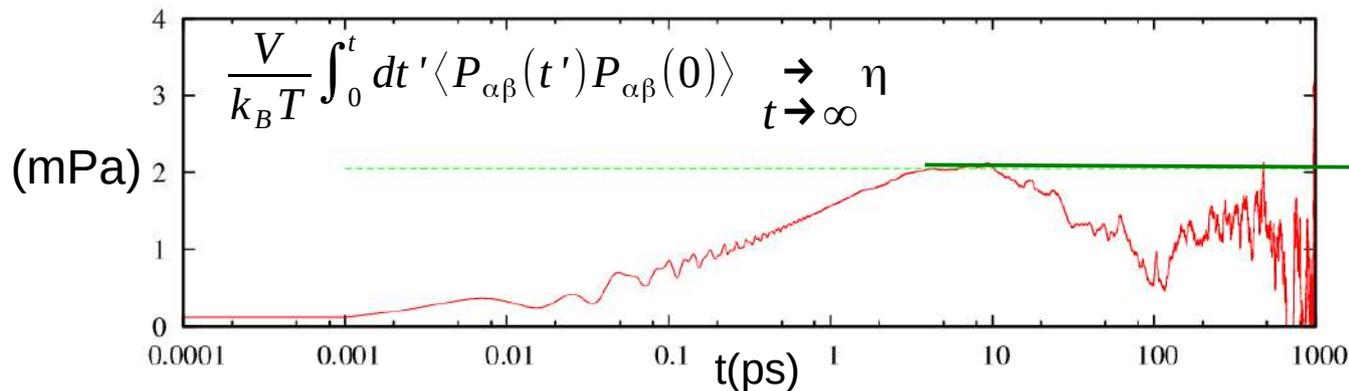
$\alpha \neq \beta = x, y, z$

Na₂CO₃ : N=2058 en NVE, $u(r_{ij})$ Buckingham+coul., T= 1200 K et P=0 kbar



Calcul de D, η ,
conductivité électrique

...



$\eta = 2 \text{ mPa}$

La dynamique moléculaire en résumé

Modélisation par DM classique

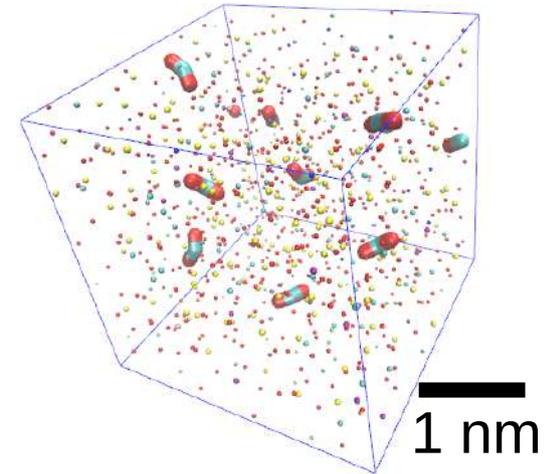
- $N \approx 10^3 - 10^6$ atomes dans une boîte
- **Champ de force empirique** (répulsion, électrostatique, liaison covalente...)

Résolution numérique des équations du mouvement

Pour chaque atome i :

$$m_i \frac{d\vec{v}_i}{dt} = \sum_{j \neq i} \vec{F}(r_{ij})$$

 $\blacktriangleright \vec{r}_i(t), \vec{v}_i(t)$



Moyennes temporelles sur $\Delta t \sim 10$ ns

Méthodes de la physique statistique

Contrôle de :

- **Composition**
- Température
- Pression



- **Structure** à l'échelle atomique : $g(r)$
- **Thermodynamique** : $n(P,T)$, solubilité
- **Propriétés de transport** : viscosité, conductivité électrique, diffusion...

La dynamique moléculaire en résumé

Une approche puissante...

- Modélisation **réaliste** des compositions (complexes)
- Contrôle des (**hautes**) **pressions et températures**
- **Cadre unifié** pour étudier la structure atomique & les grandeurs macroscopiques (thermodynamiques et propriétés de transport)

... avec des limites

- Modélisation empirique et $\vec{F}(r_{ij})$ dépend de **paramètres ajustables**
- Taille limitée $L \approx 3 - 100$ nm ($N \approx 10^3 - 10^6$ atomes)
- Durée limitée $\Delta t \approx 10 - 100$ ns
donc **fluide pas trop visqueux** : $\eta < \sim 100$ Pa.s (=1000 P)

qui repose sur des données

- **expérimentales** (principalement à pression atmosphérique)
- dynamique moléculaire quantique ***ab initio*** (structure) :

$$N < 10^3 \text{ et } \Delta t < 0,1 \text{ ns}$$

La dynamique moléculaire en résumé

De nombreuses applications

- Composition : atomes, molécules, macromolécules...
- État thermodynamique : liquide, solide, gaz, verre, granulaire...
- En physique statistique, sciences des matériaux, biologie, géochimie...

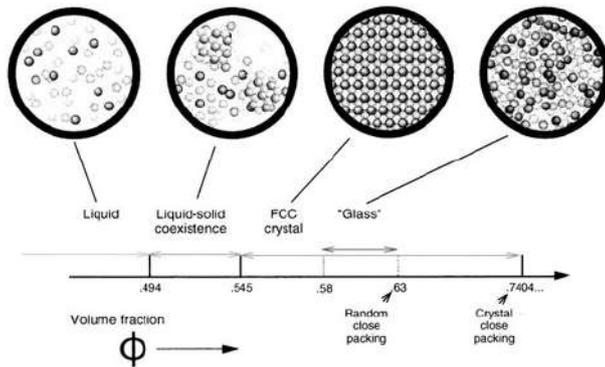
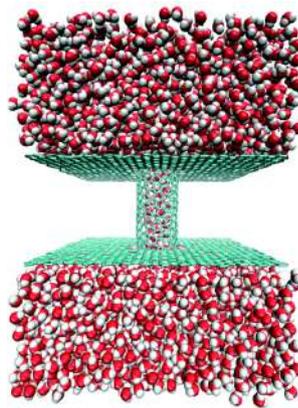
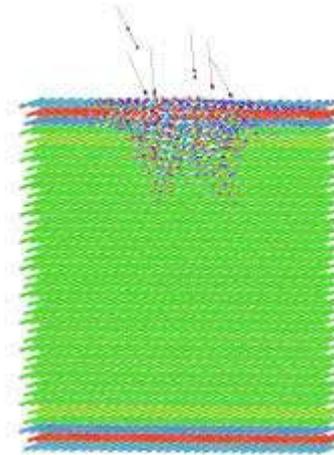


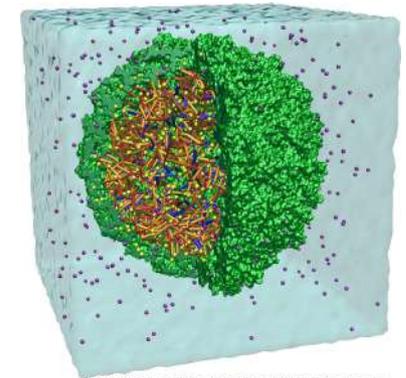
Diagramme de phase
des sphères dures



Nanotube de carbone
Feng *et al* (2014)



