





---

Je soussigné, Didier Bathellier, déclare par la présente que le travail présenté dans ce manuscrit est mon propre travail, réalisé sous la direction scientifique d'Eméric Bourasseau et de Pär Olsson, dans le respect des principes d'honnêteté, d'intégrité et de responsabilité inhérents à la mission de recherche. Les travaux de recherche et la rédaction de ce manuscrit ont été réalisés dans le respect à la fois de la charte nationale de déontologie des métiers de la recherche et de la charte d'Aix-Marseille Université relative à la lutte contre le plagiat.

Ce travail n'a pas été précédemment soumis en France ou à l'étranger dans une version identique ou similaire à un organisme extérieur.

Fait à Aix-en-Provence le 13 juillet 2021,

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'D. Bathellier', with a long horizontal flourish extending to the right.



# Remerciements

Le soutien et l'accompagnement de nombreuses personnes ont été nécessaires pour mener à bien ma thèse durant ces trois années de réflexion intense. Dans ce manuscrit se cache mes résultats de calculs de propriétés du combustible MOX, mais est aussi le fruit d'un condensé de moments de joie et de doutes, dans un contexte fortement marqué par la crise sanitaire. Être doctorant en 2020 fut en effet une expérience unique.

Je remercie tout d'abord les rapporteuses et examinateurs de ce travail, Virginie Marry, Maylise Nastar, Christine Mottet et Michael Rushton pour avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse et d'avoir considéré mon travail de thèse.

Une des plus grandes chances que j'ai eu dans ma thèse fut d'avoir beaucoup d'encadrants qui ont toujours valorisé mes résultats et qui m'ont poussé à m'améliorer. C'est pourquoi je remercie tout d'abord Michel Freyss. Merci de t'être toujours autant inquieté pour moi, même quand tu es devenu chef de projet. Merci pour tous tes précieux conseils et pour les vins d'Alsace.

Je remercie Marjorie Bertolus d'avoir été une machine inarrêtable ainsi qu'une source inépuisable d'idées et de solutions pour remédier à mes problèmes. J'ai apprécié faire du troc de céréales Monoprix avec toi. Je suis l'un des rares thésards à ne pas avoir fait de randonnée avec toi, j'espère que tu ne m'en veux pas.

Mes résultats concernant les propriétés des défauts ponctuels dépendent en grande partie de Luca Messina, que je remercie fortement pour sa simplicité, sa pédagogie et sa capacité à apaiser. Mes compétences en écriture de script se sont considérablement améliorées grâce à toi. J'espère que tu es allé ou que tu iras voir un match au Vélodrome. Je me rappelle que tu m'avais demandé qu'on y aille ensemble quand tu es arrivé au LM2C, mais la crise sanitaire nous en a empêché.

Je n'aurais jamais cru avoir la chance de travailler avec Marc Lainet durant ma thèse. Je te remercie pour ta pédagogie, ta sincérité et ta simplicité. Je suis très fier de l'étude que l'on a réalisé ensemble. Notre collaboration a permis d'ouvrir mon esprit d'une manière que je n'aurais pas imaginé quand j'ai débuté ma thèse.

Pär Olsson, je te remercie d'avoir donné des conseils pertinents à chacune de mes réunions d'avancement pour mener ma thèse à bien, et m'aider fournir des résultats toujours plus intéressants.

---

Emeric Bourasseau, je te remercie d'avoir réussi à être à la fois exigeant et indulgent avec moi tout au long de ma thèse. Personne n'avait été aussi exigeant avec moi avant toi, et je t'en serai toujours reconnaissant. Je te souhaite tout le meilleur en tant que chef du LM2C, même si je suis déjà convaincu que tu seras un excellent chef de labo.

J'ai rencontré de nombreux ingénieurs de recherche au LM2C et au SESC ayant chacun différents domaines d'expertise. Je remercie l'ensemble des chercheurs permanents du laboratoire et du service pour l'ouverture d'esprit qu'ils m'ont apportée.

Diriger un laboratoire, un service, un département est encore plus compliqué pendant une crise sanitaire. Je remercie tout d'abord mon ex-chef de laboratoire Gérald Jomard. Merci pour la manière dont tu as valorisé mon travail au sein du LM2C. Merci d'avoir toujours trouvé les mots apaisants dans les moments les plus durs. Je remercie aussi Mireille Bauer, chef de service, son adjoint Romain Eschbach et son ex-adjoint Emmanuel Piaux, pour la gestion du SESC en ces périodes difficiles de crise sanitaire. Enfin, je remercie Carole Valot, pour ses conseils, sa proximité avec les doctorants et surtout pour la valorisation de mes résultats tout au long de ma thèse.

Je remercie Régine Bousquet pour avoir réglé mes problèmes administratifs avec le sourire et pour avoir toujours fait en sorte que les jeunes thésards ne perdent pas le moindre centime quand ils partent en mission. Surtout ceux qui réservent des hôtels avec des tarifs qui dépassent les plafonds d'indemnités...

Faire sa thèse au CEA Cadarache, c'est aussi côtoyer de nombreux doctorants. J'ai profité de cette chance surtout durant les moments les plus simples tels que les repas du midi à la cantine, les cafés Skype pendant les confinements et les périodes de télétravail, durant lesquels on peut penser à autres choses surtout quand tout ne va pas comme on le souhaite. C'est pourquoi je remercie tout d'abord mes ex-collègues Martin Talla Noutack et Cyrille Takoukam Takoundjou. Ce fut un plaisir et un honneur d'avoir été un modélisateur à l'échelle des atomes à vos côtés et d'avoir appris beaucoup sur la simulation atomistique grâce à vous. Par ailleurs, une relation toujours particulière s'installe entre doctorants qui commencent leur thèse en même temps : merci à Allan Germain, Cloé Schneider, Morgane Rochedy et à Vincent Gauthier pour votre soutien sans faille. L'histoire retiendra que nous avons su mener une deuxième année de thèse pendant une pandémie. J'espère qu'au fond de vous je resterai toujours le « thésard le plus stylé du LM2C ». Je remercie bien sûr d'autres thésards de mon laboratoire comme Théo Beigbeder, Guilherme Dalevedo Viana, Hakima Bouizem, Nadia Dempowo et Hela Mensi. Bon courage à vous pour la suite de la thèse. Je remercie enfin Julien Bonnet et Paul Etchanchu, avec qui j'ai bien ri sur Cadarache et sur Aix-en-Provence, et à qui je souhaite tout le meilleur pour la suite.

J'ai eu la chance d'échanger avec nombreux collaborateurs dans d'autres centres CEA. Je remercie notamment Philippe Martin du CEA Marcoule ainsi que Thomas Schuler, Fabien Bruneval, Alain Chartier et Paul Fossati du CEA Saclay pour l'intérêt que vous avez porté pour mes travaux et pour vos conseils lors de mes présentations.

J'ai aussi eu la chance de discuter longuement sur les différentes méthodes et notions liées au désordre chimique avec François Ducastelle, que je remercie à titre posthume.

---

Travailler au CEA amène à échanger avec de nombreuses personnes provenant d'origine diverses. Je remercie en particulier le chauffeur de la ligne 5, le personnel de la cantine et le personnel d'entretien du 151 qui m'ont permis de mener ma thèse dans de bonnes conditions, surtout en première année quand je travaillais en présentiel chaque jour...

La thèse est la fin d'un long cursus universitaire. Je remercie l'ensemble de mes binômes de TP (j'ai parfois été plutôt mauvais en TP...) ainsi que mes professeurs de Physique, en commençant par Vincent Cabanel du lycée Emile Zola jusqu'à Thierry Martin du Centre de Physique Théorique qui a dirigé mon stage de Master 2, pour m'avoir donné le goût de poursuivre ma voie dans la Physique.

Je finis bien évidemment par remercier profondément ma famille dont mes parents pour leur présence et leur soutien durant ma thèse, mais aussi d'avoir écouté et pris en compte mes envies et mes choix depuis mon plus jeune âge. C'est certainement votre capacité d'écoute qui m'a amené ici. Je remercie à titre posthume mes grands-parents qui ont beaucoup influencé mon éducation et la voie que j'ai suivie, ainsi que mon frère pour avoir toujours souffert à mes côtés sans jamais le montrer. Je ne peux conclure sans remercier infiniment tous mes nombreux amis de Velaux, d'Aix-en-Provence, de Marseille et de la team Arcke, trop nombreux pour être tous cités, qui croient en moi depuis maintenant bien longtemps.

Je me permets d'adresser un remerciement particulier à mon ami Joris Parant, pour les longues heures passées ensemble, notamment à assister à mes répétitions pour les présentations de mes résultats lors de réunions importantes ou de conférences. Personne n'a suivi l'avancée de ma thèse aussi bien que toi en dehors de mes encadrants. Je te remercie énormément d'avoir passé une grande partie du premier confinement à mes côtés. Je suis aussi très fier d'apparaître dans une vidéo YouTube qui nous a fait gagner la mention spéciale du jury du concours Thèse & Vous 3 min.

Enfin, je remercie Eléa Hochet de m'avoir supporté durant ma dernière année de thèse, mais surtout d'avoir toujours trouvé le moyen de m'apaiser et de me rassurer. Notre rencontre, survenue lors d'un confinement, est sûrement le résultat de plus remarquable de ma thèse. Merci pour tout ce que tu m'a appris, même si les mots ne suffisent pas pour exprimer ce que tu m'apportes chaque jour. Merci pour ton aide lors du tournage et du montage de la vidéo pour le concours Thèse & Vous 3 min.

Merci à la Torse, rivière paisible d'Aix-en-Provence, dont le flot m'a apaisé pendant mes sorties quotidiennes d'une heure lors des confinements.

Merci à tous les artistes qui m'ont permis de m'évader et de m'encourager, avec une mention spéciale pour Phil Collins et Freddie Mercury.

Merci à tous ceux que j'ai oublié.

Encore merci à tous pour cette aventure, je me suis bien amusé.





# Table des matières

<b>Table des figures</b>	<b>13</b>
<b>Liste des tableaux</b>	<b>21</b>
<b>Introduction</b>	<b>23</b>
<b>1 Méthodes de calcul des propriétés des combustibles oxydes mixtes à partir de la simulation atomistique</b>	<b>29</b>
1.1 Physique fondamentale pour l'étude de la matière à l'échelle atomique . . . .	29
1.1.1 Formalismes mathématiques . . . . .	29
1.1.2 Equations et lois de la physique fondamentale . . . . .	31
1.2 Modèles d'interactions interatomiques en simulation numérique . . . . .	33
1.2.1 Généralités . . . . .	33
1.2.2 La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité . . . . .	34
1.2.3 Les Potentiels Interatomiques Empiriques . . . . .	38
1.3 Méthodes permettant d'étudier les matériaux désordonnés par la simulation atomistique . . . . .	42
1.3.1 Coherent Potential Approximation . . . . .	43
1.3.2 Cluster Expansion . . . . .	43
1.3.3 Special Quasirandom Structure . . . . .	46
1.4 Méthodes de calcul des propriétés de transport atomique et des défauts ponctuels	47
1.4.1 Méthodes de détermination du coefficient d'autodiffusion d'une espèce chimique . . . . .	47
1.4.2 Méthodes de détermination des propriétés des défauts ponctuels . . . .	48

