

UTILISATION DE LA DYNAMIQUE MOLÉCULAIRE POUR LA REPRÉSENTATION DE LA STRUCTURE DES VERRES NUCLÉAIRES SIMPLIFIÉS

*Jean-Marc DELAYE*¹, *Dominique GHALEB*²

¹ DTA/DECM/SRMP C.E.A. Saclay, 91191 Gif/Yvette Cedex, France

² DCC/DRRV/SCD C.E.A. Valrhô-Marcoule, BP 171-30207 Bagnols/Cèze Cedex, France



FR0203177

IMS-ER-1666

ABSTRACT

Born-Mayer-Huggins potentials (BMH) are generally used to model oxides glasses. In this article we show how they can be used, if they can be completed by three body terms, to reproduce correctly structures of aluminoborosilicate glasses.

Taking into account the parameters adjusted for the basic matrix (SiO_2 , B_2O_3 , Na_2O , ZrO_2 , Al_2O_3) of French light water reactor waste containment glass, we have analyzed equally the structure evolutions reproduced by BMH potentials according to the modification of the composition of the glass. The principal objective of this study being the appreciation of the capability of this potentials to simulate structure evolutions in the glass ; this potentials representing neither the nature of chemical bonds nor the electronic state modifications that accompany changes of coordination numbers. Globally BHM potentials, despite their limited representativeness, reproduce some experimental observations. For example :

- the gradual incorporation of the boron in the silicate network*
- the shorter distances between network formers and non-bridging oxygen atoms*
- the visualization of boron-enriched segregation zones in a high content boron composition without aluminum*

1 - INTRODUCTION

Le but de ce texte est de présenter rapidement les principes de la dynamique moléculaire ainsi que son application au cas des oxydes. Nous nous efforcerons en particulier de montrer les relations entre cette technique et la thermodynamique classique.

Cette technique permet d'explorer une structure à l'échelle atomique, ainsi que les mécanismes dynamiques élémentaires associés à certains phénomènes (irradiation [voir article de Ghaleb et al dans ce recueil], fracture [1]). Dans le cas des verres, il n'y a pas actuellement d'équivalent expérimental pour l'étude de structures à moyenne distance (~nm), ou pour l'investigation des déroulements à l'échelle atomique d'une cascade de déplacements, avec la succession des brisures et des reconstructions des liaisons chimiques.

Néanmoins, les échelles associées à la dynamique moléculaire sont de l'ordre de 100nm en taille et de 10ps en temps. Il est donc impossible actuellement de simuler une expérience macroscopique. La dynamique moléculaire doit être considérée comme un outil d'investigation de certains phénomènes précis, les résultats étant ensuite utiles soit à l'interprétation d'expériences, soit comme "brique élémentaire" pour des modèles phénoménologiques intégrant des tailles et des temps comparables à ceux des expérimentateurs.

Historiquement, les premières études d'oxydes ont été présentées par Soules [2] pour des verres simples, à deux ou à trois composants [3]. Dans ces travaux, les potentiels interatomiques utilisés étaient purement de paires et conduisaient à une représentation imprécise de l'environnement autour des Si (trop de Si en coordinence 5). Des améliorations ultérieures ont été apportées par l'introduction de termes à trois corps permettant d'éliminer cet excès de Si en coordinence 5 [4, 5]. Ces termes à trois corps permettent d'ajuster les angles locaux sur des valeurs choisies.

Enfin, des modèles plus précis introduisant les polarisabilités atomiques (shell model) ont permis [6] en particulier de reproduire avec succès sur des oxydes monocomposants des grandeurs structurales plus fines comme les constantes élastiques.

La première partie de ce texte est consacrée à une présentation générale de la dynamique moléculaire, et aux problèmes spécifiques de la représentation de la iono-covalence des liaisons chimiques présentes dans les oxydes.

La seconde partie du texte est consacrée aux résultats structuraux obtenus sur des verres simplifiés reprenant les éléments principaux des verres nucléaires complets.

2 - PRINCIPE DE LA DYNAMIQUE MOLÉCULAIRE

2.1 - Représentation des trajectoires atomiques

La méthode de la dynamique moléculaire consiste à calculer les trajectoires d'un ensemble de N atomes contenus dans une cellule de simulation pendant un intervalle de temps de l'ordre de la dizaine à la centaine de picosecondes [7, 8]. Les relations entre physique statistique et thermodynamique permettent ensuite de tirer des informations sur la structure du matériau simulé et sur son comportement sous certaines conditions (irradiation, fracture...), ainsi que sur un certain nombre de grandeurs thermodynamiques.

La première étape dans la mise en place d'un calcul de dynamique moléculaire consiste à choisir le mode de représentation des interactions atomiques sous la forme d'une fonction analytique qui permettra de calculer les forces subies par chacun des atomes de la cellule.

Cette première étape remplie, il est possible d'écrire explicitement l'Hamiltonien en fonction des coordonnées généralisées des atomes (positions atomiques et moments cinétiques).

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m_i} + E_p(q_1, \dots, q_N)$$

Les p_i sont les moments cinétiques des atomes, les q_i sont les positions atomiques, N est le nombre total d'atomes, et E_p est l'énergie cinétique totale.

L'application de la mécanique hamiltonienne permet de calculer les équations du mouvement de chacun des atomes :

$$q_i = \frac{\partial H}{\partial p_i} \quad p_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i}$$

Nous avons ainsi un système de $6N$ équations différentielles à résoudre. Les trajectoires atomiques sont calculées pas par pas sur un intervalle de temps de l'ordre de quelques centaines de picosecondes en discrétisant le temps en intervalles de durée Δt . L'algorithme le plus couramment utilisé dans le cas d'une simulation à volume constant est l'algorithme de Verlet^[9], qui consiste à développer en une série de Taylor les positions atomiques au temps $t+\Delta t$ et $t-\Delta t$.

La combinaison des deux développements permet d'écrire la position au temps $t+\Delta t$ en fonction des positions aux temps t et $t-\Delta t$ et des forces subies par l'atome au temps t . L'ordre de l'équation est à l'ordre 4 en Δt .