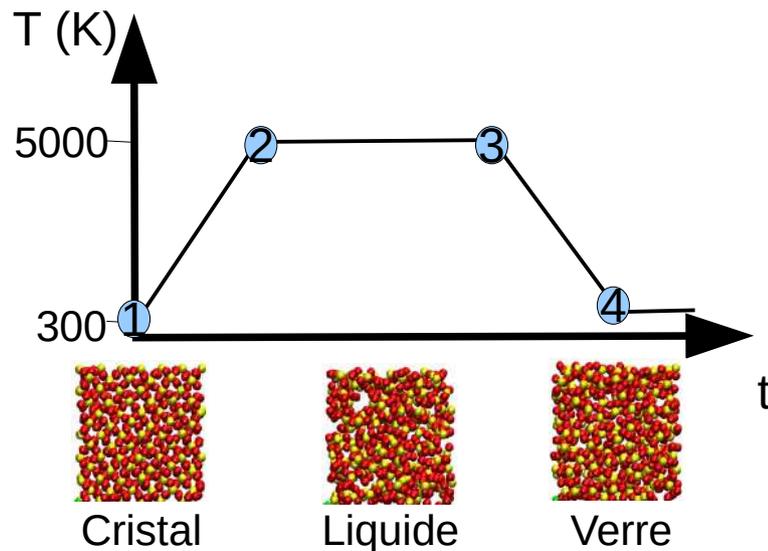
Sputtering
Sutton *et al*



Theoretical and Computational Biophysics Group
Beckman Institute
University of Illinois at Urbana-Champaign

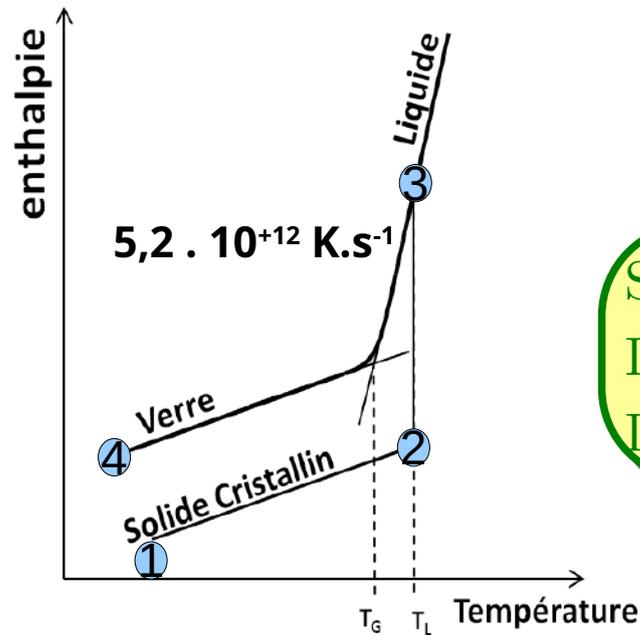
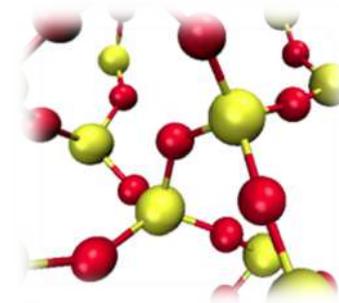
Virus

Du liquide au verre



Taux de refroidissement :
au mieux 1000 K / 1000 ns, soit 10^9 K.s^{-1}

Viscosité $< 100 \text{ Pa.s} \ll 10^{12} \text{ Pa.s}$

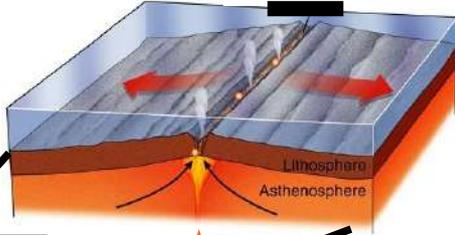


Structure : $g(r)$, distribution angulaire, anneaux...
Densité d'état vibrationnel (VDOS)
Dynamique : approche de la transition vitreuse

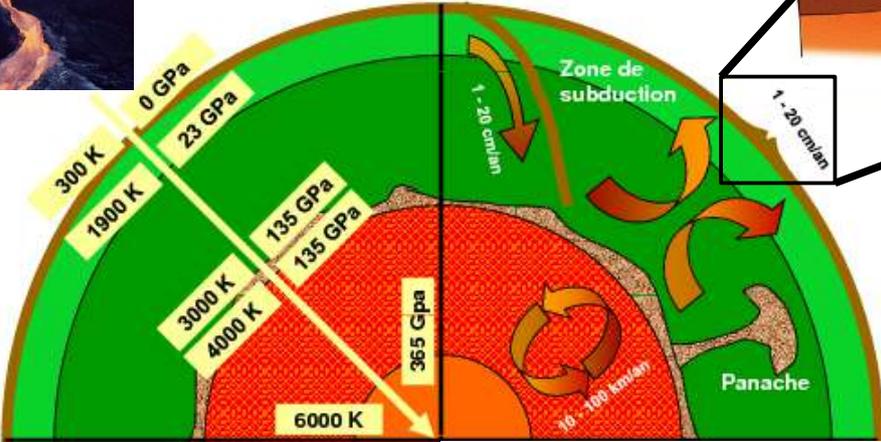
Propriétés des magmas silicatés



Dorsale océanique 50 km



Remontée du magma par convection



2900 km 3480 km

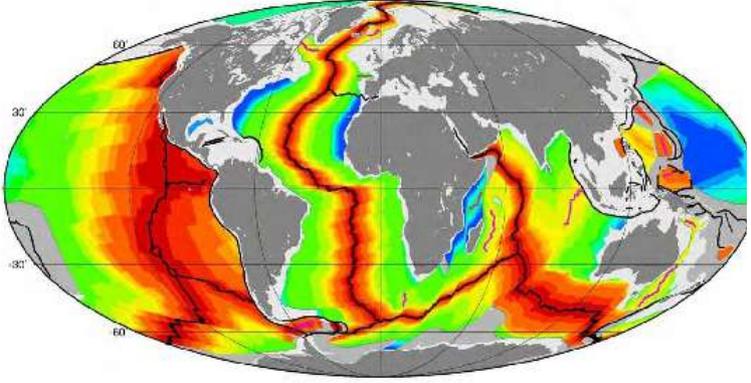
Croûte Manteau Noyau
(sup.-inf.)

roches

- Péridotite (r. verte)
- Basalte (r. sombre)

minéraux

- Olivine (vert clair)
- Pyroxène noir
- Pyroxène vert foncé



Bertrand Guillot (CNRS)
Boris Mantsi (post-doc)
Elsa Desmaele (doctorante)
Thomas Dufils (doctorant)



Propriétés des magmas silicatés

Qu'est-ce qu'un magma ?