1.4.3	Méthodes de détermination du facteur pré-exponentiel . . . . .	51
1.5	Méthodes de calcul des propriétés thermodynamiques . . . . .	52
1.5.1	Dynamique moléculaire . . . . .	52
1.5.2	Différences entre les dynamiques moléculaires classique et <i>ab initio</i> . .	53
1.5.3	Estimation des incertitudes en dynamique moléculaire . . . . .	54
<b>2</b>	<b>État de l'art des propriétés du combustible MOX (U,Pu)O<sub>2</sub></b>	<b>57</b>
2.1	Propriétés structurales . . . . .	57
2.1.1	Structure cristallographique . . . . .	57
2.1.2	Influence de la teneur en plutonium et de l'écart à la stœchiométrie .	58
2.1.3	Influence de la température . . . . .	59
2.2	Propriétés électroniques et magnétiques . . . . .	60
2.2.1	Propriétés électroniques . . . . .	60
2.2.2	Propriétés magnétiques . . . . .	61
2.3	Propriétés élastiques . . . . .	62
2.4	Propriétés des défauts ponctuels et de transport atomique . . . . .	64
2.4.1	Généralités sur la diffusion chimique dans le MOX . . . . .	64
2.4.2	Généralités sur l'autodiffusion dans le MOX . . . . .	66
2.4.3	Influence du désordre chimique cationique et de la teneur en Pu sur l'autodiffusion dans le MOX . . . . .	69
2.5	Propriétés thermodynamiques . . . . .	72
2.5.1	Généralités sur les propriétés thermodynamiques du combustible MOX	72
2.5.2	Débats dans la littérature à propos de la capacité calorifique du MOX	75
<b>3</b>	<b>Détermination en potentiels empiriques de la sphère d'influence du désordre chimique sur les énergies de formation des défauts ponctuels dans (U,Pu)O<sub>2</sub></b>	<b>79</b>
3.1	Présentation du problème . . . . .	79
3.2	Méthodes de génération des configurations . . . . .	81
3.2.1	Supercellules ordonnées . . . . .	81
3.2.2	Supercellules désordonnées : boîtes SQS . . . . .	82

3.2.3	Supercellules composites . . . . .	82
3.3	Comparaison des énergies de formation dans les boîtes composites : cas du BSD3 . . . . .	88
3.3.1	Cas « ordonnées dans SQS » . . . . .	88
3.3.2	Cas « SQS dans ordonnées » . . . . .	90
3.4	Différences d'énergie de formation entre les boîtes composites et les boîtes références . . . . .	92
3.5	Conclusion . . . . .	95
<b>4</b>	<b>Étude systématique de l'influence du désordre chimique sur les énergies de formation des défauts ponctuels dans le MOX (U,Pu)O<sub>2</sub></b>	<b>97</b>
4.1	Principe de l'étude systématique . . . . .	98
4.2	Détermination en potentiels empiriques de l'influence du désordre lié à la première sphère de coordinance des défauts . . . . .	100
4.2.1	Comparaison entre les différents défauts de Schottky . . . . .	100
4.2.2	Influence de la teneur globale en plutonium . . . . .	107
4.3	Détermination en potentiels empiriques de l'influence du désordre résidant jusqu'à la deuxième sphère de coordinance des défauts de Schottky . . . . .	109
4.4	Validation par calcul DFT de l'intervalle d'énergie évalué en potentiels empiriques . . . . .	111
4.4.1	Procédure de calcul . . . . .	112
4.4.2	Résultats avec la fonctionnelle PBE . . . . .	112
4.4.3	Résultats avec la fonctionnelle vdW-optPBE . . . . .	116
4.5	Discussion . . . . .	118
4.6	Conclusion . . . . .	118
<b>5</b>	<b>Calcul de la capacité calorifique du combustible MOX (U,Pu)O<sub>2</sub></b>	<b>121</b>
5.1	Calcul en potentiels interatomiques empiriques . . . . .	122
5.1.1	Procédure de calcul . . . . .	122
5.1.2	Comparaison des résultats pour UO <sub>2</sub> avec les mesures expérimentales	123
5.1.3	Influence de la teneur en plutonium . . . . .	125

5.1.4	Influence de l'écart à la stoechiométrie . . . . .	127
5.2	Proposition d'une loi de capacité calorifique du MOX . . . . .	129
5.2.1	Choix d'une expression mathématique . . . . .	129
5.2.2	Procédure d'optimisation des paramètres . . . . .	130
5.2.3	Caractéristiques de la loi de capacité calorifique proposée . . . . .	132
5.3	Calcul par les méthodes de structure électronique . . . . .	134
5.3.1	Procédure de calcul . . . . .	134
5.3.2	Capacité calorifique de $\text{UO}_2$ et de $\text{PuO}_2$ . . . . .	136
5.3.3	Capacité calorifique du MOX $(\text{U,Pu})\text{O}_2$ . . . . .	138
5.4	Discussion . . . . .	139
5.5	Conclusion . . . . .	141
<b>6</b>	<b>Étude de l'effet de la nouvelle loi de capacité calorifique du MOX proposée dans les simulations GERMINAL</b> . . . . .	<b>143</b>
6.1	Présentation de l'analyse thermique dans GERMINAL . . . . .	144
6.2	Description des expériences . . . . .	145
6.3	Effet de la loi de $C_p$ proposée sur les simulations de transitoires de puissance . . . . .	147
6.3.1	Effet de la loi sur les résultats de simulation de l'essai E5 . . . . .	148
6.3.2	Effet de la loi sur les résultats de simulation des essais MF2, PF1 et PFX . . . . .	150
6.4	Effet de la loi couplée à d'autres corrélations de propriétés thermodynamiques du MOX . . . . .	153
6.5	Discussion . . . . .	154
6.6	Conclusion . . . . .	155
	<b>Conclusion générale</b> . . . . .	<b>157</b>
	<b>Bibliographie</b> . . . . .	<b>163</b>
	<b>Table des annexes</b> . . . . .	<b>179</b>
	<b>Annexe A Incertitudes sur le calcul de la capacité calorifique du MOX en</b>	

TABLE DES MATIÈRES

---

<b>dynamique moléculaire classique</b>	<b>181</b>
A.1 Effet du désordre chimique cationique . . . . .	181
A.2 Effet de la taille de la boîte . . . . .	182
A.3 Incertitudes statistiques . . . . .	183
A.4 Incertitudes liées l'écart à la stœchiométrie dans le MOX . . . . .	186
<b>Annexe B Energie de formation des défauts de Schottky : sphère d'influence du désordre</b>	<b>187</b>
B.1 Résultats dans le cas « Génération ordonnées dans SQS » . . . . .	188
B.1.1 BSD1 . . . . .	188
B.1.2 BSD2 . . . . .	189
B.1.3 Lacune d'oxygène . . . . .	190
B.2 Résultats dans le cas « Génération SQS dans ordonnées » . . . . .	191
B.2.1 BSD1 . . . . .	191
B.2.2 BSD2 . . . . .	192
B.2.3 Lacune d'oxygène . . . . .	193
<b>Annexe C Etude systématique des énergie de formation des défauts de Schottky</b>	<b>195</b>



# Table des figures

1.1	Schéma de quatre exemples d'amas de classe $\alpha$ différentes : en haut à gauche, le cluster de paires d'atomes premiers voisins ; en haut à droite, le cluster de paires d'atomes seconds voisins ; en bas à gauche, un exemple de triplets, et en bas à droite un exemple de quadruplet. Extrait de la référence [97]. . . . .	45
1.2	Schéma des trois défauts de Schottky liés BSD1, BSD2 et BSD3 dans $(U,Pu)O_2$ . . . . .	49
2.1	Résultats expérimentaux du paramètre de maille de $U_{1-y}Pu_yO_2$ en fonction de la teneur en Pu $y$ . En trait plein noir est tracée la loi de Vegard (Eq. 2.1). L'étiquette « Our data » représentent les données expérimentales de l'étude de Truphémus [129] dont ce graphe est extrait. . . . .	58
2.2	(a) Paramètre de maille, en fonction de la température, du MOX avec 25 % (vert), 50 % (orange), 75 % (bleu) de Pu, $UO_2$ (rouge) et $PuO_2$ (violet) calculé par Cooper <i>et al.</i> [26] en comparaison avec les données expérimentales [17, 126, 134]. (b) Déviation à la loi de Vegard du MOX en fonction de la température. Extrait de la référence [26]. . . . .	59
2.3	Représentation des ordres diamagnétiques, ferromagnétiques et antiferromagnétique dans une structure fluorine avec $\mu$ le moment magnétique de chaque cation actinide (An) $An^{4+} = Pu^{4+}, U^{4+}$ . Extrait de la référence [149]. . . . .	62
2.4	Coefficients d'autodiffusion du Pu dans $U_{0.82}Pu_{0.18}O_{2\pm x}$ mesurés par Lambert [168] (marqueurs et traits noirs) et dans $U_{0.55}Pu_{0.45}O_{2-x}$ mesurés par Noyau (marqueurs colorés) [14] en fonction du potentiel d'oxygène. Image tirée de la thèse de Berzati [160]. . . . .	66
2.5	Coefficients d'autodiffusion de l'oxygène dans $U_{0.55}Pu_{0.45}O_2$ provenant de l'étude de Vauchy <i>et al.</i> [8] que les auteurs ont comparé avec les valeurs mesurées expérimentalement dans $UO_2$ et $PuO_2$ . Extrait de la référence [8]. . . . .	68
2.6	Coefficient d'autodiffusion (a) et énergie d'activation (b) de l'oxygène dans le MOX calculés avec le potentiel CRG en fonction de la température et de la teneur en Pu. Extrait de la référence [26]. . . . .	68

2.7	Energie de formation de la lacune d'oxygène (a) et de l'interstitiel d'oxygène (b) dans le MOX $U_{0.75}Pu_{0.25}O_2$ en fonction du nombre d'atomes de Pu sur la première sphère de coordinance autour des défauts provenant de la thèse de Cheik Njifon [15]. . . . .	70
2.8	Effet de la teneur en Pu sur l'énergie de formation de la lacune d'oxygène (a) et de l'interstitiel d'oxygène (b) dans le MOX $U_{0.75}Pu_{0.25}O_2$ provenant de la thèse de Cheik Njifon [15]. . . . .	71
2.9	Comparaison des données et recommandations expérimentales de la conductivité thermique du MOX répertoriées dans la revue de Carbajo <i>et al.</i> [18]. .	73
2.10	(a) Données expérimentales du diagramme de phase binaire de $(U,Pu)O_2$ [185, 186, 187, 188, 189]. Les étiquettes 1, 2, 3, 4 et 5 font référence aux phases solide, solide/gaz, solide/liquide, liquide et liquide/gaz déterminées par la méthode CALPHAD [188]. (b) Données expérimentales (gris) et température de fusion calculée en dynamique moléculaire classique [190] par la <i>moving interface method</i> (marquers verts). Les courbes rouges et bleues correspondent aux températures de solidus et de liquidus idéales. Extrait de la référence [190].	74
2.11	Comparaison des mesures et des recommandations expérimentaux de capacité calorifique de $U_{1-y}Pu_yO_2$ répertoriées dans la revue de Carbajo <i>et al.</i> [18]. .	76
2.12	Capacité calorifique de $U_{1-y}Pu_yO_2$ par le potentiel CRG via la dynamique moléculaire. Extrait de la référence [26] . . . . .	78
2.13	Comparaison des calculs de capacité calorifique de $U_{1-y}Pu_yO_2$ par le potentiel CRG via des simulations Monte Carlo [28] (carrés pleins), avec les calculs CALPHAD [188] (triangles) et les recommandations expérimentales de Fink [16] pour $UO_2$ et $PuO_2$ (traits pleins). Extrait de la référence [28]. . . . .	78
3.1	Supercellules ordonnées de 2592 atomes générées présentant une alternance de plan U/Pu ayant pour normale la droite [001] (a) et [101] (b). En bleu clair sont les ions $U^{4+}$ , en bleu foncé les $Pu^{4+}$ et en vert les anions $O^{2-}$ . . . . .	81
3.2	Supercellules ordonnées de 2592 atomes générées présentant une démixtion. En bleu clair sont les ions $U^{4+}$ , en bleu foncé les $Pu^{4+}$ et en vert les anions $O^{2-}$ . . . . .	82
3.3	Boîte d'atomes désordonnée de 2592 atomes avec 50 % Pu générée avec la méthode SQS. En bleu clair sont les ions $U^{4+}$ , en bleu foncé les $Pu^{4+}$ et en vert les anions $O^{2-}$ . . . . .	83
3.4	Illustration de la procédure de génération de boîtes composites « SQS dans ordonnées » dans le cas de supercellules de 324 atomes. Le défaut ponctuel considéré ici est la lacune cationique (notée $V_U$ ou $V_{Pu}$ ). La configuration à gauche est la boîte ordonnée plans 1, celle à droite est la boîte SQS. En rouge sont représentés les ions retirés de la boîte ordonnée afin d'être remplacés par ceux de la boîte SQS (voir procédure de génération dans le texte). . . . .	84