Le choix du pas en temps dépend du niveau de précision que l'on souhaite sur la conservation de l'énergie totale. Pour un pas en temps infiniment petit, la conservation de l'énergie totale est parfaite. On demande en général une conservation de l'énergie de l'ordre de 0.05%, ce qui conduit à choisir pour les oxydes une valeur de Δt égale à 10^{-15} s. La valeur de Δt dépend en fait des fréquences de vibration atomique. On estime qu'il faut échantillonner une période de vibration en une centaine de positions successives. Pour des fréquences de vibration de 10^{13} Hz, cela conduit à un choix pour le pas en temps de 10^{-15} s. Pour des atomes plus légers, les fréquences propres de vibration sont plus fortes et obligent à diminuer le pas en temps pour avoir un échantillonnage des trajectoires atomiques suffisamment précis.

L'application des conditions périodiques (c'est à dire la replication de la cellule de simulation par translation le long des trois axes de l'espace) permet de simuler un système quasi infini et périodique.

2.2 - Relation avec les grandeurs thermodynamiques

La simulation des trajectoires atomiques sur un intervalle de temps de plusieurs picosecondes correspond à un échantillonnage de l'espace des phases sur un temps

court. En toute rigueur, pour mesurer la valeur moyenne $\langle A \rangle$ d'une propriété thermodynamique du système, il faudrait réaliser une intégration sur l'ensemble de l'espace des phases :

$$\langle A \rangle = \frac{\int P(\text{config}) A(\text{config}) dqdp}{Q_{\text{ens}}}$$

$P(\text{config})$ et $A(\text{config})$ représentent respectivement la probabilité d'obtenir une certaine configuration, et la valeur de A pour cette configuration particulière. $dqdp$ représente un élément de volume de l'espace des phases. Q_{ens} est la fonction de partition pour l'ensemble thermodynamique dans lequel on travaille.

En général, les études sont faites en travaillant dans l'ensemble microcanonique (NVE c'est-à-dire le nombre d'atomes constant, le volume constant et l'énergie du système constante). Mais il est possible de travailler dans d'autres ensembles (canonique ou isobare-isotherme). Les détails de la méthode utilisée pour ces autres ensembles ne sera pas détaillée ici (Voir [7, 8]).

Il a été démontré que l'on peut remplacer cette moyenne spatiale par une moyenne temporelle sur l'ensemble des configurations successives prises par un système dans l'espace des phases. Les deux approches sont équivalentes à deux conditions. Premièrement, il faut que le système donné soit à l'équilibre thermodynamique, c'est à dire que la probabilité d'obtenir une configuration particulière ne dépende pas du temps. Deuxièmement, il faut que le système soit ergodique par rapport à l'état thermodynamique étudié. Dans le cas des verres, cette ergodicité signifie qu'il faut échantillonner correctement l'ensemble de l'espace des phases correspondant à un état vitreux.

Citons à titre d'exemple les grandeurs thermodynamiques les plus souvent mesurées. La relation entre les énergies cinétiques instantanées des atomes et la température instantanée sert au calcul de la température moyenne d'un système :

$$\frac{3}{2} NkT(\text{config}) = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \frac{p_i^2}{m_i}$$

la moyenne temporelle de chaque température instantanée permet le calcul de la température thermodynamique du système.

Pour la pression, sa valeur pour une configuration instantanée est donnée par l'expression du viriel. Là encore, le passage à une moyenne temporelle sur toutes les configurations donne la pression moyenne de la structure simulée.

Il est également possible d'utiliser les fluctuations de certaines grandeurs pour remonter au facteur de compressibilité ou aux chaleurs spécifiques du matériau [7, 8].

3 - POTENTIELS UTILISÉS DANS LE CAS DES VERRES OXYDES

3.1 - Forme analytique des potentiels

Les structures oxydes se caractérisent par la coexistence d'interactions ioniques et covalentes autour des cations, ce qui se retrouve dans le choix des fonctions potentielles que l'on utilise. Les termes de paires, appelés aussi potentiels de Born-Mayer-Huggins, reproduisent les interactions coulombiennes entre les atomes :

$$\phi_2(r_{ij}) = A_{ij} \exp\left(-\frac{r_{ij}}{\rho_{ij}}\right) + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{z_i z_j}{r_{ij}}$$

Des termes à trois corps reproduisent la nature covalente de certaines interactions. Ces termes à trois corps introduisent des contraintes sur les angles locaux autour des éléments formateurs. En particulier, autour des cations possédant un environnement tétraédrique, il est intéressant d'introduire une contrainte de rappel sur les angles de manière à favoriser l'angle du tétraèdre parfait.

Les équations des termes à trois corps couramment utilisées sont issues des travaux de Stillinger et al.^[4] sur la silice.

$$\phi(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{jik}) = \lambda_i \exp\left(-\frac{\gamma_i}{r_{ij} - r_{ci}} + \frac{\gamma_i}{r_{ik} - r_{ci}}\right) (\cos\theta_{jik} - \cos\theta_0)^2$$

r_{ij} , r_{ik} et θ_{jik} sont respectivement les distances et l'angle local dans le triplet atomique i,j,k . λ_i , γ_i et r_{ci} sont des paramètres ajustables dépendant de la nature de l'atome i . θ_0 est la valeur de l'angle que l'on cherche à imposer localement.

Il est à remarquer que les termes de paires contiennent les interactions coulombiennes classiques en $1/r$, ce qui représente un terme non convergent dans un système infini de charges ponctuelles. Grâce à l'utilisation des conditions périodiques, il devient possible de remplacer cette sommation par une sommation sur les paires atomiques à l'intérieur de la cellule de simulation et sur les vecteurs de translation dans l'espace réel. La sommation d'Ewald est alors utilisée pour remplacer cette nouvelle somme par un ensemble de quatre sommes distinctes rapidement convergentes ^[10,11].

La mise en oeuvre de la sommation d'Ewald suppose le choix d'un paramètre qui règle les vitesses de convergence respectives des deux premiers termes. Il faut choisir une valeur optimale qui rende les deux premières sommations convergentes avec des temps de calcul équivalents.

Les troisième et quatrième termes sont simples et ne posent pas de problèmes particuliers sur les temps de calcul.