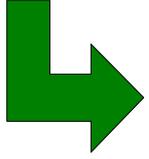
Silicate fondu = liquide ionique avec SiO_2 , Al_2O_3 , FeO , MgO , CaO , Na_2O ...

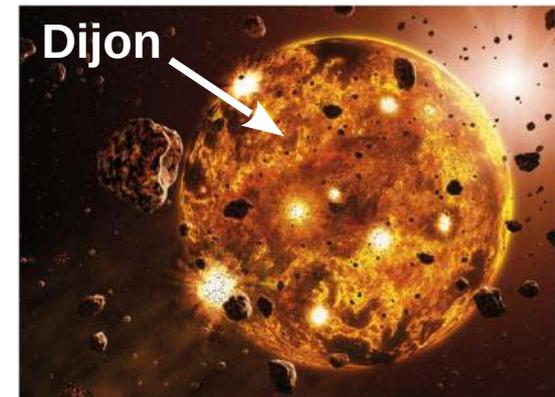
Qu'est-ce qui fait fondre les roches en profondeur ?

Convection et diminution de la pression ou présence de « volatils » (CO_2 , H_2O ...)

Quels rôles jouent les magmas ?

- Volcanisme
- Dynamique du manteau
- Dégazage du CO_2 (climat)
- Océans magmatiques, exoplanètes...

- 
- Propriétés physico-chimiques des magmas à haute pression et température ?
 - Effets des « volatils » (CO_2 , H_2O ...) ?



Expériences à haute pression et température délicates !
Besoin d'une description microscopique

Composition chimique des magmas

- **Silicates fondus** : SiO_2 , MgO , FeO , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , CaO , Na_2O , TiO_2 , K_2O ...
teneurs en oxydes (wt%) varient **continûment** selon la composition

| Silicate | SiO_2 | TiO_2 | Al_2O_3 | Fe_2O_3 | FeO | MgO | CaO | Na_2O | K_2O |
|-------------|----------------|----------------|-------------------------|-------------------------|--------------|--------------|--------------|-----------------------|----------------------|
| Rhyolite | 74,5 | 0,1 | 13,3 | 0,3 | 1,3 | 0,1 | 0,8 | 4,2 | 5,6 |
| Andesite | 56,9 | 1,0 | 17,5 | 4,6 | 3,6 | 4,3 | 7,4 | 3,2 | 1,5 |
| MORB | 50,9 | 1,6 | 15,1 | 1,1 | 8,4 | 7,8 | 12,0 | 3,0 | 0,1 |
| Komatiite | 48,9 | 0,4 | 4,1 | | 11,2 | 27,4 | 8,1 | | |
| Péridotite | 45,1 | | 2,7 | | 10,4 | 38,4 | 3,4 | | |
| Olivine | 40,7 | | | | 8,8 | 50,5 | | | |
| Kimberlite | 37,2 | 2,0 | 3,5 | | 10,3 | 36,2 | 9,0 | 0,8 | 1,0 |

Composition dépend de l'histoire du magma : P, T, roche source, teneur en volatils, taux de fusion, cristallisation, fusion, mélange...

Objectifs :

- **Modéliser les liquides de composition naturelle** : Terre, Lune, Mars, exoplanètes...
 - **silicates** : SiO_2 , MgO , FeO , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , CaO , Na_2O , TiO_2 , K_2O
 - **carbonates** : MgCO_3 , CaCO_3 , Na_2CO_3 , K_2CO_3 et Li_2CO_3
+ **volatils** (H_2O , CO_2 ...)
- **Évaluer les grandeurs physiques d'intérêt en fonction de P et T** :
 - structure atomique : $g(r)$, coord.
 - thermodynamique : équation d'état, solubilité
 - propriétés de transport : viscosité η , conductivité σ , coeff. diffusion D
- **Aux hautes pression (~10 GPa) et température (~2000 K)**

Développer de nouveaux champs de force $\vec{F}(r_{ij})$

Simple, réalistes et transférables à toute composition :

- **Silicates** (ioniques et covalents) : O^{2-} , Si^{4+} , Ti^{4+} , Al^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Na^+ et K^+

$$\begin{cases} \vec{F}_{ij}(r) = -\nabla u_{ij}(r) \\ u_{ij}(r) = \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r} + A_{ij} e^{-\frac{r}{\rho_{ij}}} - \frac{C_{ij}}{r^6} - B_{ij} e^{-\frac{(r-\delta_{ij})^2}{2(\sigma_{ij})^2}} \end{cases}$$

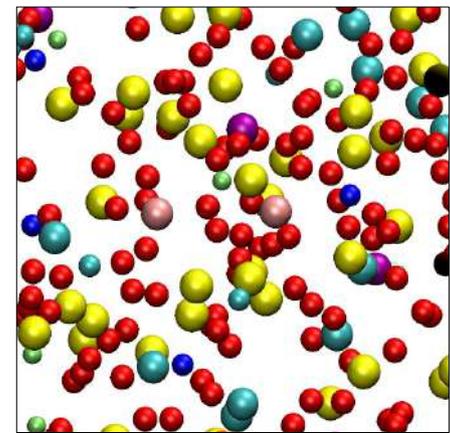
*Coulomb répulsion attraction **liaison covalente***

10 espèces d'ions : **O**, **Si**, **Al**, **Mg**...