3.5	Illustration de la procédure de génération de boîtes composites « ordonnée dans SQS » dans le cas de supercellules de 324 atomes. Le défaut ponctuel considéré ici est la lacune cationique (notée $V_U$ ou $V_{Pu}$ ). La configuration à gauche est la boîte SQS, celle à droite est la boîte ordonnée. En rouge sont représentés les ions retirés de la boîte SQS afin d'être remplacés par ceux de la boîte ordonnée (voir procédure de génération). . . . .	85
3.6	Energie de formation du BSD3 dans les boîtes composites construites en faisant grandir les boîtes (a) plans 1 (Fig.3.1a), (b) plans 2 (Fig. 3.1a), (c) démixée 1/2 (Fig.3.2a) et (d) démixée 1/8 (Fig.3.2b) dans les boîtes SQS. En trait plein noir est représenté l'énergie de formation calculée dans la boîte plans 1 (a) et plans 2 (b). Les marqueurs en couleur atteints pour des valeurs de rayon de sphère nulles (non nulles) sont les énergies de formation du BSD3 dans chaque boîte SQS (composite). . . . .	89
3.7	Energie de formation du BSD3 dans les boîtes composites construites en faisant grandir les boîtes SQS dans les boîtes (a) plans 1 (Fig.3.1a), (b) plans 2 (Fig. 3.1a), (c) démixée 1/2 (Fig.3.2a) et (d) démixée 1/8 (Fig.3.2b). En trait pointillés colorés sont représentés les énergies de formation calculées dans les boîtes SQS. Les marqueurs en couleur atteints pour des valeurs de rayon de sphère nulles (non nulles) sont les énergies de formation du BSD3 dans chaque boîte ordonnée (composite). . . . .	91
3.8	Différences des valeurs d'énergie de formation du BSD1. Les points sur l'axe des ordonnées sont les différences $\Delta E_F$ entre les boîtes SQS et ordonnées. . .	92
3.9	Différences des valeurs d'énergie de formation du BSD2. Les points sur l'axe des ordonnées sont les différences $\Delta E_F$ entre les boîtes SQS et ordonnées. . .	93
3.10	Différences des valeurs d'énergie de formation du BSD3. Les points sur l'axe des ordonnées sont les différences $\Delta E_F$ entre les boîtes SQS et ordonnées. . .	94
3.11	Différences des valeurs de stabilités relatives de la lacune d'oxygène. Les différences d'énergie entre les boîtes $C_1$ à $C_8$ et les boîtes références sont exposées en fonction du rayon de la sphère associée à chacune des boîtes composites. Les points sur l'axe des ordonnées sont les différences $\Delta E_F$ entre les boîtes SQS et ordonnées. . . . .	95
4.1	Illustration du principe de l'étude systématique appliquée dans une boîte de $PuO_2$ (a) et une boîte de MOX avec 50 % de Pu (b) toutes deux de 2592 atomes. En bleu clair sont les ions $U^{4+}$ , en bleu foncé les $Pu^{4+}$ et en rose les anions $O^{2-}$ . L'atome en jaune représente le site cristallographique choisi pour insérer la lacune cationique constituant les défauts de Schottky. Les atomes en rouge représentent les douze cations U/Pu premiers voisins de la lacune cationique. . . . .	99

4.2	Energie de formation des BSD1 (rouge), BSD2 (bleu) et BSD3 (vert) en fonction des différentes configurations cationiques premiers voisins possibles. (a) Cas des BSD avec uniquement des atomes d'uranium sur le sous-réseau <i>cfc</i> au-delà de la première sphère de coordinance et (b) cas des BSD avec uniquement des atomes de plutonium sur le sous-réseau <i>cfc</i> au-delà de la première sphère de coordinance. . . . .	101
4.3	Energie de formation des BSD1 (rouge), BSD2 (bleu) et BSD3 (vert) en fonction des différentes configurations cationiques premiers voisins possibles insérées dans une boîte de MOX avec 25 % Pu autour d'un BSD. . . . .	102
4.4	Energie de formation du BSD1 dans (U,Pu)O <sub>2</sub> en fonction de toutes les configurations cationiques premiers voisins possibles avec 25 % Pu au-delà de la première sphère de coordinance. . . . .	103
4.5	Energie de formation du BSD2 dans (U,Pu)O <sub>2</sub> en fonction de toutes les configurations cationiques premiers voisins possibles avec 25 % Pu au-delà de la première sphère de coordinance. . . . .	104
4.6	Energie de formation du BSD3 dans (U,Pu)O <sub>2</sub> en fonction de toutes les configurations cationiques premiers voisins possibles avec 25 % Pu au-delà de la première sphère de coordinance. . . . .	105
4.7	Configurations cationiques premiers voisins correspondant aux énergies de formation extremales des BSD : (a), (c) et (e) sont les configurations associées aux énergies de formation les plus basses des BSD1, BSD2 et BSD3 respectivement. (b), (d) et (f) sont les configurations associées aux énergies de formation les plus hautes des BSD1, BSD2 et BSD3 respectivement. En jaune est représentée la lacune cationique, en vert les lacunes d'oxygène formant le BSD, en bleu clair les atomes d'uranium et en bleu foncé les atomes de plutonium. . . . .	106
4.8	Energie de formation du BSD1 en fonction du nombre de Pu premiers voisins de la lacune cationique (a) et en fonction du nombre de Pu premiers voisins d'une lacune d'oxygène (b) pour différentes teneurs en Pu globales. . . . .	107
4.9	Energie de formation du BSD2 en fonction du nombre de Pu premiers voisins de la lacune cationique (a) et en fonction du nombre de Pu premiers voisins d'une lacune d'oxygène (b) pour différentes teneurs en Pu globales. . . . .	108
4.10	Energie de formation du BSD3 en fonction du nombre de Pu premiers voisins de la lacune cationique (a) et en fonction du nombre de Pu premiers voisins d'une lacune d'oxygène (b) pour différentes teneurs en Pu globales. . . . .	108
4.11	Energie de formation du BSD3 en fonction du nombre de Pu premiers voisins de la lacune cationique avec (a) uniquement des U et (b) uniquement des Pu au-delà de la deuxième sphère de coordinance cationique. Les codes couleurs font référence au nombre de Pu seconds voisins de la lacune cationique. . . . .	109

TABLE DES FIGURES

---

4.12	Energie de formation du BSD3 en fonction du nombre de Pu sur les deux premières sphères de coordinance cationique de la lacune cationique avec uniquement des U (marqueurs bleus) et uniquement des Pu (marqueurs jaunes) au-delà de la deuxième sphère de coordinance cationique. . . . .	110
4.13	Energies de formation calculées en CRG dans le cadre de l'étude systématique appliquée dans une supercellule d'UO <sub>2</sub> . Les données entourées sont les énergies de formation maximale et minimale qui ont été recalculées par la DFT+U. . .	111
4.14	Illustration de boîtes de 324 atomes générées dans le cadre de la validation en DFT de l'étude systématique. En bleu foncé sont représentés les Pu <sup>4+</sup> , en bleu clair les U <sup>4+</sup> et en rose les anions O <sup>2-</sup> . L'atome en jaune représente le site cristallographique choisi pour insérer la lacune cationique constituant les défauts de Schottky. Les atomes en rouge représentent les douze cations U <sup>4+</sup> /Pu <sup>4+</sup> premiers voisins de la lacune cationique. . . . .	113
4.15	Comparaison des valeurs d'énergie de formation des BSD obtenues en DFT+U (PBE+U) et avec le potentiel CRG, dans le cas avec uniquement des uranium au-delà des premiers voisins cationiques de la lacune cationique. . . . .	114
4.16	Comparaison des valeurs d'énergie de formation des BSD obtenues en DFT+U (PBE+U) et avec le potentiel CRG, dans le cas avec uniquement des plutonium au-delà des premiers voisins cationiques de la lacune cationique. . . . .	115
4.17	Comparaison des valeurs d'énergie de formation du BSD obtenues en DFT+U (vdW-optPBE+U) et avec le potentiel CRG, dans le cas avec uniquement des uranium au-delà des premiers voisins cationiques de la lacune cationique. . .	116
4.18	Comparaison des valeurs d'énergie de formation du BSD obtenues en DFT+U (vdW-optPBE+U) et avec le potentiel CRG, dans le cas avec uniquement des plutonium au-delà des premiers voisins cationiques de la lacune cationique. . .	117
5.1	Incréments d'enthalpie $\Delta H = H(T) - H(298, 15 \text{ K})$ d'UO <sub>2</sub> calculés avec le potentiel CRG (carrés pleins rouges) et d'après la recommandation expérimentale de Fink [17] (trait plein noir). . . . .	124
5.2	Capacité calorifique d'UO <sub>2</sub> calculée avec le potentiel CRG (carrés pleins rouge), mesurée expérimentalement (marqueurs ronds bleus) [23] et provenant de la recommandation de Fink (trait plein noir) [17]. . . . .	124
5.3	Incréments d'enthalpie $\Delta H = H(T) - H(298, 15 \text{ K})$ du MOX calculés avec le potentiel CRG et comparés aux recommandations expérimentales de Fink [16] pour UO <sub>2</sub> et PuO <sub>2</sub> . . . . .	126
5.4	Capacité calorifique du MOX calculée avec le potentiel CRG et comparée aux recommandations expérimentales de Fink [16] pour UO <sub>2</sub> et PuO <sub>2</sub> . . . . .	126

5.5	Capacité calorifique du MOX sous-stœchiométrique contenant 25 % et 75 % en fonction du rapport O/M. . . . .	128
5.6	Capacité calorifique de $\text{PuO}_{2-x}$ et du MOX sous-stœchiométrique contenant 10 % et 50 % en fonction du rapport O/M. . . . .	128
5.7	Loi de capacité calorifique proposée dans la présente thèse (traits pleins) avec les données calculs en potentiels empiriques (marqueurs carrés) sur lesquelles la loi a été ajustée. . . . .	132
5.8	Capacité calorifique du MOX avec 9,95 % de Pu (marron) et 29,98 % (violet) calculée en dynamique moléculaire (marqueurs pleins) et d'après notre loi (traits pleins). . . . .	134
5.9	Capacité calorifique de $\text{UO}_2$ calculée en DFT (vert) et en potentiels empiriques (rouge) dans cette présente étude, et comparée avec les mesures expérimentales de Pavlov <i>et al.</i> (bleu) [23] et à la recommandation expérimentales de Fink (noir) [16]. . . . .	137
5.10	Capacité calorifique de $\text{UO}_2$ (vert) et $\text{PuO}_2$ (orange) calculée en DFT (cercles) et en potentiels empiriques (carrés pleins) dans cette présente étude, proposée par notre loi (traits pleins) et par les recommandations expérimentales de Fink (pointillés). . . . .	138
5.11	Capacité calorifique du MOX calculée en DFT (cercles) et en potentiels empiriques (losanges pleins) dans cette présente étude et proposée par notre loi (traits pleins). . . . .	139
6.1	Représentation 1D1/2 de l'aiguille combustible utilisée dans GERMINAL [1].	144
6.2	Marge à la fusion (a) et rayon de solidus (b) en fonction du temps après le top de l'essai E5. La courbe bleue correspond aux résultats GERMINAL avec la loi de référence. En orange sont présentés les résultats obtenus dans GERMINAL en remplaçant la loi de référence par la loi proposée. En rouge est tracé le rayon de solidus maximum mesuré expérimentalement lors de l'essai E5 dans CABRI. . . . .	149
6.3	(a), (c), (e) : Marge à la fusion en fonction du temps après le top de l'essai MF2, PF1 et PFX respectivement. (b), (d), (f) : Rayon de solidus pour l'essai MF2, PF1 et PFX respectivement. Résultats avec la loi de $C_p$ de référence (en violet) et avec la nouvelle loi de $C_p$ (en orange). . . . .	152