3.2 - Commentaires sur les potentiels

Les potentiels empiriques décrits précédemment représentent les ions comme des charges ponctuelles ce qui est une approche grossière de la répartition spatiale électronique réelle autour des atomes. En particulier les problèmes de transfert de charge ne sont pas pris en compte. Il est connu que la charge d'un atome dépend de son environnement chimique. D'une manière générale, ces phénomènes de transfert de charges ne sont pas pris en compte actuellement dans les simulations de mélange d'oxydes (malgré des tentatives intéressantes sur des systèmes simples [12,13]).

La seconde remarque que l'on peut faire sur la représentation des charges des atomes est le faible degré de liberté dans le choix des valeurs des charges. En effet, pour assurer l'électroneutralité globale de la cellule de simulation, le choix d'une charge conditionne automatiquement le choix des autres.

Enfin, et ce n'est pas la moindre des limitations, ces potentiels empiriques ne permettent pas de simuler certains défauts stables dans la structure du verre. En particulier les radicaux peroxy ainsi que les différents états de charge des lacunes (centres E', NBOH, ...) ne sont pas représentables actuellement, d'autant plus que la concentration de ces défauts est en augmentation sous irradiation [Voir Boizot et al dans ce recueil].

4 - RESULTATS

4.1 - Structure des verres nucléaires simplifiés

Nous avons appliqué les potentiels empiriques décrits précédemment à la simulation de verres nucléaires à 4, 5 ou 6 oxydes reprenant les éléments principaux du verre R7T7 de référence. Les compositions des verres simulés sont contenues dans le *Tableau 1*

	SiO ₂	B ₂ O ₃	Na ₂ O	ZrO ₂	Al ₂ O ₃	CaO
4 oxydes	64.0%	19.2%	13.3%	3.5%		
5 oxydes	59.2%	18.3%	12.8%	3.5%	6.2%	
6 oxydes	56.1%	17.1%	12.3%	3.5%	6.1%	4.9%

Tableau 1 - Composition des verres à 4, 5 et 6 oxydes. Les pourcentages sont massiques.

Il est à noter qu'environ 80% des éléments des verres nucléaires complets sont repris dans ces verres simples.

Les charges formelles des ions sont utilisées pour les potentiels BMH. Les termes à trois corps sont appliqués avec un angle θ_0 égal à l'angle du tétraèdre parfait pour les triplets O-Si-O, O-B-O et O-Al-O, et avec un angle θ_0 égal à 160° pour les triplets Si-O-Si.

La Figure 1 représente une coupe d'un verre à 6 oxydes et la Figure 2 représente les fonctions de distribution radiale partielle obtenues autour des différents cations. Sur cette dernière, la différence entre les formateurs et les modificateurs apparaît nettement. Les premiers pics autour des formateurs sont étroits et bien définis, ce qui est significatif d'un environnement local bien ordonné. En revanche, autour des modificateurs les premiers pics sont plus étalés spatialement et d'une intensité plus faible, ce qui est significatif d'une distribution plus large d'ordres locaux.

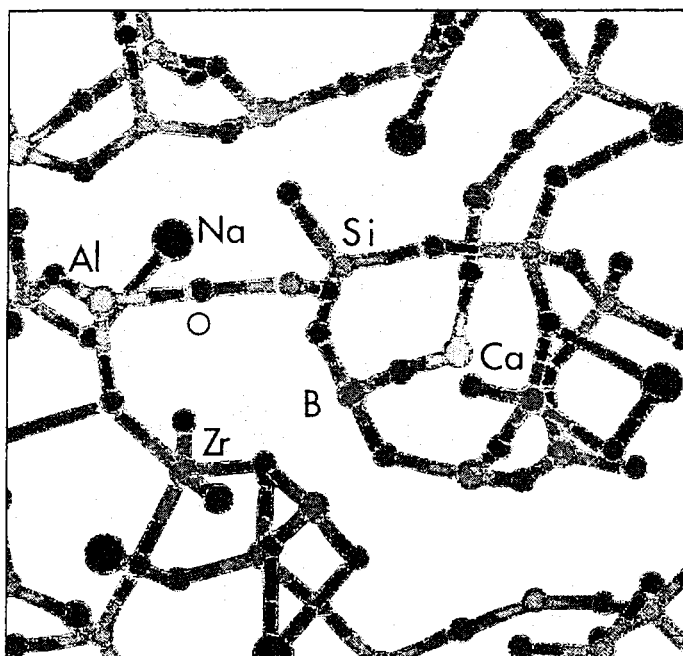


Figure 1 : Modélisation de la matrice de base du verre utilisée en France pour confiner les déchets de haute activité issus du retraitement des combustibles de la filière des réacteurs à "eau légère". Les liens représentés pour les modificateurs (liaisons ioniques) sont fictifs.

On peut observer cette différence formateurs-modificateurs sur la Figure 1. Le verre est constitué d'un réseau fortement polymérisé entre les éléments « ordonnés » (Si, B, Al), et ce réseau est dépolymérisé de part en part par la présence des modificateurs.