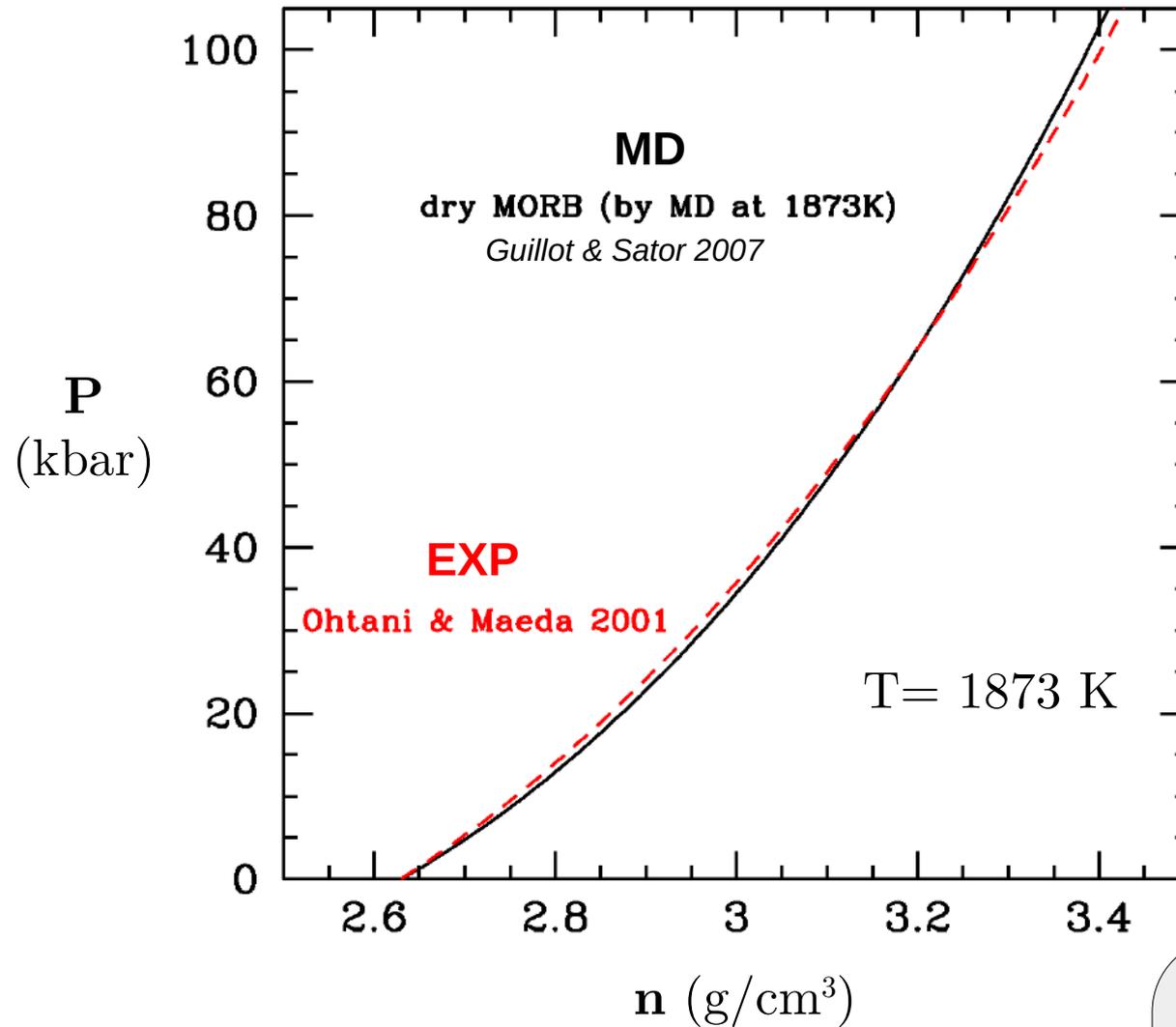
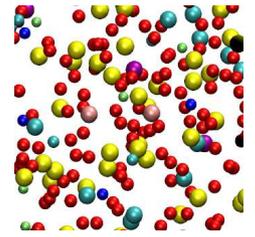
55 interactions i-j : **O-O**, **O-Si**...

de nombreux **paramètres** à ajuster :

données exp. à $P=0$, peu à $P > 0$...



Équation d'état du MORB



| MORB | |
|--------------------------------|------|
| TK21B atlantic | wt% |
| SiO ₂ | 50.6 |
| TiO ₂ | 1.5 |
| Al ₂ O ₃ | 15.1 |
| Fe ₂ O ₃ | 1.2 |
| FeO | 8.4 |
| MgO | 7.8 |
| CaO | 11.9 |
| Na ₂ O | 2.9 |
| K ₂ O | 0.1 |

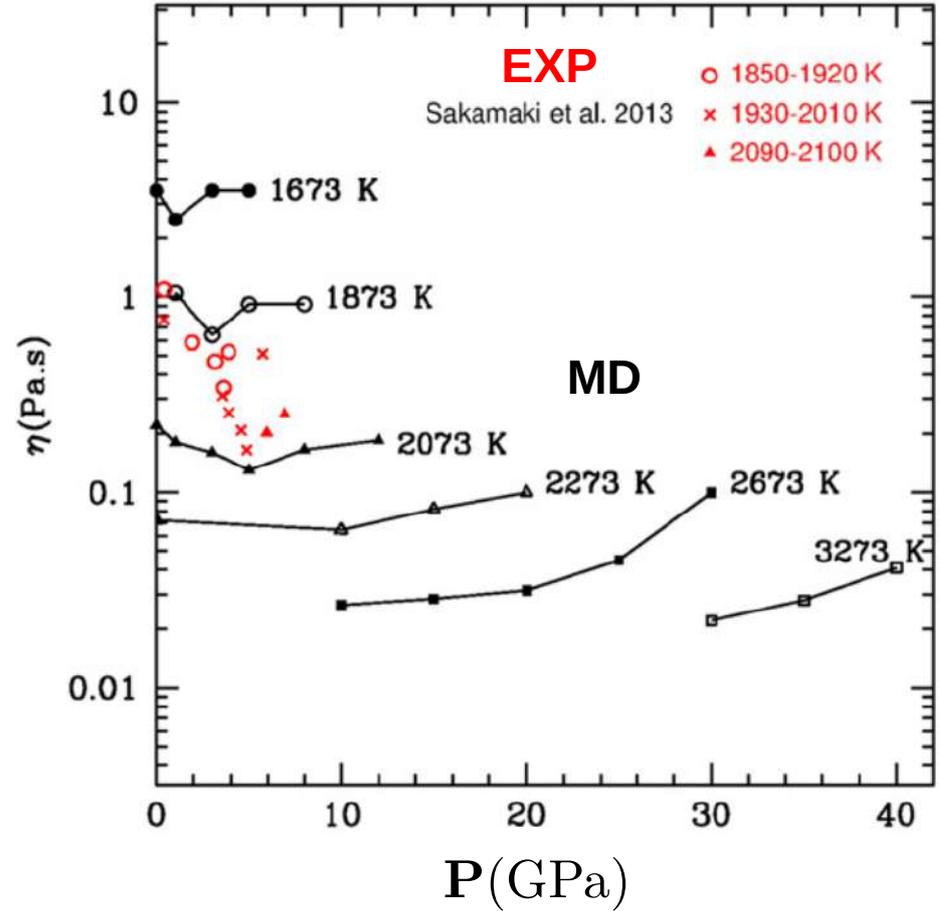
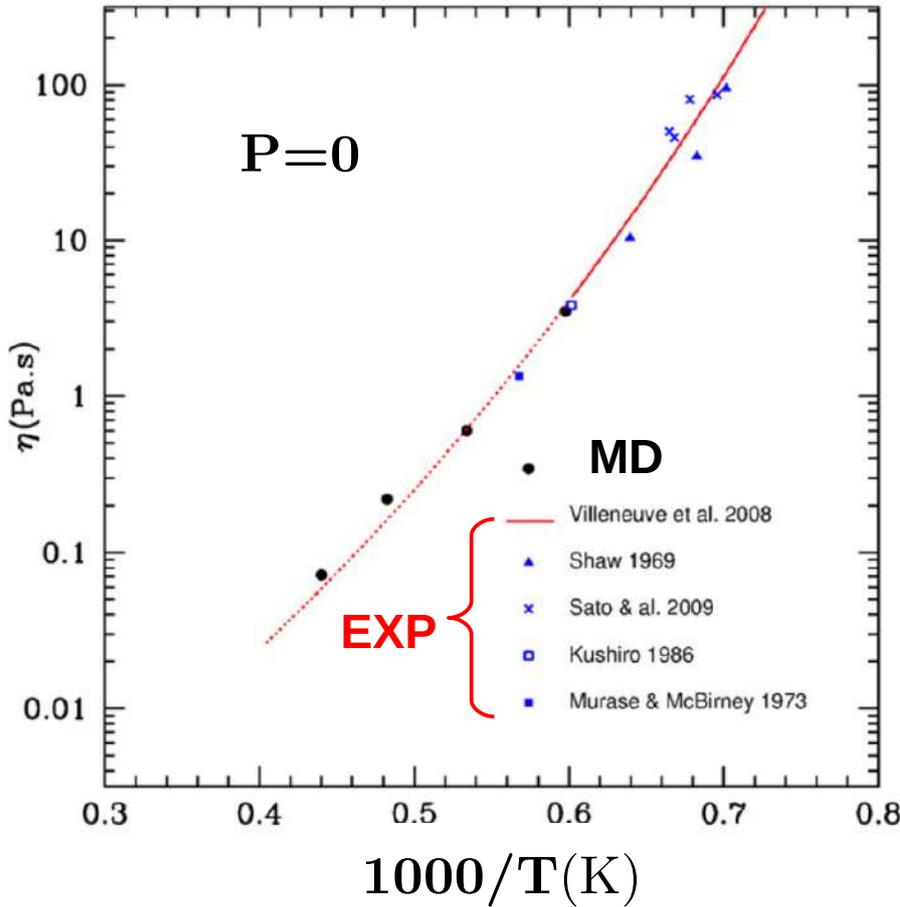
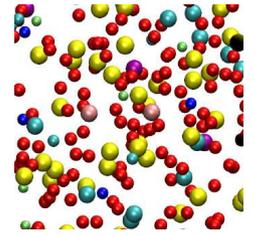
**Flottabilité
du magma
en profondeur ?**