TABLE DES FIGURES

---

6.4	Marge à la fusion (a) et rayon de solidus (b) en fonction du temps lors de la simulation de l'essai E5. La courbe bleue correspond aux résultats GERMINAL avec les lois de référence. En orange sont présentés les résultats obtenus dans GERMINAL en remplaçant la loi de $C_p$ de référence par la loi proposée. En vert est tracée la marge à la fusion lorsque la capacité calorifique est remplacée par la loi proposée, la conductivité thermique par celle de Kato <i>et al.</i> [175] et la température de solidus par une loi de mélange. En rouge est tracé le maximum d'expansion de la phase liquide mesuré expérimentalement. . . . .	153
6.5	Marge à la fusion (a) et rayon de solidus (b) en fonction du temps lors de la simulation de l'essai MF2. La courbe bleue correspond aux résultats GERMINAL avec la loi de référence. En orange sont présentés les résultats obtenus dans GERMINAL en remplaçant la loi de référence par la loi proposée. En vert est tracée la marge à la fusion lorsque la capacité calorifique est remplacée par la loi proposée, la conductivité thermique par celle de Kato <i>et al.</i> [175] et la température de solidus par une loi de mélange. . . . .	154
A.1	Capacité calorifique de quatre configurations cationique de MOX avec 25 % de Pu calculée avec le potentiel CRG en dynamique moléculaire. . . . .	182
A.2	Capacité calorifique de quatre taille de boîtes (324 atomes en vert, 768 atomes en bleu, 2592 atomes en magenta, 12000 atomes en cyan) de MOX avec 25 % de Pu, calculée avec le potentiel CRG en dynamique moléculaire. . . . .	183
A.3	Capacité calorifique à 2800 K du MOX avec 25 % de Pu et ses incertitudes calculée avec le potentiel CRG en dynamique moléculaire pour plusieurs différences de température $\Delta T$ . En vert est affichée la valeur calculée en Monte Carlo moléculaire (MC) par Takoukam-Takoundjou <i>et al.</i> [28]. . . . .	185
A.4	Capacité calorifique à 2800 K du MOX avec 75 % de Pu et ses incertitudes calculée avec le potentiel CRG en dynamique moléculaire pour plusieurs différences de température $\Delta T$ . En vert est affichée la valeur calculée en Monte Carlo moléculaire (MC) par Takoukam-Takoundjou <i>et al.</i> [28]. . . . .	185
A.5	Capacité calorifique de $U_{0.50}Pu_{0.50}O_{1.98}$ pour trois configurations différentes. La boîte sans défaut est la même, mais la répartition des lacunes d'oxygène et des $Pu^{3+}$ diffèrent entre chacune de ces configurations. . . . .	186
B.1	Energie de formation du BSD1 dans les boîtes composites en fonction du rayon de la sphère jusqu'à laquelle les atomes des boîtes SQS ont été remplacés par ceux des boîtes plans 1 (a), plans 2 (b), démixée 1/2 (c) et démixée 1/8 (d) pour construire les boîtes composites. . . . .	188

B.2	Energie de formation du BSD2 dans les boîtes composites en fonction du rayon de la sphère jusqu'à laquelle les atomes des boîtes SQS ont été remplacés par ceux des boîtes plans 1 (a), plans 2 (b), démixée 1/2 (c) et démixée 1/8 (d) pour construire les boîtes composites. . . . .	189
B.3	Energie de formation de la lacune d'oxygène dans les boîtes composites en fonction du rayon de la sphère jusqu'à laquelle les atomes des boîtes SQS ont été remplacés par ceux des boîtes plans 1 (a), plans 2 (b), démixée 1/2 (c) et démixée 1/8 (d) ont été remplacés par ceux des boîtes SQS (une couleur par SQS) pour construire les boîtes composites. . . . .	190
B.4	Energie de formation du BSD1 dans les boîtes composites en fonction du rayon de la sphère jusqu'à laquelle les atomes des boîtes plans 1 (a), plans 2 (b), démixée 1/2 (c) et démixée 1/8 (d) ont été remplacés par ceux des SQS (une couleur par SQS) pour construire les boîtes composites. . . . .	191
B.5	Energie de formation du BSD2 dans les boîtes composites en fonction du rayon de la sphère jusqu'à laquelle les atomes des boîtes plans 1 (a), plans 2 (b), démixée 1/2 (c) et démixée 1/8 (d) ont été remplacés par ceux des SQS (une couleur par SQS) pour construire les boîtes composites. . . . .	192
B.6	Energie de formation de la lacune d'oxygène dans les boîtes composites en fonction du rayon de la sphère jusqu'à laquelle les atomes des boîtes plans 1 (a) plans 2 (b), démixée 1/2 (c) et démixée 1/8 (d) ont été remplacés par ceux des SQS (une couleur par SQS) pour construire les boîtes composites. . . . .	193
C.1	Energie de formation des BSD1 (rouge), BSD2 (bleu) et BSD3 (vert) en fonction des différentes configurations de premiers voisins possibles insérées dans une boîte de MOX avec (a) 50 % et (b) 75 % Pu autour d'un BSD. . . . .	195

# Liste des tableaux

2.1	Propriétés élastiques de $U_{1-y}Pu_yO_2$ mesurées (Exp.) à température ambiante et calculées à 0 K avec le potentiel CRG [25] et en DFT dans l'ordre AFM (GGA+ $U$ [42]). Les valeurs de $B$ annotées d'une étoile * ont été calculées à 300 K avec le potentiel CRG via des méthodes Monte Carlo [28]. . . . .	63
2.2	Energie de formation des défauts de Schottky de charge neutre obtenue en DFT+ $U$ dans $UO_2$ par Dorado [171], ainsi que dans $U_{0.75}Pu_{0.25}O_2$ et $PuO_2$ par Cheik Njifon [15]. Les unités des valeurs sont en eV. . . . .	72
3.1	Nombre de configurations possibles de MOX (U,Pu) $O_2$ en fonction de la teneur en Pu et du nombre d'atomes dans une boîte de simulation d'après l'équation (3.1) . . . . .	80
3.2	Caractéristiques des huit premières sphères de coordination cationique autour d'un cation dans le MOX (U,Pu) $O_2$ , associées aux boîtes composites $C_1$ à $C_8$ . . . . .	86
3.3	Caractéristiques des huit premières sphères de coordination cationique autour d'un oxygène dans le MOX (U,Pu) $O_2$ , associées aux boîtes composites $C_1$ à $C_8$ . La distance $a_0$ est définie telle que $a_0 = a/4$ avec $a$ le paramètre de maille. . . . .	87
4.1	Nombre de configurations d'environnement chimique cationique possibles contenant tous les cations autour d'une lacune cationique jusqu'à la $n^{\text{ième}}$ sphère de coordination incluse ( $n = 1, 2, 3, 4$ ). . . . .	98
4.2	Nombre de configurations d'environnement chimique cationique possibles contenant tous les cations autour des défauts de Schottky jusqu'à la $n^{\text{ième}}$ sphère de coordination ( $n = 1, 2$ ) avec la prise en compte des symétries <i>i.e.</i> dans le cas de l'étude systématique appliquée dans une supercellule d' $UO_2$ et de $PuO_2$ . . . . .	99
4.3	Valeurs de $\Delta E_{\text{max}} = E_{F,\text{max}} - E_{F,\text{min}}$ calculées avec le potentiel CRG. . . . .	101
5.1	Liste des paramètres de la loi proposée (Eq. 5.6) dont les valeurs ont été obtenues à l'aide de la procédure d'optimisation. . . . .	131

5.2	Températures et valeurs de capacité calorifique caractéristiques de la transition de Bredig données par notre loi proposée. Les valeurs de $T_B/T_F$ sont obtenues en utilisant les valeurs de $T_B$ données par notre loi. . . . .	133
6.1	Caractéristiques principales de l'essai E5 réalisé dans le cadre du programme expérimental CABRI-2 provenant de la référence [216]. . . . .	146
6.2	Caractéristiques principales des essais MF2, PF1 et PFX réalisés dans le cadre du programme expérimental CABRI, provenant de la référence [217]. . . . .	147



# Introduction

Les combustibles oxydes mixtes (U,Pu)O<sub>2</sub> (MOX) sont utilisés actuellement dans les réacteurs à eau pressurisée (REP) français, et sont aussi les combustibles de référence pour les futurs réacteurs à neutrons rapides à caloporteur sodium (RNR-Na) dits de IV<sup>e</sup> Génération. Le MOX (U,Pu)O<sub>2</sub> est fabriqué en mélangeant des poudres de dioxyde de plutonium (PuO<sub>2</sub>) provenant du combustible usé avec des poudres de dioxyde d'uranium (UO<sub>2</sub>). Ce combustible permet donc de recycler une partie des matières fissiles – notamment le plutonium – présentes dans le combustible usé en sortie de réacteur, et répond ainsi à la fois à des enjeux environnementaux et économiques. À ce jour, le plutonium n'est recyclé qu'une seule fois dans les centrales REP avant d'être entreposé. Des études sont en cours pour le recycler plusieurs fois en limitant essentiellement la teneur en plutonium dans le combustible. Deux des axes majeurs de la recherche au sein de la Direction des Energies (DEs) du CEA sont, d'une part, d'étudier la faisabilité d'appliquer, dans les réacteurs REP, le multi-recyclage du plutonium provenant du combustible usé, et d'autre part, de qualifier le combustible MOX contenant de fortes teneurs en Pu (aux alentours de 30 %) pour les réacteurs Gen IV RNR-Na. Répondre à ces enjeux requiert la connaissance précise du comportement du MOX sous irradiation et des gaz de fission libérés lors des réactions nucléaires qui opèrent en réacteur, aussi bien en situation opérationnelle qu'en situation accidentelle. Le CEA a développé les codes de performance GERMINAL [1] et ALCYONE [2] au sein de la plateforme PLEIADES [3] pour prédire le comportement du MOX dans les réacteurs RNR-Na et REP respectivement. Un des défis de la recherche actuelle au Département d'Études des Combustibles (DEC) est d'améliorer la précision de ces codes en appliquant l'approche multi-échelle. Cette approche consiste à produire des modèles décrivant le plus précisément possible la physique des combustibles, en utilisant les méthodes à l'échelle microscopique pour alimenter les codes aux échelles supérieures. Or, de nombreux modèles à l'échelle macroscopique utilisent les propriétés (structurales, élastiques, thermodynamiques, etc.) des combustibles nucléaires en données d'entrée, d'où la nécessité de les déterminer avec précision.

Les propriétés thermodynamiques (dilatation thermique, capacité calorifique, conductivité thermique, etc.) et des défauts ponctuels (énergies de formation et de migration des défauts ponctuels, etc.) du MOX présentent un intérêt crucial. Le combustible en réacteur doit impérativement être maintenu à l'état solide car les gaz de fission sont plus susceptibles d'être libérés dans l'environnement une fois que la fusion du combustible est atteinte. Il est donc essentiel d'assurer une marge à la fusion dans un réacteur. Pour garantir cette marge, une connaissance précise de la température de fusion des combustibles est requise.

En outre, d'autres propriétés thermodynamiques sont nécessaires pour ce besoin. La conductivité thermique assure l'évacuation de la chaleur produite par les réactions de fission en réacteur vers le fluide caloporteur. Cette propriété est donc fondamentale non seulement pour la sûreté mais aussi pour la performance des combustibles. La capacité calorifique est aussi une donnée importante, car elle quantifie la capacité d'un matériau à stocker la chaleur. De plus, la capacité calorifique permet de déduire la conductivité thermique d'un matériau. Par ailleurs, les propriétés des défauts ponctuels permettent d'accéder aux propriétés de transport atomique (notamment les coefficients de diffusion), qui gouvernent la microstructure des combustibles aussi bien lors sa fabrication que durant son utilisation en réacteur. Les mesures expérimentales permettent de déterminer toutes ces propriétés. Néanmoins, ces études sont coûteuses et compliquées à réaliser en raison de la radiotoxicité du plutonium. C'est pourquoi les méthodes de modélisation à l'échelle atomique, dont les potentiels interatomiques empiriques et la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT), représentent des alternatives fiables en soutien aux mesures expérimentales pour déterminer les propriétés des combustibles nucléaires [4, 5, 6, 7].

