

Vers une description atomistique de la décomposition des matériaux

■ D. MATHIEU / CEA – Le Ripault

En vue d'aboutir à un potentiel réactif classique utilisable pour simuler des réactions chimiques dans des matériaux organiques variés, une approche originale est présentée. Elle conduit à des énergies de réaction nettement améliorées par rapport aux valeurs que prévoit le potentiel ReaxFF.

Un matériau organique peut subir des modifications chimiques. Selon les cas, on cherche à s'en prémunir ou au contraire – dans le cas des explosifs – à les maîtriser pour les provoquer au moment voulu. Leur description repose en général sur des cinétiques empiriques propres à la substance considérée. Pour certains types d'explosifs, des hypothèses simplificatrices permettent de relier les paramètres de ces cinétiques à la structure moléculaire et de prévoir ainsi la sensibilité de nouveaux composés [1]. Cependant, seules des simulations atomistiques permettent d'aborder la réactivité dans un cas général.

Ces simulations reposent sur un potentiel, autrement dit un modèle permettant de calculer l'énergie d'un ensemble d'atomes connaissant leurs positions. Pour accéder aux principales

caractéristiques des réactions chimiques, à savoir leurs énergies et leurs barrières d'activation, il suffit en fait de pouvoir appliquer le potentiel à deux types de configurations : les états d'équilibre et les états de transition. Le recours à la mécanique quantique est en principe nécessaire en raison du rôle primordial des électrons dans toute réaction chimique. La complexité inhérente à cette théorie ne permet cependant pas de simuler des systèmes dotés de nombreux degrés de liberté en tirant un parti efficace des architectures massivement parallèles, d'où l'intérêt de ReaxFF, un modèle dont la particularité est de fournir des expressions explicites pour l'énergie d'un système sans passer par le calcul quantique de sa structure électronique [2].

Cependant, ces expressions dépendent de très nombreux paramètres calés afin de restituer des

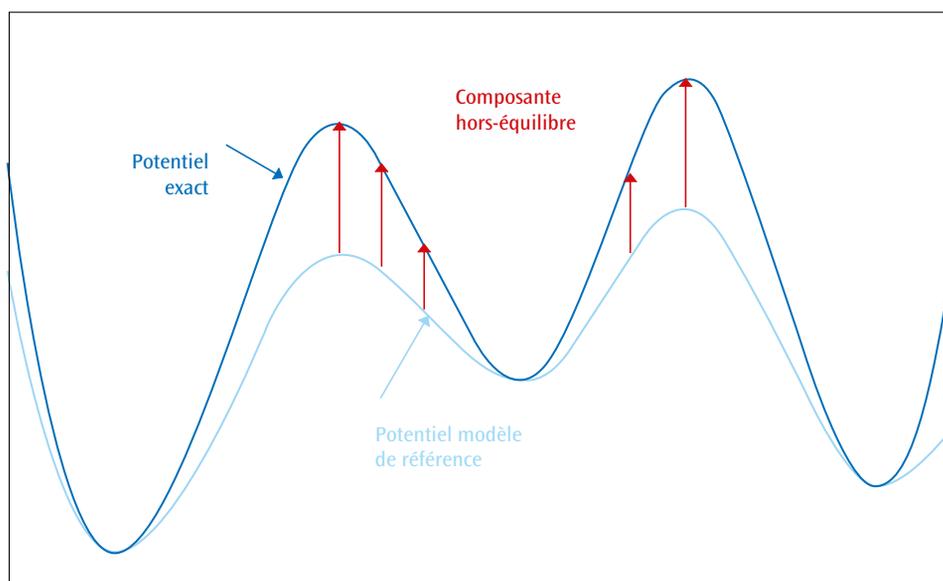


Figure 1. Développement d'un potentiel réactif à partir d'un modèle de référence qui coïncide avec le potentiel exact pour les géométries d'équilibre. La différence constitue la composante hors-équilibre.