Viscosité du MORB

$$P_{\alpha\beta}(t) = \frac{1}{V} \left(\sum_i m_i v_{i\alpha} v_{i\beta} - \sum_i \sum_{j>i} r_{ij\alpha} F_{ij\beta} \right)$$

$$\eta = \frac{V}{k_B T} \lim_{t \rightarrow \infty} \int_0^t dt' \langle P_{\alpha\beta}(t') P_{\alpha\beta}(0) \rangle$$

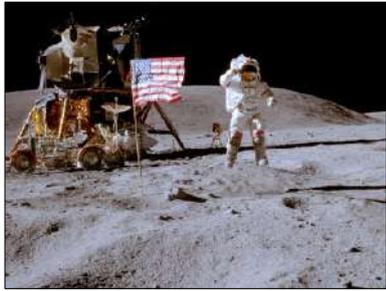
$\alpha, \beta = x, y, z$



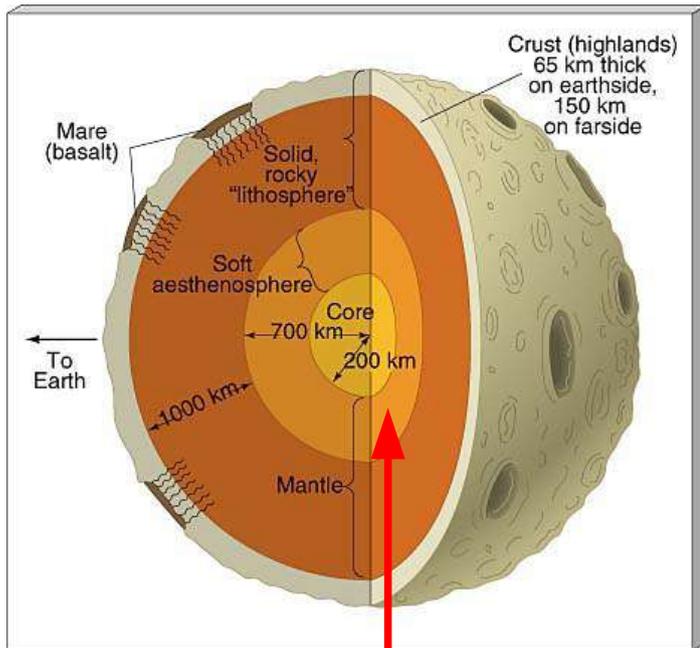
Dufils, Folliet, Mantsi, Sator, Guillot, Chemical Geology 2017

**Mobilité
du magma
en profondeur ?**

Exemple : composition des basaltes lunaires

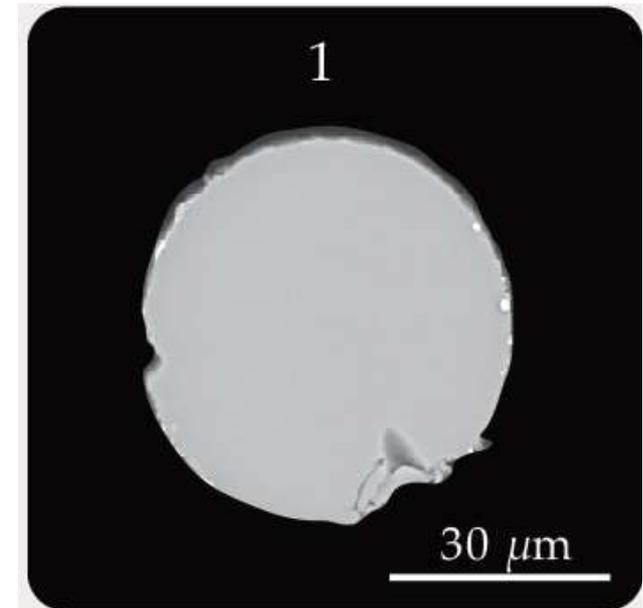


Différentes compositions en **Titane** (TiO_2) :
Pauvre (0,2 wt%), **intermédiaire (9,2 wt%)**, **riche (16,4 wt%)**



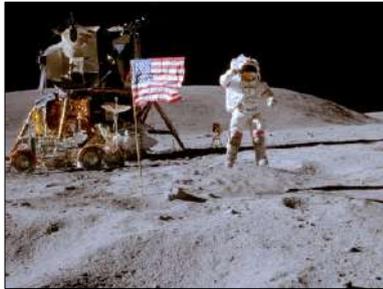
Sismologie (2011) :
Présence de magma
 $\rho = 3,4 \text{ g cm}^{-3}$

Quelle est la composition du magma ?