Or, à l'échelle des atomes, le MOX est constitué d'une répartition désordonnée des noyaux d'uranium et de plutonium au sein d'un même sous-réseau cristallin, ce que l'on appelle communément le « désordre chimique cationique ». Par ailleurs, les boîtes de simulation utilisées par les méthodes à l'échelle des atomes contiennent un nombre limité d'atomes, notamment dans le cas des combustibles nucléaires (*i.e.* maximum quelques centaines en DFT et quelques centaines de milliers en potentiels empiriques). Pour prendre en compte rigoureusement le désordre dans des boîtes de simulation de taille finie, il faut explorer les multitudes de distribution d'atomes de U et de Pu possibles, ce qui requiert une grande quantité de calculs. La valeur d'une propriété peut en effet varier en fonction de la configuration considérée. Les propriétés du MOX doivent donc être calculées sur toutes les configurations possibles – ou du moins une grande partie – ce qui est difficile à mettre en œuvre notamment à cause des coûts en temps de calcul.

Concernant les propriétés de transport atomique, quelques études expérimentales ont été menées durant les dernières décennies pour déterminer les coefficients d'autodiffusion dans le MOX. La technique d'échange isotopique gaz-solide [8, 9] a été employée pour étudier l'autodiffusion de l'oxygène. Pour ce qui est de l'autodiffusion de l'uranium et du plutonium, les auteurs ont le plus souvent utilisé la méthode par perte d'énergie alpha [10, 11, 12, 13], mais aussi la spectroscopie de masse à ionisation secondaire (SIMS) récemment [14]. Ces études ont permis de fournir quelques informations sur les mécanismes de transport atomique dans le MOX, ainsi que des coefficients d'autodiffusion de l'oxygène, de l'uranium et du plutonium dans le MOX. Toutefois, des écarts de plusieurs ordres de grandeurs séparent les valeurs des différentes études concernant l'autodiffusion de l'uranium et du plutonium, empêchant d'établir un consensus. De plus, les effets de la composition chimique et de l'écart à la stœchiométrie sont encore méconnus à ce jour.

Cheik Njifon [15] a calculé en DFT l'énergie de formation de plusieurs défauts ponctuels dans le MOX parmi de nombreuses autres propriétés de ce combustible nucléaire. L'auteur a calculé les propriétés des défauts ponctuels pour quelques répartitions différentes des atomes

d'uranium et de plutonium autour de divers défauts ponctuels. Ceci a permis de donner une première idée de l'influence du désordre lié aux premiers voisins autour des défauts sur leur énergie de formation. Cependant, à cause des temps de calculs coûteux de la DFT, Cheik Njifon n'a pu explorer que quelques répartitions possibles autour de ces défauts ponctuels, et cela dans une seule boîte de simulation de MOX (U,Pu)O<sub>2</sub> pour une composition chimique donnée.

Concernant les propriétés thermodynamiques, différentes mesures expérimentales ont été menées pour déterminer les grandeurs d'intérêt des combustibles telles que la dilatation thermique, la conductivité thermique, la température de fusion et la capacité calorifique. Ces études ont permis de fournir des lois et des modèles pour décrire les propriétés des oxydes d'actinides [16, 17, 18]. Cependant, des zones d'ombres persistent encore à ce jour, notamment à haute température (au-delà de 2000 K) dans le cas de la capacité calorifique et de l'enthalpie. Plusieurs auteurs [19, 20, 21, 22, 23] ont observé, à l'aide de mesures laser flash, un pic de capacité calorifique dans le cas de UO<sub>2</sub>, qu'ils ont associé à une transition de phase, appelée transition de Bredig [24] et qui sera détaillée dans le chapitre 2. Mais d'autres auteurs ne l'ont pas observé, empêchant ainsi d'établir un consensus. Ce phénomène n'a pas non plus été identifié lors de mesures sur PuO<sub>2</sub> et le MOX.

Cooper *et al.* [25] ont développé un potentiel interatomique empirique et l'ont utilisé pour calculer de nombreuses propriétés du MOX via la dynamique moléculaire classique [26, 27]. Les auteurs ont déterminé les propriétés thermodynamiques du MOX (capacité calorifique, dilatation thermique, température de fusion) en moyennant les calculs réalisés dans dix boîtes de simulation de 2592 atomes différentes de MOX (U,Pu)O<sub>2</sub> générées en répartissant aléatoirement les U et Pu. Les résultats obtenus sont fidèles aux mesures expérimentales. Cette étude a ainsi permis de proposer une alternative fiable en soutien à la DFT pour calculer les propriétés du MOX.

Takoukam-Takoundjou *et al.* [28] ont calculé les propriétés thermodynamiques du MOX en fonction de toute la gamme de teneur en Pu ainsi que pour plusieurs écarts à la stœchiométrie, et jusqu'à la température de fusion. Pour cela, les auteurs ont utilisé le potentiel empirique de Cooper *et al.* [25] via des simulations de type Monte Carlo, et ont ré-optimisé ce potentiel empirique pour l'étude du MOX sous-stœchiométrique [29]. Les méthodes de Monte Carlo ont permis d'explorer efficacement l'espace des configurations et ainsi de montrer qu'il n'y a pas d'effet significatif du désordre sur les propriétés thermodynamiques. De plus, les calculs de capacité calorifique réalisés sur UO<sub>2</sub>, PuO<sub>2</sub> et le MOX ont montré l'occurrence d'un pic de capacité calorifique au-delà de 2000 K, associée à la transition de Bredig, en accord avec plusieurs études expérimentales pour UO<sub>2</sub>. Toutefois, leurs calculs n'ont pas montré clairement l'effet de la teneur en Pu sur la capacité calorifique du MOX à haute température.

En résumé, les propriétés de transport atomique et thermodynamiques ont été mesurées expérimentalement et ont permis d'aboutir à des lois et des données utilisables par les codes de performances. Cependant, ces mesures n'ont pas été effectuées pour toutes les teneurs en Pu, ni tous les écarts à la stœchiométrie. En outre, une large dispersion des résultats expérimentaux apparaît dans la littérature, qui ne permet pas d'établir de consensus quant

à ces propriétés. C'est pourquoi elles ont été récemment calculées soit en DFT, soient en potentiels interatomiques empiriques, en soutien aux mesures expérimentales. Toutefois, les calculs DFT à eux seuls n'ont pas permis de déterminer de manière exhaustive l'influence du désordre chimique sur les propriétés des défauts ponctuels et de transport atomique dans le MOX à cause de ses temps de calcul trop coûteux qui limitent notamment la taille et le nombre de boîtes de simulation considérées. De plus, les potentiels interatomiques empiriques à eux seuls ne permettent pas de les calculer avec une précision suffisante pour établir un consensus. Cette méthode de calcul permet en effet d'effectuer des simulations à des plus grandes échelles et sur des durées bien plus élevées, mais elle perd en contrepartie une partie de la prédictivité que possède la DFT.

La présente thèse consiste à progresser dans le calcul des propriétés thermodynamiques et des défauts ponctuels dans le MOX en employant à la fois la DFT et les potentiels interatomiques empiriques. Le but de l'approche couplée DFT/potentiels empiriques est de s'émanciper des limites de chacune des deux méthodes utilisées seules. La détermination de l'énergie de formation des défauts ponctuels est la première étape pour étudier le transport atomique et accéder aux coefficients de diffusion d'une espèce chimique dans un matériau. L'approche couplée consiste dans ce cas à explorer dans un premier temps l'énergie de formation des défauts ponctuels dans un grand nombre de configurations du MOX, voire toutes, à l'aide des potentiels empiriques. Puis, dans un second temps, on utilise la DFT sur des configurations ciblées dans le but de vérifier la précision des potentiels empiriques et affiner la valeur de leurs résultats. Pour ce qui est des propriétés thermodynamiques, l'objectif est de calculer, en parallèle à la fois en DFT et en potentiels empiriques, la capacité calorifique de 300 K jusqu'à la température de fusion (aux alentours de 3000 K) et de combiner les résultats des deux méthodes.

Les deux premiers chapitres de ce manuscrit détaillent les méthodes envisagées et utilisées durant cette étude, et à établir l'état de l'art concernant les propriétés du MOX calculées et mesurées.

Le chapitre 3 présente la détermination la distance autour d'un défaut ponctuel à partir de laquelle la répartition des atomes d'uranium et de plutonium – *i.e.* le désordre chimique – n'a plus d'influence significative sur leur énergie de formation. Pour y parvenir, une procédure de génération de boîtes de simulation a été mise au point. Puis, les potentiels empiriques ont été utilisés pour calculer l'énergie de formation de différents défauts ponctuels dans les boîtes de simulation générées, ce qui a représenté plusieurs milliers de calcul.

L'étude détaillée dans le chapitre 4 consiste à déterminer l'intervalle d'énergie dans lequel sont comprises l'énergie de formation des défauts ponctuels dans le MOX. Cet intervalle d'énergie lié au désordre a été évalué en calculant, à l'aide des potentiels interatomiques empiriques, l'énergie de formation des défauts ponctuels dans toutes les configurations d'environnement chimique U/Pu possibles jusqu'aux deuxièmes voisins autour d'un défaut. Cette étude a représenté plusieurs centaines de milliers de calculs. Enfin, l'intervalle d'énergie maximal a été estimé en DFT pour valider les calculs en potentiels empiriques.

Dans le chapitre 5 sont présentés les calculs de la capacité calorifique du MOX réalisés

à l'aide de l'approche couplée DFT/potentiels empiriques. Le but de l'étude détaillée dans ce chapitre est d'établir un consensus quant à l'existence de la transition de Bredig à hautes températures, et à l'influence de la teneur en Pu sur cette propriété à basse température. Après avoir confirmé l'absence d'effet du désordre sur cette propriété, et après avoir estimé les incertitudes de calcul, la capacité calorifique a été déterminée en potentiels empiriques. Une loi analytique a été ajustée sur les données produites. Enfin, la validité de cette loi a été vérifiée par les calculs de structure électronique pour  $\text{UO}_2$  et de  $\text{PuO}_2$ . Pour le cas du MOX, les calculs ont été limités aux basses températures.

Le chapitre 6 présente les résultats des calculs réalisés avec le code de performance GERMINAL en utilisant en donnée d'entrée la loi de capacité calorifique détaillée dans le chapitre 5. Pour cela, la loi de capacité calorifique proposée a été intégrée dans GERMINAL de la plateforme PLEIADES, qui simule le comportement des combustibles RNR-Na. Le but est d'observer l'effet de la loi sur les simulations de quatre essais différents de transitoires de puissance. La capacité calorifique joue en effet un rôle prépondérant sur les résultats de ces essais. Cette étude a aussi pour objectif d'observer l'effet de notre loi en fonction de différentes conditions expérimentales appliquées dans ces essais.

Enfin, le dernier chapitre présente la conclusion et les perspectives qui découlent de ce travail.



# Chapitre 1

## Méthodes de calcul des propriétés des combustibles oxydes mixtes à partir de la simulation atomistique

L'étude des combustibles oxydes mixtes (U,Pu)O<sub>2</sub> requiert le couplage de nombreuses méthodes du fait de leur nature chimique désordonnée (voir Introduction). Les méthodes de simulations atomistiques – DFT et potentiels interatomiques empiriques – sont nécessaires pour décrire les interactions entre les atomes. Dans le cas du MOX, des techniques doivent être prises en compte pour considérer voire modéliser le désordre chimique qui constitue ce combustible. Enfin, il existe plusieurs méthodes pour calculer les propriétés thermodynamiques et des défauts ponctuels dans un matériau. Toutes ces méthodes appliquées durant cette présente thèse sont donc présentées dans ce chapitre, mais une attention particulière est tout d'abord portée sur les formalismes mathématiques et les principes physiques fondamentaux nécessaires pour développer et comprendre ces méthodes.

### 1.1 Physique fondamentale pour l'étude de la matière à l'échelle atomique

#### 1.1.1 Formalismes mathématiques

##### a) L'énergie d'un système de particules : l'Hamiltonien

La mécanique analytique est une branche de la physique classique qui, à l'origine, représente une méthode alternative à la mécanique newtonienne pour résoudre les équations du mouvement d'un système. Elle est construite à partir d'un formalisme mathématique qui lui offre une portée plus générale, et qui lui permet de résoudre des problèmes physiques liés à des systèmes complexes plus astucieusement que par la mécanique newtonienne, car elle

étudie l'évolution des degrés de libertés du système plutôt que l'évolution du mouvement d'un point matériel.