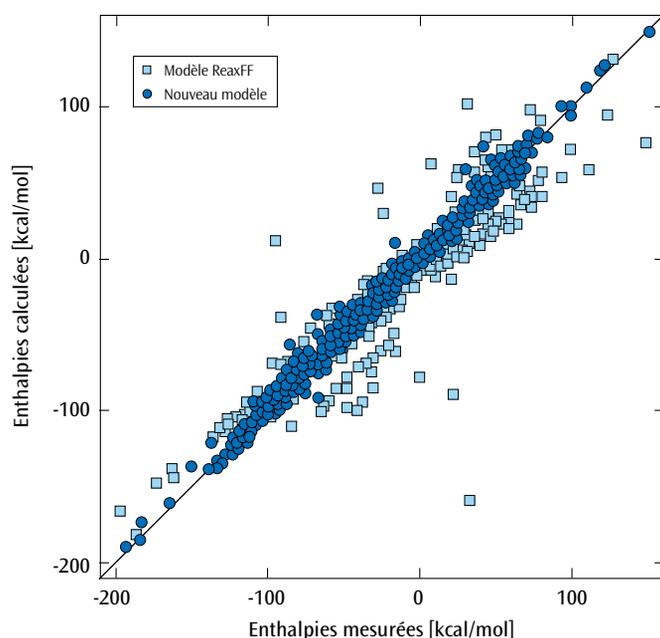


Figure 2. Enthalpies de formation calculées par ReaxFF et par le nouveau modèle [4], comparées aux valeurs expérimentales.

énergies *ab initio* calculées sur de petits systèmes. Elles conduisent alors à des résultats irréalistes pour des atomes dans des environnements très différents de ceux représentés dans ces systèmes modèles. Afin de garantir au mieux la transférabilité du potentiel, autrement dit sa capacité à décrire des systèmes très différents, il paraît judicieux de mettre à profit la disponibilité de nombreuses données pour les structures stables afin d'établir un modèle de référence, à compléter par la suite avec un terme correctif non nul pour les configurations non stationnaires, comme illustré sur la **figure 1**. Cette approche permet en outre de s'affranchir du biais induit par le fait que les données sur les états de transition sont moins nombreuses que celles sur les états d'équilibre.

Par ailleurs, en ce qui concerne la modélisation de la distribution électronique, une formulation basée sur les transferts de charge entre sites permet de remédier à certaines limitations des modèles existants, comme celui utilisé par ReaxFF, au niveau de la description de la séparation des charges lors d'une dissociation homolytique [3], correspondant à la rupture symétrique d'une liaison covalente avec formation de deux radicaux.

Enfin, pour les interactions à courte portée, ReaxFF repose sur un très grand nombre (plusieurs centaines) de paramètres empiriques, qu'il est souvent nécessaire de recalculer pour un nouveau matériau. En fait, chaque type d'interaction nécessite son propre jeu de paramètres, et le nombre d'interactions à N atomes croît exponentiellement avec N . Pour les hydrocarbures,

3 fonctions suffisent à décrire les interactions à 2 atomes (HH, CC et CH), mais il en faut 6 pour celles à 3 atomes (HHH, HHC, HCH, HCC, CHC, CCC). Pour s'affranchir de la prolifération des paramètres à laquelle on est confronté dès $N = 4$, dès lors que divers éléments (CHNO...) sont requis, il est souhaitable de se limiter à $N = 2$, autrement dit à un potentiel de paires [4].

Aussi radicale que puisse sembler cette approximation, elle n'empêche pas l'obtention de résultats améliorés par rapport au potentiel ReaxFF (**figure 2**) qui incorpore une pléthore de termes à 3 et 4 atomes. En réalité, le caractère multi-atomes des interactions est pris en compte via la dépendance du potentiel par rapport aux charges et ordres de liaison qui dépendent de la globalité du système.

La modélisation dans un cadre classique des forces entre atomes lors de réactions chimiques en est encore à un stade de développement préliminaire. Néanmoins, divers résultats prometteurs sont obtenus, aussi bien au niveau des forces de Coulomb résultant directement des charges qu'au niveau des forces entre atomes chimiquement liés. Ils constituent par ailleurs une base pour des méthodes moins empiriques d'estimation des propriétés thermochimiques.

Références

- [1] D. MATHIEU, "Theoretical Shock Sensitivity Index for Explosives", *J. Phys. Chem. A*, **116**, p. 1794-1800 (2012).
- [2] A. STRACHAN *et al.*, "Shock Waves in High-Energy Materials: The Initial Chemical Events in Nitramine RDX", *Phys. Rev. Lett.*, **91**, 098301 (2003).
- [3] D. MATHIEU, "Split Charge Equilibration Method with Correct Dissociation Limits", *J. Chem. Phys.*, **127**, 224103 (2007).
- [4] D. MATHIEU, "Formation Enthalpies Derived from Pairwise Interactions: A Step toward More Transferable Reactive Potentials for Organic Compounds", *J. Chem. Theory Comput.*, **8**, p. 1295-1303 (2012).