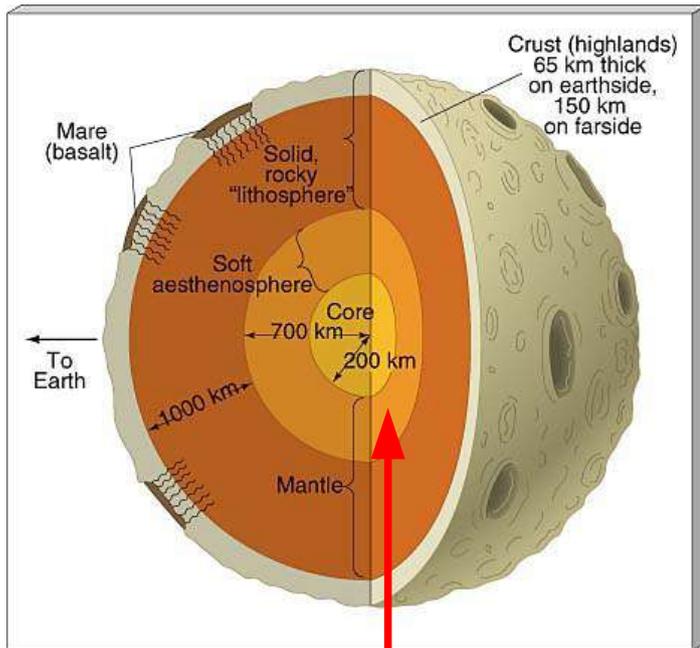


Bille de verre dans un échantillon lunaire (mission chinoise Chang'e 5)
B.-W. Wang et al., *Science* 385, 1077 (2024)

Exemple : composition des basaltes lunaires



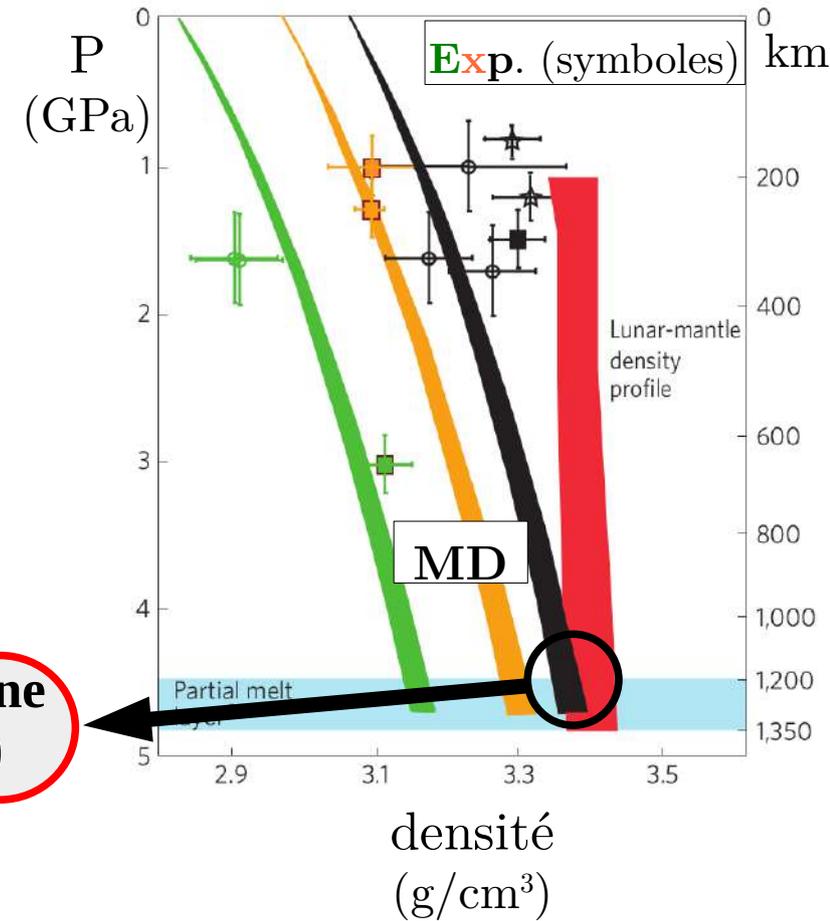
Différentes compositions en **Titane** (TiO_2) :
Pauvre (0,2 wt%), intermédiaire (9,2 wt%), riche (16,4 wt%)



Sismologie (2011) :
 Présence de magma
 $\rho = 3,4 \text{ g cm}^{-3}$

Quelle est la composition du magma ?

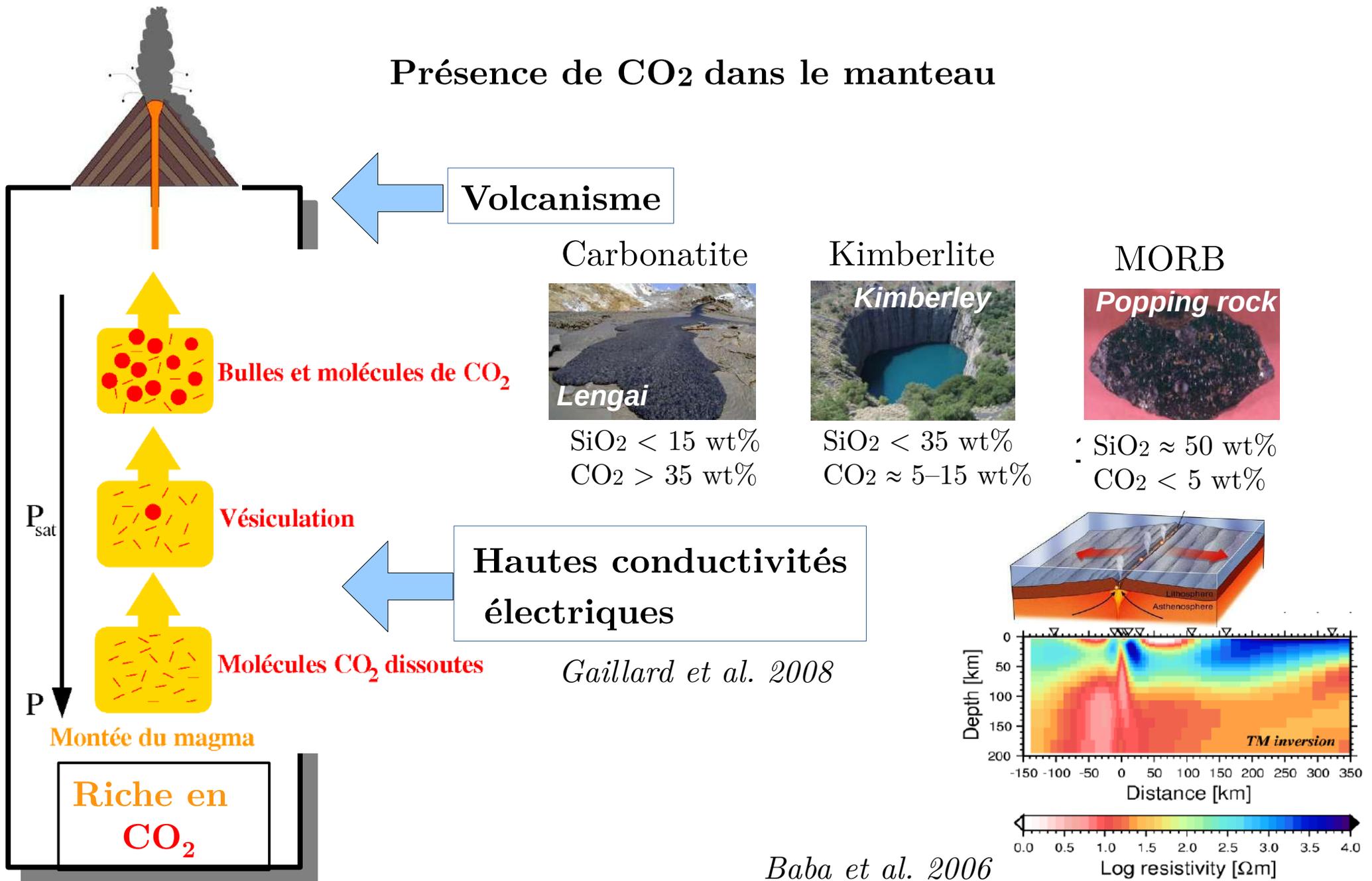
Magma riche en Titane (Histoire de la Lune)