Il existe deux reformulations de la mécanique newtonienne constituant la mécanique analytique : la mécanique lagrangienne et hamiltonienne. C'est cette dernière qui nous intéresse le plus ici. La mécanique hamiltonienne introduit un objet mathématique : un opérateur s'appelant l'Hamiltonien que l'on note  $H$ . Il est défini comme la transformée de Legendre d'un autre opérateur appelé le lagrangien  $L$  :

$$H = \sum_i^N \dot{q}_i p_i - L \quad (1.1)$$

avec  $\dot{q}_i, p_i$  respectivement les coordonnées des vitesses et des quantités de mouvement pour un système à  $N$  degrés de liberté et  $t$  le temps. Comme nous le verrons dans la suite de ce chapitre 1, l'Hamiltonien est notamment employé par la plupart des méthodes utilisées dans cette étude, car il permet d'accéder à l'énergie totale du système. L'opérateur Hamiltonien est en effet l'opérateur de l'observable énergie telle que  $H = T + V$  avec  $T$  l'opérateur pour l'énergie cinétique et  $V$  l'énergie potentielle.

## b) Fonctions de Green

Le formalisme des fonctions de Green est un outil largement utilisé en physique théorique pour calculer les propriétés des matériaux. Par définition, en théorie des distributions, une fonction de Green  $G(\vec{r}, \vec{r}_0, E)$  est la solution d'une équation différentielle linéaire ou d'une équation aux dérivées partielles telle que :

$$\left[ -\frac{1}{2}\nabla^2 + v(\vec{r}) - E \right] G(\vec{r}, \vec{r}_0, E) = -\delta(\vec{r} - \vec{r}_0) \quad (1.2)$$

avec  $\delta(\vec{r} - \vec{r}_0)$  la distribution de Dirac,  $v(\vec{r})$  l'énergie potentielle de l'électron à la position  $\vec{r}$ ,  $E$  son énergie totale,  $\nabla$  l'opérateur nabla, équivalent au gradient d'une fonction scalaire. Les « fonctions » de Green sont des distributions. Une distribution en analyse mathématique est, de manière simplifiée, un objet qui utilise une fonction en donnée d'entrée pour donner un nombre en sortie, un peu comme une fonctionnelle. Physiquement, une fonction de Green à un électron  $G(\vec{r}, \vec{r}_0, E)$  décrit la propagation d'un électron indépendant d'une position  $\vec{r}$  à  $\vec{r}_0$  ayant une énergie  $E$ . Nous verrons dans la suite de ce document comment les méthodes traitant le désordre chimique utilisent les fonctions de Green.



## 1.1.2 Equations et lois de la physique fondamentale

### a) L'équation de Schrödinger

Pour étudier les propriétés d'un matériau à l'échelle atomique, il faut prendre en compte les phénomènes liés à la mécanique quantique qui règne à cette échelle. La dualité onde-corpuscule de l'électron est un des principes fondamentaux de la mécanique quantique. Ainsi, pour décrire la mécanique de cette particule élémentaire, il est nécessaire d'utiliser une grandeur physique que l'on appelle la fonction d'onde  $\psi(\vec{r})$ . C'est cette grandeur  $\psi(\vec{r})$  qui apparaît dans l'équation de Schrödinger, équation fondamentale de la mécanique quantique :

$$H\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}) \quad (1.3)$$

avec  $H$  l'opérateur Hamiltonien décrit précédemment, et  $E$  l'énergie du système. Dans la suite de ce document, nous verrons comment certaines méthodes de simulations résolvent cette équation. La notation de Dirac  $\psi(\vec{r}) = \langle \mathbf{r} | \psi \rangle$  sera parfois utilisée : l'élément  $|\psi\rangle$  est un vecteur décrivant mathématiquement un état quantique. Ainsi, la fonction d'onde  $\psi(\vec{r})$  représente l'état quantique  $|\psi\rangle$  dans la base des positions  $|\mathbf{r}\rangle$ . La quantité  $\langle \psi | A | \psi \rangle$  correspond à la valeur moyenne de la grandeur physique  $A$  d'un système dans l'état  $|\psi\rangle$ . Dans la suite de ce document, nous verrons comment les méthodes de structure électronique se basent sur cette équation.

### b) Notions et lois fondamentales du transport atomique

Toutes les lois décrivant le transport de matière ou d'énergie dérivent de l'équation de conservation d'une variable extensive  $\phi$  :

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} + \nabla \cdot (\phi \vec{v}) = S \quad (1.4)$$

avec  $S$  un terme de production volumique et  $\vec{v}$  la vitesse de diffusion. Quand on pose  $S = 0$  et  $\phi = C_i$  avec  $C_i$  la concentration molaire de l'espèce chimique  $i$  considérée dans le milieu étudié, on obtient une des équations fondamentales du transport atomique dans un matériau binaire en présence de gradients de concentration chimique, *i.e.* la loi de Fick :

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \nabla \cdot \vec{J}_i = S \quad (1.5)$$

avec  $\vec{J}_i = C_i \vec{v}$  le flux molaire de l'espèce chimique  $i$ . Cette loi peut être réécrite sous la forme d'une équation dite de diffusion :

$$\vec{J}_j = -D_{ij} \nabla C_j \quad (1.6)$$

avec  $D_{ij}$  le coefficient de diffusion chimique de l'espèce  $i$  sous l'effet du gradient chimique de concentration de l'espèce  $j$ . Il existe différents types de coefficient de diffusion pour une espèce chimique (coefficient de diffusion chimique, d'autodiffusion, de diffusion intrinsèque)

[30]. Le coefficient de diffusion chimique (ou d'interdiffusion) décrit la diffusion d'une espèce  $i$  en présence d'un gradient de concentration de l'espèce  $j$ , c'est-à-dire la diffusion d'une espèce dans un milieu binaire. L'autodiffusion décrit la diffusion d'une espèce dans un milieu qui ne présente pas de gradient de concentration dans le milieu ; elle est donc possible dans un matériau pur. En simulation atomistique, on peut accéder à ces différents coefficients de diffusion, qui suivent dans la plupart des cas une loi d'Arrhénius :

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (1.7)$$

avec  $E_a$  l'énergie d'activation du mécanisme de migration,  $T$  la température,  $k_B$  la constante de Boltzmann et  $D_0$  le pré-facteur de diffusion qui contient des constantes géométriques, les contributions entropiques et les effets de corrélation. Dans le cas d'un mécanisme élémentaire au sein des oxydes d'actinides, la grandeur  $E_a$  est la somme de l'énergie de formation  $E_f$  du défaut ponctuel associé au mécanisme considéré et de son énergie de migration  $E_m$ . Par conséquent, pour déterminer le coefficient d'une espèce chimique et étudier le transport atomique dans  $(U,Pu)O_2$  par la simulation atomistique, il faut calculer les propriétés des défauts ponctuels.

### c) Les ensembles thermodynamiques de la physique statistique

Au sein des simulations atomistiques, un matériau est modélisé comme une collection de particules (atomes, ions, molécules, etc.). Pour calculer les propriétés thermodynamiques de ce type de système, il faut décrire efficacement leur évolution au cours du temps. Les méthodes numériques se basent sur les principes de la physique statistique. On décrit ces systèmes par leurs variables dynamiques : les quantités de mouvement  $\vec{p}$  et les positions  $\vec{r}$  des particules considérées. Les composantes de ces grandeurs sont les coordonnées de ce qu'on appelle l'espace des phases. Explorer cet espace permet d'accéder aux propriétés thermodynamiques d'un système de particules. Pour y parvenir, on travaille dans des ensembles statistiques que l'on choisit selon les propriétés visées et le système considéré. Dans le cas des systèmes à l'équilibre thermodynamique, quatre ensembles sont couramment utilisés en simulation atomistique : les ensembles microcanique (décrivant un système isolé), canonique (décrivant un système fermé), grand-canonique (décrivant un système ouvert), et l'ensemble isobare-isotherme noté NPT. Ce dernier est celui qui sera utilisé dans le cadre de nos simulations, mais qui est aussi représentatif des conditions expérimentales fixées lors des mesures. Un système placé dans l'ensemble NPT est un système fermé dont la pression, la quantité de matière et la température ne varient pas au cours du temps, fixées respectivement par un barostat et un thermostat. Le potentiel thermodynamique de cet ensemble, *i.e.* la grandeur permettant de définir l'équilibre thermodynamique est l'enthalpie libre de Gibbs :

$$G = F + PV = H - TS \quad (1.8)$$

avec  $F$  l'énergie libre d'Helmholtz,  $P$  la pression,  $V$  le volume,  $T$  la température,  $H$  l'enthalpie et  $S$  l'entropie du système thermodynamique.

## 1.2 Modèles d'interactions interatomiques en simulation numérique

Pour calculer les propriétés des matériaux à l'échelle des atomes, la première étape est de choisir un modèle décrivant les interactions entre les atomes. La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) et les potentiels interatomiques empiriques sont deux modèles couramment utilisés dans la communauté scientifique. La DFT est une méthode de calcul *ab initio*, ou de « structure électronique » ou « premiers principes ». Les potentiels empiriques et la DFT sont tous deux utilisés dans le cadre de simulations à l'échelle des atomes. C'est pourquoi elles seront décrites en détail dans ce document.

### 1.2.1 Généralités

La DFT calcule les forces interatomiques en résolvant de manière auto-cohérente les lois régissant la mécanique quantique. Les potentiels interatomiques empiriques sont des expressions analytiques dépendant de paramètres à ajuster, construites dans le but de décrire le mieux possible la physique et la chimie d'un système. L'énergie totale d'un système de particules provient en effet de différentes manifestations physico-chimiques : la nature des particules (molécules, atomes, ions, éléments chimiques) et des liaisons chimiques (covalentes, ioniques, métalliques, dispersives), qui sont chacune associées mathématiquement à des contributions énergétiques au sein de l'expression analytique du potentiel empirique. Ainsi, il est essentiel de bien comprendre ces différentes manifestations physiques présentes dans un matériau pour construire un potentiel empirique le plus prédictif possible. Un potentiel empirique est donc une somme de contributions énergétiques, chacune dépendant de paramètres que l'on ajuste sur des propriétés mesurées ou calculées par des méthodes *ab initio*. On calcule ensuite les forces entre les atomes en dérivant le potentiel empirique par rapport à la position, ce qui est beaucoup moins coûteux en temps de calcul que la méthode auto-cohérente de résolution d'équations utilisée en DFT.

Un potentiel empirique est ajusté sur un certain type de propriétés (thermodynamiques, structurales, etc.) et pour un matériau en particulier. Une fois optimisé, ce potentiel interatomique peut aussi être utilisé pour décrire d'autres systèmes ou d'autres types de propriétés que celles sur lesquelles il a été ajusté. Dans ce cas précis, on dit alors que le potentiel est « transférable ». Ce n'est pas toujours le cas, c'est pourquoi il est essentiel de s'assurer de la transférabilité d'un potentiel avant de l'utiliser pour simuler d'autres composés que celui pour lequel il a été conçu, ou calculer des propriétés différentes de celles qui ont été utilisées pour l'optimiser. Si le potentiel empirique n'est pas transférable, il devient alors absolument nécessaire de le ré-optimiser, c'est-à-dire de réajuster ses paramètres sur des propriétés adéquates. La DFT standard est une méthode *ab initio* et ne dépend donc pas de paramètres ajustés. Néanmoins, dans les cas des oxydes d'actinides, on utilise une extension de la DFT nommée DFT+ $U$ , dans laquelle on introduit, pour les orbitales fortement corrélées, un paramètre  $U$  à déterminer précisément car il est propre à chaque élément chimique dans un composé. Ainsi, la DFT+ $U$  n'est pas une méthode *ab initio* proprement dite car le paramètre

$U$  se détermine préalablement et n'est pas optimisé dans le cycle auto-cohérent de la DFT.

La puissance de ces deux méthodes repose sur leur caractère prédictif. La DFT est la méthode la plus précise et prédictive car elle ne repose que sur des principes physiques fondamentaux. Cependant, un potentiel empirique calculant une propriété sur laquelle ses paramètres ont été ajustés pourra être plus proche des résultats expérimentaux, pour cette propriété, que la DFT.