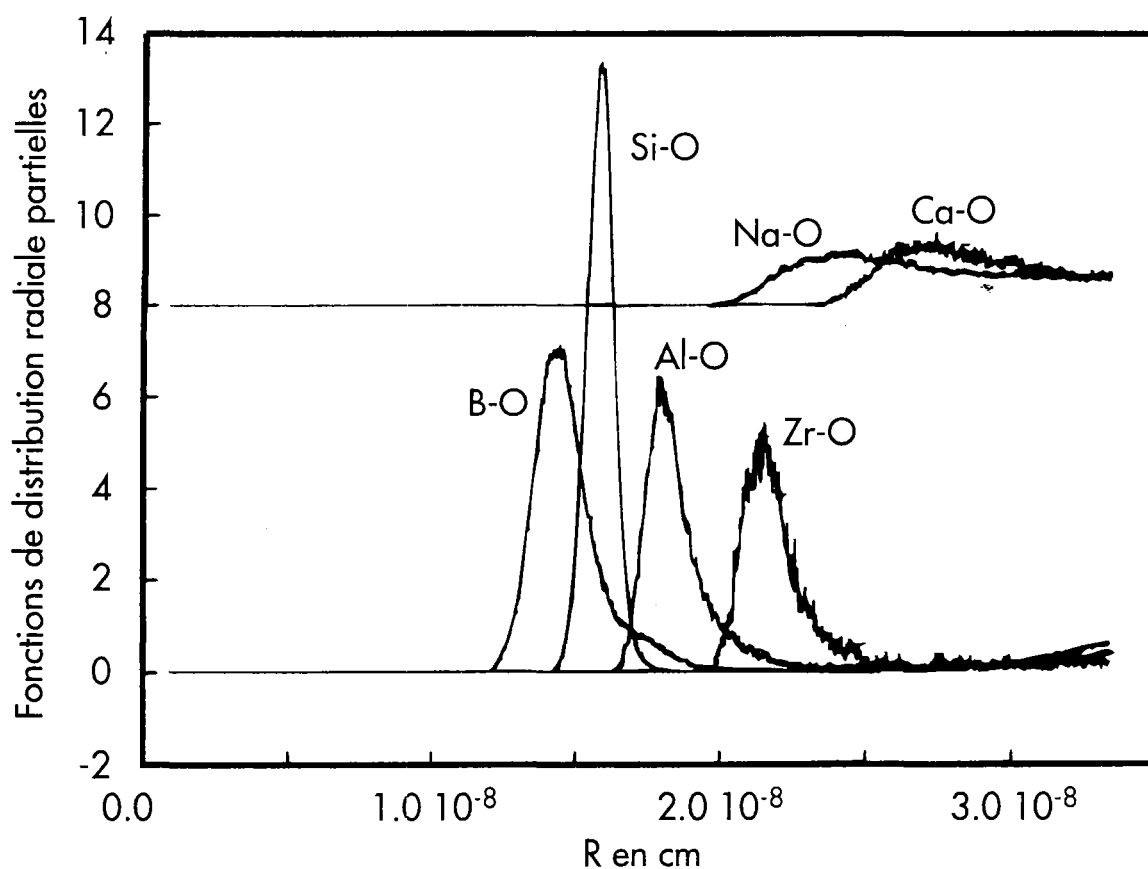


Figure 2 : Fonctions de distribution radiale partielle autour des cations

Le *Tableau II* (divisé en trois parties) contient les valeurs des coordinences et des distances de premiers voisins autour des différents cations pour les verres à 4, 5 et 6 oxydes. Entre parenthèses nous avons indiqué les valeurs fournies par l'expérience. Il est à noter un bon niveau de précision pour les environnements des Si et des B.

4 oxydes	Si	B	Na	Zr
Coordinance	4.0 (4.0)	3.67 (3.67)	5.71	5.62 (6.3)
D _{1er voisin} (Å)	1.61 (1.60)	1.42 (1.40)	°2.5	2.14 (2.08)

5 oxydes	Si	B	Na	Zr	Al
Coordinance	4.0 (4.0)	3.78 (3.67)	6.07	5.75 (6.3)	3.93 (4.0)
D _{1er voisin} (Å)	1.58 (1.60)	1.40 (1.40)	°2.5 (°2.5)	2.13 (2.08)	1.77 (1.75)

6 oxydes	Si	B	Na	Zr	Al	Ca
Coordinance	4.0 (4.0)	3.75 (3.67)	5.95	5.75 (6.3)	3.81 (4.0)	7.4
D _{1er voisin} (Å)	1.58 (1.60)	1.44 (1.40)	°2.5 (°2.5)	2.15 (2.08)	1.77 (1.75)	°2.7 (°2.7)

Tableau II : Environnements locaux autour des cations. Pour chaque cation, la coordiance en oxygène et la distance moyenne de premier voisin est indiquée. Les valeurs expérimentales sont indiquées entre parenthèses.

Par contre, l'environnement local des Zr présente un écart plus grand vis à vis des valeurs expérimentales. Ce résultat est néanmoins le fruit d'un compromis entre une bonne coordiance locale ou une bonne distance de premier voisin locale.

Pour améliorer la coordiance locale, il faudrait introduire un nombre supplémentaire d'oxygène sur la couronne de premier voisin, et du fait des répulsions O-O, cela conduit à augmenter la distance Zr-O moyenne. Inversement, réduire la distance moyenne Zr-O conduit à diminuer la coordiance locale. Cette imprécision dans l'environnement des Zr met en évidence les limites des potentiels empiriques utilisés et notamment les contraintes fortes introduites par le choix des charges formelles. Les charges -2 sur les atomes de O génèrent des répulsions O-O intenses autour des Zr et empêchent l'obtention d'une coordiance correcte sur la couronne de premiers voisins.

Enfin, si l'on compare l'évolution des structures quand on rajoute un 5ème puis un 6ème oxyde, on s'aperçoit d'une détérioration de la qualité de la structure surtout autour des Al, ce qui soulève le problème de la transférabilité des potentiels d'une composition à une autre.

4.2 - Calcul de quelques grandeurs thermodynamiques

La seconde étape de l'étude a consisté à tester la qualité des potentiels de Born-Mayer-Huggins sur le calcul d'un certain nombre de grandeurs thermodynamiques. La *Figure 3* représente la dépendance des densités en fonction de la température pour les verres à

4, 5 et 6 oxydes. La densité d'un système particulier est mesurée grâce à un algorithme à pression constante (algorithme d'Andersen []), qui laisse le volume relaxer vers le volume d'équilibre.

