

Dynamique moléculaire à potentiels réactifs appliquée à la modélisation de la radiolyse/corrosion.

Jean-Philippe Renault (DSM/IRAMIS/SCM) - Patrick Arnoux (DEN/DPC/SCCME)

L'implication de la radiolyse dans les phénomènes de corrosion sous rayonnement est maintenant bien établie. Cependant, il n'existe actuellement aucune connaissance sur les mécanismes réactionnels impliqués, et plus généralement sur l'action des espèces radiolytiques sur les interfaces. Les études expérimentales qui permettront de comprendre les mécanismes radiolytiques aux interfaces en sont encore à leurs balbutiements et il semble indispensable d'identifier des méthodes de calcul performantes et légères représentant de façon « réaliste » les réactions des espèces radiolytiques principales afin d'orienter ces études

Une de ces méthodes est la dynamique moléculaire qui utilise des potentiels inter-atomiques qui permettent de rendre compte des propriétés du système. Pour les métaux ou les semi-conducteurs, des potentiels semi-empiriques ont été développés à partir de formalismes issus de la mécanique quantique. Leur succès repose sur leur capacité à intégrer des informations pertinentes provenant de calcul *ab-initio* ou de données expérimentales à travers une fonctionnelle qui dépend d'un nombre restreint de paramètres. Pour les composés, la situation est plus complexe dès lors que la cohésion du système est due à des interactions de nature très diverses (i.e. covalente, ionique, van der Waals...). Ainsi, on observe l'émergence de nouveaux potentiels, dit "réactifs", pour la simulation de systèmes pour lesquels on observe la formation/destruction de liaisons chimiques, s'accompagnant d'un important transfert de charge entre atomes. Pour les systèmes métal/oxyde, la méthode développée par Streitz et Mintmire (ES+) incorpore un potentiel semi-empirique à plusieurs corps (EAM embedded atom method) et un potentiel ionique [i]. Elle permet de calculer la charge sur les anions et les cations en fonction de leur environnement via une procédure d'égalisation du potentiel chimique du système. Toutefois, ce formalisme est restreint à quelques métaux réagissant avec l'oxygène [ii]. Récemment, Duin *et al.* ont élaboré la méthode ReaxFF (reactive Force Field) qui combine des termes à plusieurs corps avec des termes de van der Waals et coulombien [iii]. La charge sur les atomes est également déterminée par une procédure d'égalisation globale. Initialement développée pour les hydrocarbures, cette méthode a un cadre théorique très général qui lui permet de s'appliquer à des problèmes très variés : étude de protéines, de métaux, de céramiques, d'oxydes dans des milieux très divers: oxygène, hydrogène, eau....

La rapidité des potentiels de type ReaxFF permet de produire le grand nombre de trajectoire nécessaire à la description des mécanismes complexes (par exemple l'interaction de l'oxygène ou de l'hydrogène avec des joints de grains ou des dislocations).

L'objectif est ici de comprendre si ces méthodes de calculs innovantes peuvent permettre de proposer des voies mécanistiques qui pourront être par la suite étudiée expérimentalement. Nous nous proposons d'étudier les phénomènes radiolytiques se produisant à l'interface entre une phase aqueuse et une surface métallique. Le stagiaire postdoctoral devra dans un premier temps implanter les paramètres de la méthode ReaxFF dans un code de dynamique moléculaire. Il devra ensuite développer une étude des différents états de valences et degrés d'oxydation de l'eau ainsi que l'interaction des espèces radiolytiques sur une surface métallique. Le travail se fera en collaboration avec l'Institut Carnot de Bourgogne (UMR 5209 CNRS-université de Bourgogne).

[i] F. H. Streitz, J. W. Mintmire, Phys. Rev. B 50 (1994) 11996.

[ii] A. Hasnaoui, O. Politano, J. M. Salazar and G. Aral, Phys. Rev. B, 73 (2006) 035427.

[iii] A.C.T. van Duin, S. Dasgupta, F. Lorant, W.A. Goddard, J. Phys. Chem. A, 105 (2001) 9396.