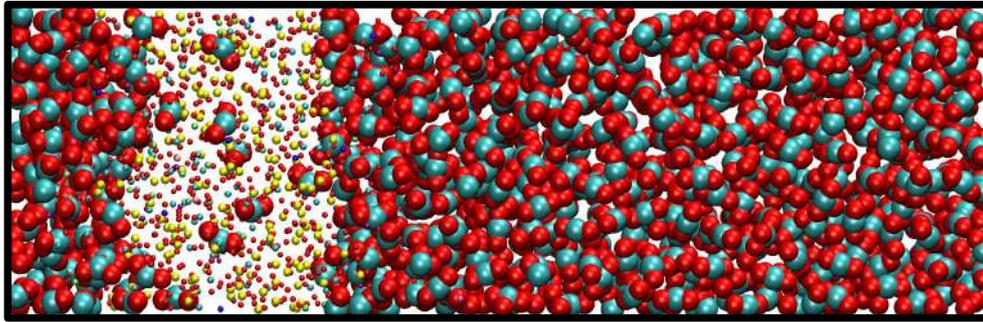
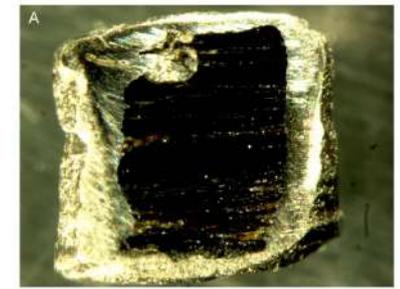
Van Kan Parker, Sanloup, Sator, Guillot, Tronche, Perrillat, Mezouar, Rai, van Westrenen, Nature geosciences 2012

Exemple : solubilité du CO₂ dans les silicates

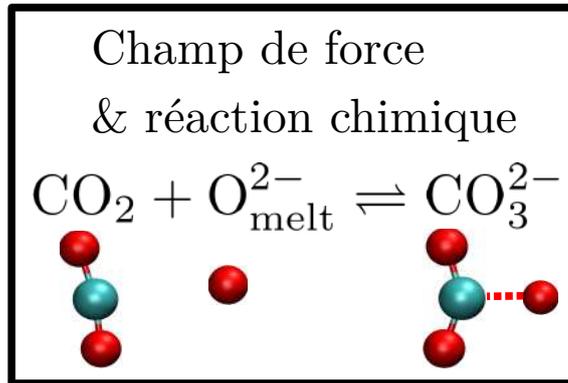
Présence de CO₂ dans le manteau



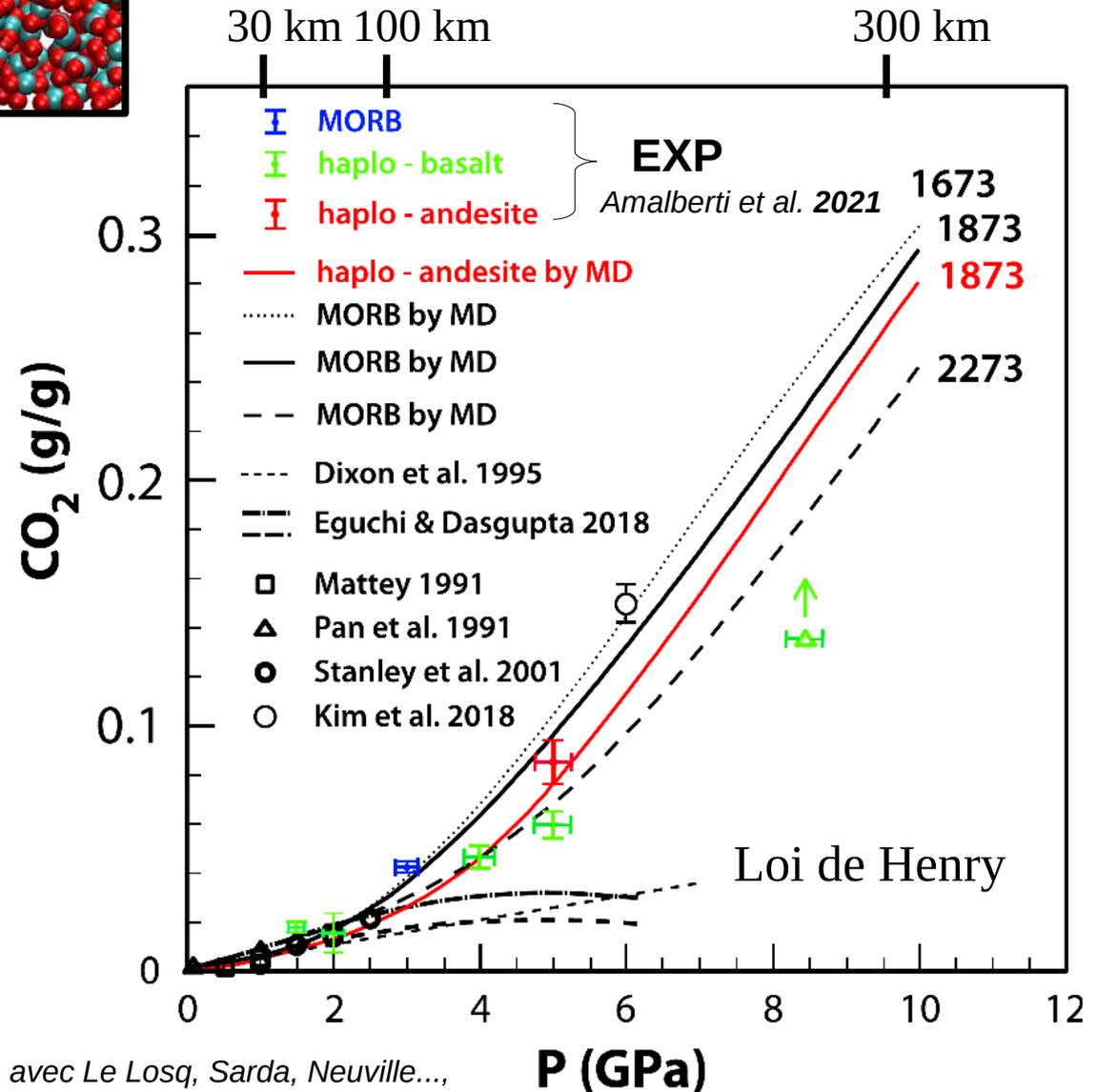
Exemple : solubilité du CO₂ dans les silicates