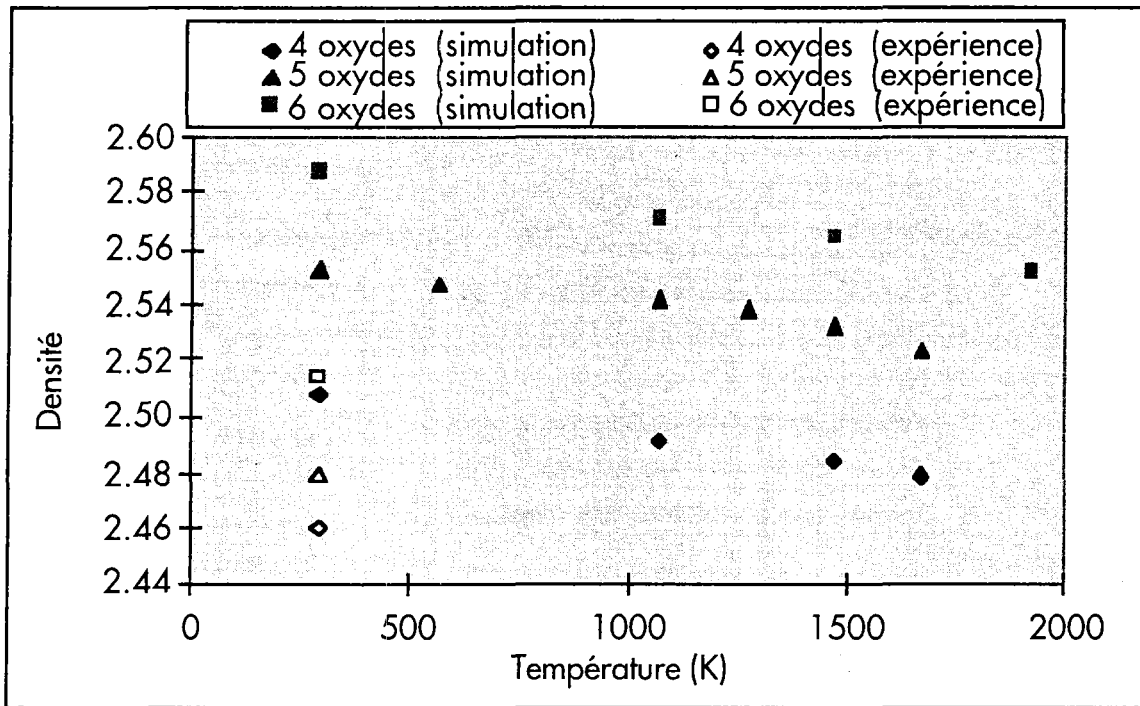


Figure 3 : Evolution de la densité avec la température

La densité diminue avec la température en accord avec les observations expérimentales. A température ambiante, la comparaison entre les densités calculées et expérimentales montre des écarts inférieurs à 3%, ce qui dans l'état actuel de la précision des simulations est tout a fait acceptable.

La pente de la courbe donnant les densités en fonction de la température est liée aux coefficients d'expansion thermique. Nous trouvons respectivement pour les verres à 4, 5 et 6 oxydes, les valeurs suivantes : $8.1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $6.0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, et $8.7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

Une valeur expérimentale disponible est celle calculée pour le verre complet R7T7, 8.3 K^{-1} . Etant donné les différences de composition entre le verre complet et les verres simples, ce niveau de précision peut être considéré comme très satisfaisant.

La seconde grandeur thermodynamique que nous avons calculée est la viscosité. La méthode appliquée consiste à imposer sur les atomes de la cellule de simulation une force supplémentaire de forme sinusoïdale et dirigée suivant l'axe y, avec une intensité dépendant de la coordonnée x des atomes. Ce profil sinusoïdal de force provoque un flux atomique visqueux que l'on peut caractériser par un profil de vitesse en phase avec le profil de force. Le rapport entre l'amplitude du profil des forces appliquées et l'amplitude du profil des vitesses qui apparaît en réponse est directement lié à la mesure de la viscosité. Pour une présentation détaillée de la méthode, le lecteur est invité à se référer à l'article de la référence [15].

Les calculs sont faits à haute température dans l'état liquide pour avoir une mobilité atomique suffisante pour être détectable.

Qualitativement, nous trouvons un bon comportement de la viscosité comparé à l'expérience, à savoir une augmentation de la viscosité quand on rajoute du Al_2O_3 , et une diminution de celle-ci quand on rajoute du CaO . Ce comportement traduit bien les observations expérimentales d'une augmentation ou d'une diminution de la viscosité suite à l'ajout d'un formateur ou d'un modificateur.

Quantitativement, les mesures effectuées à 1923K donne les grandeurs suivantes : 21P, 50P et 20P respectivement pour les verres à 4, 5 et 6 oxydes. En extrapolant les grandeurs expérimentales jusqu'à cette température, nous obtenons des valeurs environ deux fois plus faibles. Ce facteur 2 est à relativiser car la viscosité évolue très fortement entre l'état liquide et l'état solide d'un verre (de plus de 10 ordres de grandeur). Néanmoins, on peut associer cette viscosité trop forte à la valeur des charges ponctuelles trop élevées par rapport aux valeurs réelles, ce qui ralentit les flux visqueux.

Enfin, nous avons mesuré le module de compressibilité du verre en déformant de manière isotrope la cellule de simulation et en traçant la courbe de l'énergie potentielle interne en fonction du taux de déformation. La courbure au point d'énergie minimale donne le module de compressibilité. Nous trouvons à température nulle un module de compressibilité égal à ~ 30 GPa. Cette grandeur assez proche de celles disponibles dans la littérature (~ 40 GPa pour un ternaire $0.5\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$; [16]).

4.3 - Evolution de la structure avec la composition

Le dernier point que nous avons étudié concerne la reproduction d'un certain nombre de propriétés structurales observées expérimentalement. Ces propriétés sont les suivantes:

- dans un verre ternaire (SiO_2 , B_2O_3 , Na_2O), l'incorporation progressive du sodium permet de convertir progressivement des bore de coordinence 3 en bore de coordinence 4 dans le réseau silicaté [17,18].
- en l'absence de Al, il y a démixtion du bore et séparation entre un réseau silicaté et un réseau boraté
- dans un verre quaternaire (SiO_2 , B_2O_3 , Na_2O , Al_2O_3), les atomes de Na se placent en priorité près des atomes de Al puis près des atomes de B et enfin près des atomes de Si [19]
- au delà d'une certaine concentration limite en sodium, les Na supplémentaires ont un rôle de modificateurs et créent des oxygènes non-pontants
- enfin, les distances de premier voisin entre les formateurs et les oxygènes non-pontants sont plus courtes que les distances entre les formateurs et les oxygènes pontants [20]

Nous allons reprendre ces points un à un pour voir comment ils sont reproduits (ou non) avec les potentiels de Born-Mayer-Huggins. Les calculs ont été faits sur un ensemble de

12 compositions (Tableau III), à base de SiO_2 , dans lesquelles les concentrations relatives de B_2O_3 , Na_2O et Al_2O_3 sont variables. Ces compositions ont été choisies sans souci préalable de faisabilité en terme d'élaboration.