Dans les études par simulation à l'échelle atomique, les modélisateurs sont généralement amenés à faire un choix d'une de ces deux méthodes pour calculer les propriétés des matériaux. Dans le projet de thèse en cours, nous nous abstenons de faire ce choix car l'utilisation des deux est indispensable pour prédire les propriétés thermodynamiques et des défauts ponctuels dans les combustibles oxydes mixtes. La DFT, face au besoin d'explorer un grand nombre de configurations de MOX (U,Pu)O<sub>2</sub>, ne permet pas de mener une étude exhaustive à elle seule à cause de temps de calcul prohibitifs. Les potentiels empiriques ne sont pas aptes, à eux seuls, à prédire à la fois avec précision et en toute confiance les propriétés visées, notamment les énergies de formation et de migration des défauts ponctuels qui sont cruciales pour la simulation des combustibles nucléaires sous irradiation.

## 1.2.2 La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) est une méthode de structure électronique qui permet de calculer les propriétés des matériaux en se basant sur les postulats et les premiers principes de la mécanique quantique. Elle a été utilisée pour étudier plusieurs oxydes d'actinides comme UO<sub>2</sub> [31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38], AmO<sub>2</sub> [39, 40], (U,Am)O<sub>2</sub> [41] et (U,Pu)O<sub>2</sub> [15, 42, 43].

### a) Equations et approximations de la DFT

Dans le cas des matériaux à l'échelle atomique, l'Hamiltonien se décompose en une somme d'opérateurs tels que  $H = T_e + T_n + V_{ee} + V_{nn} + V_{ne}$  décrivant les différentes contributions énergétiques du système : les énergies cinétiques  $T_e$  des électrons et  $T_n$  des noyaux, les énergies potentielles coulombiennes des interactions électrons-électrons  $V_{ee}$ , noyaux-noyaux  $V_{nn}$  et électrons-noyaux  $V_{ne}$ . La DFT cherche à résoudre l'équation de Schrödinger (Eq. 1.3, partie 1.1.2) incluant l'Hamiltonien  $H$ . Cette équation est cependant impossible à résoudre pour des systèmes contenant plus de deux particules. Pour y remédier, la DFT se base sur plusieurs théorèmes et approximations visant à simplifier l'équation de Schrödinger.

L'approximation de Born-Oppenheimer, qui consiste à séparer le mouvement des électrons et des noyaux, est appliquée en DFT. Cette hypothèse revient à négliger la vitesse des noyaux qui est beaucoup plus faible que celle des électrons, et amène à ne pas prendre en compte le terme  $T_n$  dans l'Hamiltonien. De plus, le potentiel  $V_{nn}$  devient une constante.

Par ailleurs, la complexité majeure de l'équation de Schrödinger réside aussi dans le grand

nombre de variables du système ( $3N$  pour les trois variables d'espace des  $N$  électrons). Les méthodes d'Hartree-Fock décrivent la fonction d'onde d'un système d'électrons sous la forme d'un déterminant de Slater pour y parvenir. Les fonctions de Green (partie 1.1.1) peuvent aussi être employées mais la résolution numérique est plus complexe et coûteuse en temps de calcul. La DFT simplifie la résolution de l'équation de Schrödinger à partir du théorème de Hohenberg-Kohn [44] qui montre que les propriétés des matériaux peuvent être déterminées en connaissant uniquement la densité de charges électroniques à l'état fondamental  $n_0(\vec{r})$ . On va donc exprimer l'énergie d'un système d'atomes comme une fonctionnelle notée  $E[n(\vec{r})]$ .

De plus, une limite rencontrée en DFT est la détermination de l'énergie cinétique d'un système d'électrons en interaction. En DFT, on applique l'hypothèse du champ moyen pour y remédier, c'est-à-dire que chaque électron baigne dans un potentiel effectif créé par les autres électrons. Mathématiquement, la fonctionnelle d'énergie  $E[n(\vec{r})]$  d'un système devient la somme de l'énergie cinétique  $T_S[n(\vec{r})]$  des électrons sans interaction et d'un potentiel effectif  $V_S[n(\vec{r})]$ . Ce système d'électron sans interaction est décrit par un ensemble de fonctions d'onde à un électron  $\phi_i$ . Ainsi la densité de charges  $n(\vec{r})$  s'écrit :

$$n(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\vec{r})|^2 \quad (1.9)$$

L'Hamiltonien décrivant un matériau à l'échelle atomique en DFT devient donc :

$$H = T_S + V_S = -\frac{\hbar}{2m_e} \nabla^2 + V_S \quad (1.10)$$

avec  $T_S$  l'opérateur associé à l'énergie cinétique des électrons sans interaction et  $V_S$  celui du potentiel effectif.

En appliquant cet Hamiltonien sur chaque fonction d'onde à un électron  $\phi_i$ , on obtient le système d'équations de Kohn-Sham résolu par la DFT :

$$\left[ -\frac{\hbar}{2m_e} \nabla^2 + V_S \right] \phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i \quad (1.11)$$

avec  $\hbar$  la constante de Planck réduite,  $m_e$  la masse de l'électron,  $\varepsilon_i$  l'énergie liée à la fonction d'onde  $\phi_i$ , et  $V_S$  l'opérateur de l'énergie potentielle (représentant le potentiel effectif) qui s'écrit :

$$V_S = U + V_{\text{ext}} + V_{\text{exc}} \quad (1.12)$$

avec  $U$  l'opérateur de l'énergie coulombienne des électrons en interaction,  $V_{\text{ext}}$  celui du potentiel externe et  $V_{\text{exc}}$  celui de l'énergie d'échange-corrélation regroupant les effets à N corps et les interactions quantiques entre les électrons.

L'énergie d'échange-corrélation  $V_{\text{exc}}$  est impossible à déterminer exactement, mais il existe des approximations pour l'évaluer : l'approximation locale de la densité (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA). La première considère un système électronique comme

un gaz uniforme d'électrons tandis que la seconde prend en compte la variation spatiale de la densité. La GGA, via la fonctionnelle de Perdew-Burke-Ernzerhof [45] est employée dans cette présente étude car elle corrige les distances interatomiques sous-estimées par la LDA. Par ailleurs, pour les calculs concernant les propriétés des défauts ponctuels, la fonctionnelle vdW-optPBE [46] est utilisée dans la présente thèse. Cette fonctionnelle permet de prendre en compte les interactions de dispersion de van der Waals en complément de l'approximation GGA. Cependant, ces fonctionnelles ne sont pas suffisantes dans le cas des oxydes d'actinides. Les actinides possèdent des électrons  $5f$  qui sont sujets aux phénomènes de localisation autour des noyaux et de fortes corrélations [47] qui ne sont pas prises en compte par la LDA et pas suffisamment par la GGA. C'est pourquoi il existe des extensions de la DFT pour parvenir à prendre en compte ces phénomènes physiques.

## b) La DFT+ $U$

La DFT+ $U$  est une méthode pour calculer les propriétés d'un matériau tout en prenant en compte les fortes corrélations des électrons. D'autres méthodes alternatives existent, comme la théorie du champ moyen dynamique (DMFT) [48], la méthode de correction de l'auto-interaction (SIC) [49] et les fonctionnelles hybrides [50, 51, 52]. Cependant, la DFT+ $U$  est préférée pour des raisons de temps de calcul et de praticité.

Le principe de la DFT+ $U$  est d'ajouter, pour les électrons corrélés seulement, un terme de Hubbard ( $U$ ) dans l'Hamiltonien de la DFT standard, ce qui revient à ajouter le terme d'interaction énergétique de Hubbard  $E_{\text{Hub}}$  ainsi qu'un terme de double-comptage  $E_{\text{dc}}$  dans l'expression de la fonctionnelle de l'énergie de la DFT standard  $E_{\text{DFT}}$  [53] :

$$E_{\text{DFT}+U} = E_{\text{DFT}} + E_{\text{Hub}} - E_{\text{dc}} \quad (1.13)$$

Le terme  $E_{\text{dc}}$  intervient pour supprimer la contribution inclut dans  $E_{\text{DFT}}$  prenant en compte une partie des effets de corrélation. Le terme additionnel  $E_{\text{Hub}}$  s'écrit :

$$E_{\text{Hub}} = \frac{1}{2} \sum_{m\sigma \neq m'\sigma'} (U_{mm'} - J_{mm'} \delta_{\sigma\sigma'}) n_m^\sigma n_{m'}^{\sigma'} \quad (1.14)$$

avec  $\delta_{\sigma\sigma'}$  le symbole de Kronecker. Les indices  $m$  et  $\sigma$  sont des indices d'orbitale et de spin respectivement. Ainsi,  $n_m^\sigma$  est le nombre d'électron dans l'état de spin  $\sigma$  logé sur une orbitale  $m$ . Le terme  $U$  est la contribution énergétique d'interaction coulombienne et  $J$  l'interaction d'échange. Les paramètres  $U$  et  $J$  sont introduits par l'approche de Liechtenstein [54] utilisée dans cette étude. Notons qu'il existe aussi l'approche de Dudarev [55] dans laquelle on emploie  $U_{\text{eff}} = U - J$ . Pour déterminer  $U$  et  $J$ , il existe des méthodes expérimentales [56] et théoriques [57, 58, 59], ou bien on peut les ajuster sur des données expérimentales. Dans le cas du MOX (U,Pu)O<sub>2</sub>, on utilise  $(U; J) = (4,50; 0,54)$  pour U, obtenus expérimentalement par Kotani *et al.* [56] et  $(U; J) = (4,00; 0,70)$  pour Pu déduits par ajustement en DFT par Jomard *et al.* [60].

Néanmoins, les calculs de la DFT+ $U$  peuvent converger vers des états métastables [31, 60] et donc fournir des résultats erronés. Différentes techniques, comme les méthodes *U-ramping* [61], *quasi-annealing* [62], *controlled symmetry reduction* [63] ont donc été développées pour s'assurer que le calcul converge vers l'état fondamental. Dans le cadre de cette étude, nous appliquons la méthode de contrôle des matrices d'occupation électronique (OMC) [31, 60], implémentée dans VASP et dans d'autres codes DFT tels que ABINIT. Cette méthode consiste à tester au préalable toutes les occupations électroniques possibles des électrons de valence sujets aux fortes corrélations, et de déterminer celle qui donne l'état d'énergie minimum pour le cristal étudié. Les occupations électroniques résultantes sont ensuite utilisées en entrée de chaque calcul. Une autre méthode a récemment été mise au point par Payne *et al.* [64] pour déterminer de manière auto-cohérente les occupations électroniques aboutissant à l'état le plus stable.

### c) Les fonctions d'onde en DFT

Pour résoudre les équations de Kohn-Sham (Eq. 1.11), il faut définir une base adéquate de fonctions d'onde électroniques. En DFT, on utilise une base de fonctions d'ondes planes  $\psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  dépendant du vecteur d'onde  $\mathbf{k}$  de la bande d'énergie  $n$  sur laquelle l'électron est logé :

$$\psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \quad (1.15)$$

avec  $u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  une fonction respectant la périodicité du cristal (théorème de Bloch) et qui peut donc être développée en série de Fourier :

$$u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\mathbf{G}} C_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{G}) \exp(i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}) \quad (1.16)$$

avec  $V$  le volume de la boîte de simulation,  $\mathbf{G}$  un vecteur du réseau réciproque et  $C_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{G})$  les coefficients de Fourier. Les fonctions d'onde de Kohn-Sham s'écrivent finalement :

$$\psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\mathbf{G}} C_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{G}) \exp[i(\mathbf{G} + \mathbf{k}) \cdot \mathbf{r}] \quad (1.17)$$

On ne peut pas prendre en compte une infinité de terme dans la somme, il faut donc effectuer une troncature. On définit en entrée du calcul une énergie de coupure qui va fixer le nombre d'ondes planes considérées du développement (1.17). De même, il faut déterminer le nombre de vecteurs  $\mathbf{k}$  que l'on inclut dans les calculs. Plus on prend en compte de coefficients  $C_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{G})$  et de vecteurs  $\mathbf{k}$ , plus les calculs seront précis, mais plus les temps de calcul seront élevés. Pour fixer la grille de vecteurs  $\mathbf{k}$  et l'énergie de coupure, on réalise au préalable des tests de convergence. Dans notre étude, l'énergie de coupure est fixée à 500 eV et la grille de vecteurs  $\mathbf{k}$  dépend de la taille de boîte (plus la boîte est grande, moins on prend en compte de points  $\mathbf{k}$ ).