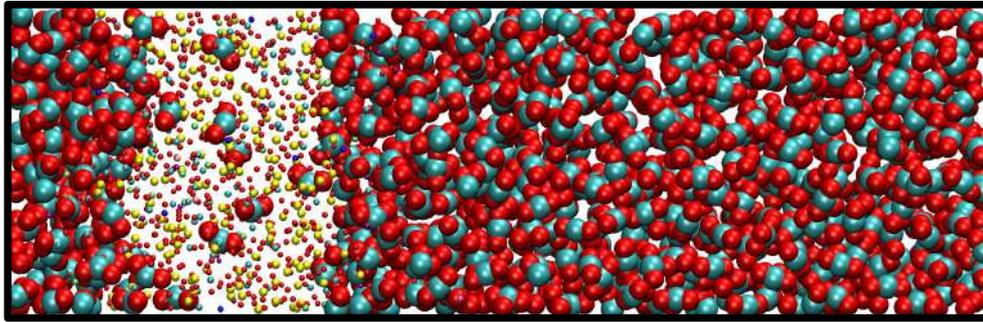
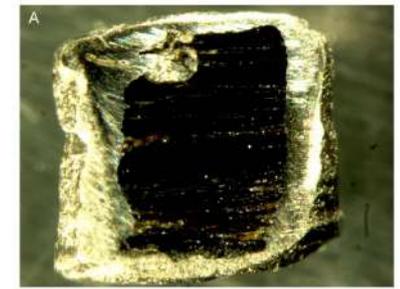
CO₂ MORB
+ CO₂ CO₂



Solubilité CO₂ élevée en profondeur !



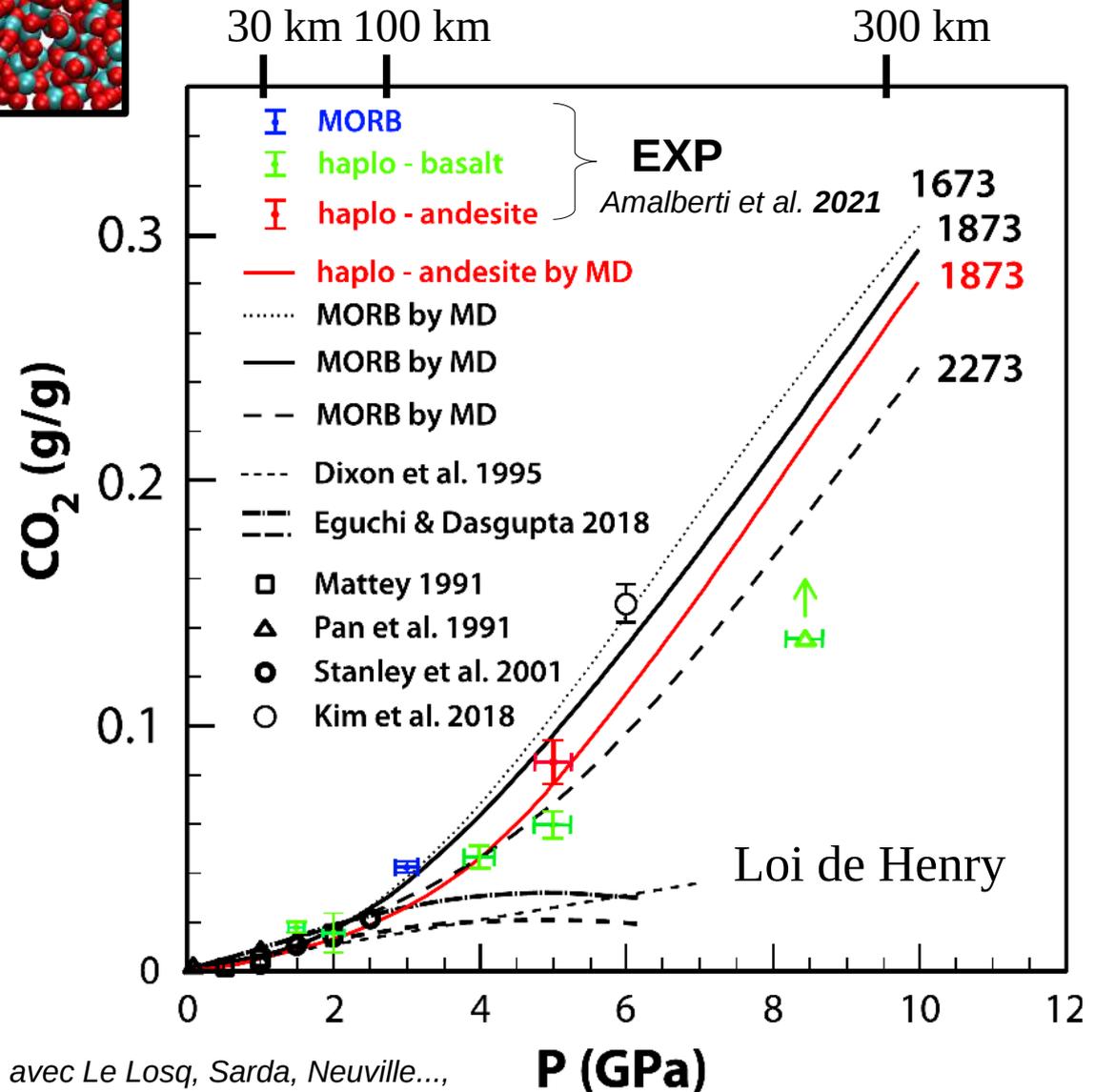
Exemple : solubilité du CO₂ dans les silicates



CO₂ MORB
+ CO₂ CO₂

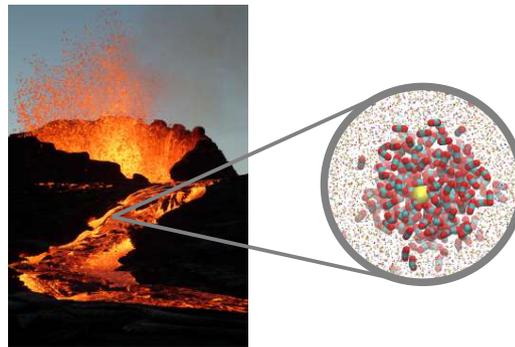
- Atmosphère primitive + riche en CO₂
- Éruptions explosives
- Flux de CO₂ vers l'atmosphère + importants

Solubilité CO₂ **élevée** en profondeur !



Conclusion

- **Dynamique moléculaire** : modélisation, entre théorie et expérience
- **Choix d'un champ de force réaliste** paramétré par des données expérimentales et de simulations *ab initio*
- **Contrôle de la composition et des conditions thermodynamiques**
 - ↳ **Structure à l'échelle atomique & propriétés macroscopiques**
(thermodynamique, transport, solubilité...)
- **Limitations** : modélisation, taille et échelle de temps (liquides fluides)
- **Applications aux systèmes complexes** : sciences des matériaux (verres), biologie, géochimie...



Bertrand Guillot (CNRS)
Boris Mantisi
Elsa Desmaele
Thomas Dufils