Verre	SiO_2	B_2O_3	Na_2O	Al_2O_3	ZrO_2
1	60	30	4	4	2
2	60	25	9	4	2
3	60	20	14	4	2
4	60	15	19	4	2
6	60	10	4	24	2
7	50	14	17	17	2
8	50	14	12	22	2
9	50	14	7	27	2
10	50	30	18	0	2
11	50	20	10	5	15
12	40	30	20	5	5

Tableau III : Liste des 12 compositions simulées pour l'étude des effets de la composition sur la structure. Les pourcentages sont massiques.

4.3.1 - Conversion des BO_3 en BO_4 par la présence des Na

La Figure 4 montre l'évolution du pourcentage de bore en coordinence 4 en fonction du pourcentage de Na_2O . L'augmentation du nombre de B en coordinence 4 quand la concentration en Na_2O augmente est claire et reproduit qualitativement les observations expérimentales.

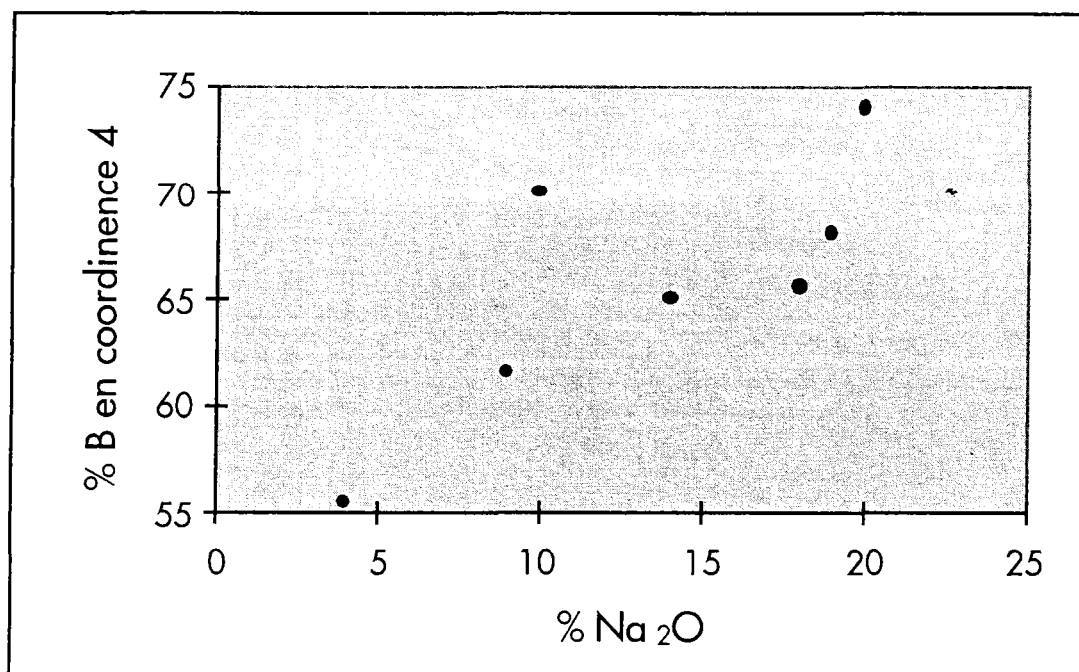


Figure 4 : Evolution du % de bore en coordinence 4 en fonction de la concentration en Na_2O

Si le rapport $[\text{Na}_2\text{O}]/[\text{B}_2\text{O}_3]$ continue à croître, des oxygènes non-pontants apparaissent (figure 5). La grandeur du rapport critique est d'environ 0.5, comme cela

a été observé par Dell et Bray [17, 18]. Si l'on positionne le verre R7T7 sur la Figure 5 (d'après une évaluation effectuée à partir de considérations structurales []), on observe là encore un bon accord quantitatif entre le nombre d'oxygène non-pontant dans le verre R7T7 et celui prédit par la simulation. Il y a donc une reproduction à la fois du rapport critique des concentrations de Na et de B (rapport $[Na_2O]/[B_2O_3] = 0.5$), mais aussi de la pente de la courbe au-delà de ce rapport critique (bonne position pour le verre R7T7).

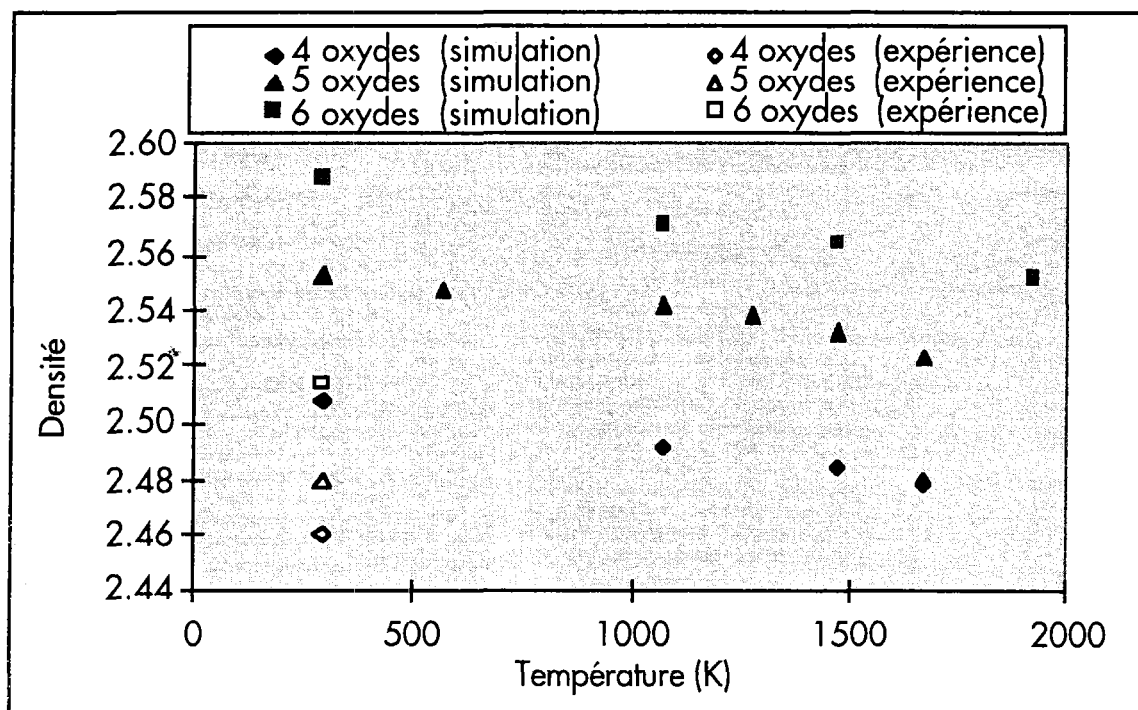


Figure 5 : Evolution du % d'oxygène non pontant en fonction du rapport $[Na_2O]/[B_2O_3]$. La valeur pour le verre R7T7 est mentionnée.

4.3.2 - Démixtion du bore

La Figure 6 représente une structure d'un verre à 4 oxydes ne contenant pas d'alumine. Il semble, visuellement, qu'il existe des zones enrichies en B et des zones enrichies en Si. Ces zones sont mises en évidence sur par le tracé de leur contour.

Pour avoir une vérification statistique indiscutable, il serait bon de chercher une grandeur numérique permettant de quantifier le niveau de démixtion observé

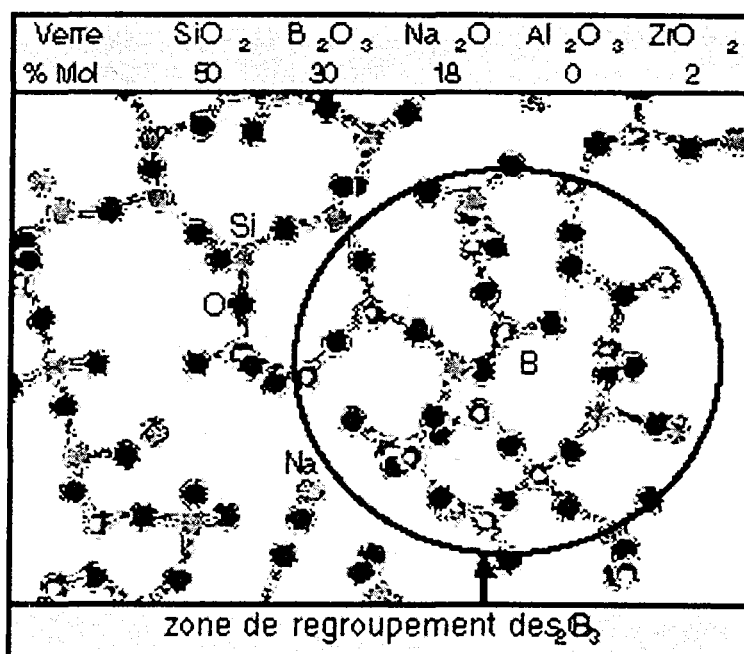


Figure 6 : Coupe d'un verre à forte teneur en bore sans aluminium montrant la tendance à la démixtion avec formation de zones à haute teneur en bore.

dans la structure, et de comparer les résultats avec ceux obtenus dans un verre contenant de l'alumine

4.3.3 - Positions des Na vis à vis de Al, B et Si

Pour aborder cette question, nous avons calculé les fonctions de distribution radiale partielle pour les paires atomiques Na-Al, Na-B et Na-Si. Ces fonctions de distribution radiale partielle sont représentées sur la *Figure 7*. L'intensité des premiers pics montre que les Na se placent en priorité autour des sites de B, puis près des Al et des Si. Néanmoins, une investigation plus détaillée de la structure simulée permet de dire que les Na se placent en premier près des B de coordinence 4, puis près des B de coordinence 3 et des Al, et enfin près des Si.

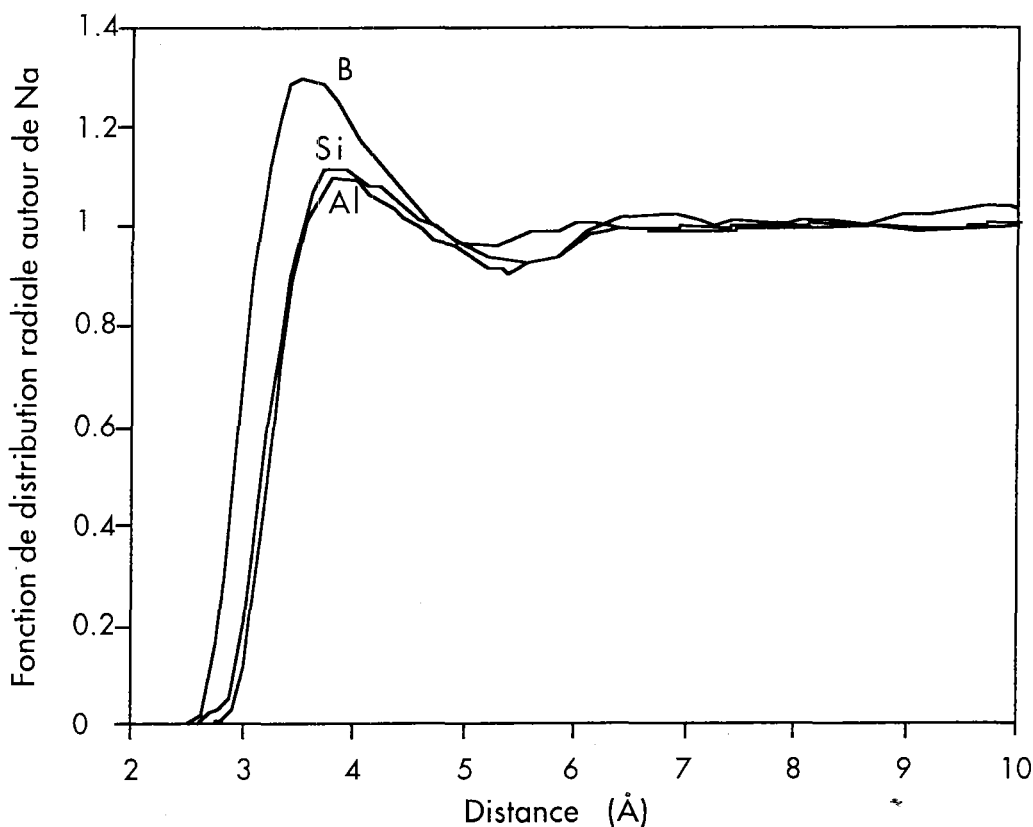


Figure 7 : Fonctions de distribution radiale partielle autour du sodium

Il y a donc une inversion dans les interactions relatives des Na, Al, et B. Nous proposons l'explication suivante à cette imprécision. Les Na se placent près des B ou des Al pour compenser localement la charge autour de ces atomes. Les distances plus courtes entre B et O qu'entre Al et O fait que la densité locale négative de charge autour des BO_4 est plus forte que la densité de charge négative autour des AlO_4 . Et de ce fait, étant donné que les potentiels sont essentiellement basés sur des interactions coulombiennes, les Na sont attirés plus fortement par les groupements BO_4 que par les groupements AlO_4 ou BO_3 . La prise en compte des transferts de charge effectifs entre les atomes permettra sans doute de corriger cette imprécision des potentiels.

4.3.4 - Distances formateurs- O_{pontant} et formateurs $O_{\text{non-pontant}}$

Le *Tableau IV* donne les distances entre les différents formateurs et les oxygènes selon le type d'oxygène (pontant ou non-pontant). Les distances moyennes sont plus courtes quand l'oxygène est non-pontant en accord avec les déterminations expérimentales.

	Si	B	Al
O_{pontant}	1.6 (1.591)	1.5 (1.496)	1.9 (1.881)
$O_{\text{non-pontant}}$	1.5 (1.493)	1.3 (1.280)	1.8 (1.679)

Tableau IV : Distances entre formateurs et O_{pontant} ou $O_{\text{non-pontant}}$. Les distances arrondies sont indiquées en Å et les valeurs exactes calculées entre parenthèses.

5 - DISCUSSION - CONCLUSION

Cet article montre que les potentiels de Born-Mayer-Huggins, bien qu'imparfaits comme cela a été souligné lors de la présentation de leur forme analytique, permettent néanmoins de reproduire avec un niveau satisfaisant les caractéristiques essentielles des verres de borosilicate comme la structure et certaines grandeurs thermodynamiques.

Néanmoins, la représentation des ions par des charges ponctuelles, sans prise en compte des transferts de charge, ne permet pas d'atteindre un niveau de représentation très précis sur un certain nombre de points : environnement des Zr, positions relatives des Na, Al et B, et des viscosités trop fortes.

Des avancées intéressantes sont proposées pour prendre en compte de manière réaliste les transferts de charge. Tout d'abord, toujours dans le cadre d'une méthode de dynamique moléculaire classique, Rick et al. [12] ont ajusté un modèle pour la représentation de H_2O qui introduit les transferts de charge à partir de la différence d'électronégativité des atomes voisins. Une approche un peu similaire a également été proposée par Alavi et al. [13] pour un verre SiO_2-Li_2O .

Sinon, les structures électroniques réelles des atomes peuvent être prises en compte de façon plus fine par des méthodes plus lourdes telles que l'"extended Hückel theory" (voir article de Corrales et al. dans ce recueil) ou encore par des méthodes de liaisons fortes.

Nous concluons cette présentation générale de la dynamique moléculaire appliquée au cas des oxydes par une réflexion sur le niveau de précision que l'on demande aux potentiels d'interaction. Pour l'étude de la structure des verres à une échelle fine (ordre au second, troisième voisin, ...) des améliorations sur la qualité des potentiels seront nécessaires. En revanche, pour l'étude des comportements dynamiques des formateurs et des modificateurs dans le cas de sollicitations diverses (irradiation, fracture, ...), la précision des potentiels permet d'obtenir des informations intéressantes.

REFERENCE

1. Vashishta P., Kalia R.K., Nakano A., Jin W., *Int. J. of Thermo.*, 17 (1996) 169
2. Soules T.F., *J. Chem. Phys.*, 71 (1979) 4570
3. Soules T.F., *J. Non-Cryst. Sol.*, 49 (1982) 29
4. Stillinger F.H., Weber T.A., *Phys. Rev. B* 43 (1991) 1194
5. Feuston B.P., Garofalini S.H., *J. Chem. Phys.* 89 (1988) 5818.
6. Dixon M., Sangster M.J.L., *J. Phys. C*9 (1976) L5.
7. Allen M.P., Tildesley D.J., *Computer Simulation of Liquids*, Clarendon Press Oxford (1987).
8. Rapaport D.C., *The Art of Molecular Dynamics*, Cambridge University Press (1995).
9. Verlet L., *Phys. Rev.* 159 (1967) 98.
10. Sangster M.J.L, Dixon M., *Adv. In Phys.* 25 (1976) 247.
11. de Leeuw S.W., Perram J.W., Smith E.R., *Proc. Roy. Soc. Lond.*, A373 (1980) 27.
12. Rick S.W., Stuart S.J., Berne B.J., *J. Chem. Phys.* 101 (1994) 6141.
13. Alavi A., Alvarez L.J., Elliott S.R., Mc Donald I.R., *Phil. Mag.* B65 (1992) 483.
14. Andersen H.C., *J. Chem. Phys.* 72 (1980) 2384.
15. Delaye J.M., Ghaleb D., *J. Non-Cryst. Sol.* 195 (1996) 239.
16. *Handbook of Glass Data, Part C : Ternary Silicate Glasses*, Elsevier Amsterdam (1987).
17. Yun Y.H., Bray P.J., *J. Non-Cryst. Sol.* 27 (1978) 363.
18. Dell W.J., Bray P.J., Xiao S.Z., *J. Non-Cryst. Sol.* 58 (1983) 1.
19. El Damrawi G., Müller-Warmuth W., Doweidar H., Gohar I.A., *Phys. Chem. Glasses*, 34 (1993) 52.
20. Suzuki K., *J. Non-Cryst. Sol.*, 95&96 (1987) 15.
21. Ricol S., *Thèse de doctorat, Université P. et M. Curie, Paris, (1995).*