Néanmoins, les ondes planes ne suffisent pas pour décrire le comportement des électrons

près du noyau atomique. Pour y remédier, on utilise dans cette étude le formalisme *Projected Augmented Wave* (PAW) [65, 66]. L'idée de la méthode PAW est de définir une sphère (dite PAW) à l'intérieur de laquelle la fonction d'onde oscille rapidement et qui est décrite par la fonction d'onde atomique plutôt que par une onde plane. Au-delà de la sphère PAW, on conserve une forme d'onde plane.

### 1.2.3 Les Potentiels Interatomiques Empiriques

Les potentiels interatomiques empiriques permettent de mener des simulations avec des boîtes plus grandes et des calculs dynamiques sur des temps plus longs qu'en DFT. Cette méthode est en effet beaucoup moins coûteuse en temps de calcul que la DFT. En contrepartie, les résultats qu'ils fournissent perdent une partie du caractère prédictif de la DFT.

On rappelle qu'un potentiel interatomique empirique est une expression mathématique décrivant les interactions entre les atomes et dépendant de paramètres que l'on ajuste. L'ajustement s'effectue généralement sur des propriétés mesurées expérimentalement ou sur des résultats obtenus par le calcul *ab initio*.

Dans un cristal, les particules (ions, atomes) interagissent toutes les unes avec les autres. Prendre en compte toutes ces interactions de manière exhaustive est très compliqué du point de vue mathématique, il est donc nécessaire de faire des approximations. Pour cela, il existe différents types de potentiels interatomiques. Les plus simples sont les potentiels de paire qui déterminent l'énergie totale d'un système de particules en sommant les interactions entre particules prises deux à deux. Mais il existe aussi les potentiels à N corps qui somment, a minima, les interactions entre trois particules.

#### a) Les potentiels de paire

##### Le potentiel de Coulomb

Les oxydes d'actinides sont des solides ioniques qui présentent des transferts de charge importants. Pour les modéliser, on utilise le potentiel de Coulomb qui représente l'énergie électrostatique entre deux corps de charge  $q_i$  et  $q_j$  séparés d'une distance  $r_{ij}$  :

$$E_{\text{Coulomb}} = \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (1.18)$$

avec  $\epsilon_0$  la permittivité du vide. Dans ce potentiel, les charges peuvent être décrites de différentes façons listées ci-dessous :

- Le modèle « ion rigide » qui définit les particules comme des charges ponctuelles et constantes au cours du calcul
- Le modèle « charge variable » [67] qui permet de prendre en compte les changements de valence des particules en fonction du temps



- Le modèle « *core-shell* » [68] qui prend en compte la polarisabilité des ions en présence d'un champ électrique entre une coquille chargée de masse nulle (le *shell*, contenant les électrons de valence) et une masse ponctuelle (le *core* contenant le noyau et les électrons de cœur).

### Les potentiels de Born-Mayer, Buckingham et Born-Mayer-Huggins

Le potentiel de Buckingham [69] est une contribution énergétique modélisant la répulsion entre les atomes à courte portée. C'est celui qui sera utilisée dans cette présente étude. Il s'exprime comme la somme du potentiel de Born-Mayer [70]  $A \exp(-r/B)$  et d'un terme dispersif  $-C/r^6$  :

$$E_B = A \exp\left(-\frac{r}{B}\right) - \frac{C}{r^6} \quad (1.19)$$

avec  $A$ ,  $B$  et  $C$  des paramètres à ajuster. Par ailleurs, le potentiel de Born-Mayer-Huggins (BMH) est la somme du potentiel de type Born-Mayer  $A \exp[-(r - \sigma)/B]$  et du potentiel coulombien. Le potentiel BMH se dérive en deux modèles : le modèle PIM (*Partial Ionic Model*) qui prend en compte à la fois les caractères ionique et covalent entre les atomes, et le modèle FIM (*Fully Ionic Model*) qui ne considère que les liaisons ioniques. D'autres extensions du potentiel de Buckingham existent comme le potentiel de Buckingham *4-range* qui permet de corriger certaines forces attractives non physiques présentes avec le modèle de Buckingham. Dans ce cas, la forme de l'expression analytique du potentiel varie en fonction de la distance entre les deux atomes considérés.

### Le potentiel de Morse

Le potentiel de Morse [71] est pertinent pour modéliser le comportement vibrationnel d'une liaison au sein d'une molécule diatomique. Il est utilisé pour décrire les interactions à courte portée car il prend en compte le caractère covalent des liaisons entre les atomes d'oxygène et les actinides U et Pu. Le potentiel de Morse s'écrit ainsi :

$$E_M = D_{\alpha\beta} \left[ e^{-2\gamma_{\alpha\beta}(r_{ij}-r_0)} - 2e^{-\gamma_{\alpha\beta}(r_{ij}-r_0)} \right] \quad (1.20)$$

avec  $D_{\alpha\beta}$  et  $\gamma_{\alpha\beta}$  respectivement la profondeur et la largeur du puits de potentiel,  $r_0$  la longueur de la liaison à l'équilibre et  $r_{ij}$  la distance entre les atomes  $i$  et  $j$ . Les indices  $\alpha$  et  $\beta$  sont associés aux espèces chimiques. Le potentiel de Morse consiste à considérer un ressort de raideur  $k$  pour modéliser la vibration de la liaison entre les atomes que l'on peut exprimer ainsi :

$$k = \frac{\gamma_{\alpha\beta}^2}{2D_{\alpha\beta}} \quad (1.21)$$

### b) Les potentiels à N corps

La prise en compte des effets à N corps permet de fournir une modélisation plus réaliste de la physique et de la chimie de la matière à l'échelle des atomes, mais elle implique des

temps de calcul plus longs. Pour les oxydes d'actinides, plusieurs potentiels dits « à N corps » ont été développés pour prendre en compte ces contributions.

### Le potentiel COMB

Le potentiel COMB (de l'anglais *Charge-Optimized Many-Body potential*) est un modèle à charge variable permettant l'étude des oxydes d'uranium qui s'écrit sous la forme [72, 73, 74] :

$$E_{\text{tot}}(q, r) = \sum_i \left[ E_i^{\text{ion}}(q_i) + E_i^{\text{champ}}(q_i) \right] + E_{\text{Coul}}(q, r) + E_{\text{cp}}(q, r) \quad (1.22)$$

avec  $E_i^{\text{ion}}(q_i)$  l'énergie d'ionisation de l'atome  $i$ ,  $E_i^{\text{champ}}(q_i)$  l'énergie du champ électrique entre l'atome  $i$  et l'atome considéré,  $E_{\text{Coul}}(q, r)$  le potentiel coulombien et  $E_{\text{cp}}(q, r)$  la contribution des interactions à courte portée qui contiennent la prise en compte des effets à N corps. À ce jour, le potentiel COMB n'a pas été optimisé pour l'étude du MOX (les interactions avec le Pu ne sont pas prises en compte), et, de plus, les temps de calculs sont élevés à cause du calcul des champs électriques entre les atomes.

### Le potentiel SMTB-Q

Le potentiel SMTB-Q – de l'anglais *Second Moment Tight-Binding variable-charge (Q)* – est un potentiel de type *tight-binding* (liaisons fortes) à charge variable. Il a été optimisé pour l'étude des isolants oxydes et a été utilisé dans le cas d'UO<sub>2</sub> [75, 76]. Le potentiel SMTB-Q décrit l'énergie totale des isolants oxydes comme la somme de quatre termes :

$$E_{\text{tot}} = E_{\text{ion}} + E_{\text{Coul}} + E_{\text{rep}} + E_{\text{cov}} \quad (1.23)$$

$E_{\text{ion}}$  est l'énergie d'ionisation qui s'exprime comme en développement en série des charges ioniques au second ordre :

$$E_{\text{tot}} = \sum_A E_A^0 + \chi_A^0 Q_A + \frac{1}{2} J_{AA}^0 Q_A^2 \quad (1.24)$$

avec  $\chi_A^0$  et  $J_{AA}^0$  respectivement l'électronégativité et la rigidité de l'ion  $A$ . Dans le modèle SMTB-Q, les électrons sont pris en compte en définissant la densité de charge  $\rho_A(r)$  de l'ion  $A$  sous la forme de la densité de probabilité d'une orbitale de Slater. Ainsi, l'énergie coulombienne s'exprime en prenant en compte l'intégrale de recouvrement  $J_{AB}$  des orbitales de Slater entre deux ions  $A$  et  $B$  :

$$E_{\text{Coul}} = \sum_A \sum_{B < A} Q_A Q_B J_{AB} \quad (1.25)$$

Cependant,  $E_{\text{Coul}}$  est de la même forme que l'équation (1.18) au-delà d'un rayon de coupure  $R_{AB} \simeq 5\text{Å}$ . Enfin,  $E_{\text{cov}}$  représente l'hybridation entre les orbitales des ions oxygène et métallique, et  $E_{\text{rep}}$  contient des contribution de type Buckingham pour décrire les interactions

à courte portée.

### Le potentiel EAM

L' *Embedded Atom Method* (EAM), développé initialement pour la modélisation des métaux [77], représente un intérêt majeur depuis que Cooper *et al.* [25] l'ont employé en plus des potentiels de paires afin de développer un potentiel empirique pour l'étude de nombreux oxydes d'actinides. Le potentiel EAM est de la forme :

$$E_{\text{EAM}} = F_{\alpha} \left( \sum_{i \neq j} \rho_{\beta}(r_{ij}) \right) \quad (1.26)$$

avec  $\rho_{\beta}$  la contribution de la densité de charge de l'atome  $j$  de type  $\beta$  sur l'atome  $i$  et  $F_{\alpha}$  une fonction non-linéaire qui détermine l'énergie appliquée sur l'atome de type  $\alpha$  due à la densité électronique des atomes environnants. La non-linéarité de  $F_{\alpha}$  est la traduction mathématique des effets à N corps.

### c) Le potentiel de Cooper-Rushton-Grimes

Dans la littérature, on trouve un grand nombre de potentiels optimisés pour le dioxyde d'uranium. C'est à partir de ces potentiels que des auteurs en ont développés de nouveaux pour l'étude du MOX (U,Pu)O<sub>2</sub>. À ce jour, plusieurs potentiels permettent d'étudier le MOX dont les potentiels de Yamada [78], Arima [79], Potashnikov [80, 81], Tiwary [82], Basak [83] et CRG (Cooper-Rushton-Grimes) [25]. Tous ces potentiels se basent sur le modèle d'ions rigides, mais seul le potentiel CRG inclut des contributions à N corps. L'étude de comparaison de Balboa *et al.* [84] a montré que les potentiels CRG et de Potashnikov sont ceux qui décrivent le mieux les propriétés du MOX (U,Pu)O<sub>2</sub>. Dans le cadre de cette présente étude, nous avons préféré le potentiel CRG à Potashnikov du fait de la prise en compte des effets à N corps.

Le potentiel CRG proposé par Cooper *et al.* [25] s'écrit :

$$E_i = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \phi_{\alpha\beta}(r_{ij}) - G_{\alpha} \sqrt{\sum_{i \neq j} \rho_{\beta}(r_{ij})} \quad (1.27)$$

Ce potentiel distingue deux contributions énergétiques : le premier terme de l'équation (1.27) regroupent les interactions de paires *i.e.* la somme des potentiels de Coulomb (Eq. 1.18), Buckingham (Eq. 1.19) et Morse (Eq. 1.20). Le potentiel de Morse ne prend en compte que les interactions cation-cation (U<sup>4+</sup> et Pu<sup>4+</sup>) tandis que les autres potentiels de paires considèrent aussi les interactions anion-anion (O<sup>2-</sup>) et cation-anion. Afin de réduire les temps de calcul, on impose une limite aux interactions à courte portée, en définissant arbitrairement un rayon de coupure  $r_c$  (ou communément *cut-off*). Dans le cas du potentiel CRG, Cooper *et al.* l'ont fixé tel que  $r_c = 11 \text{ \AA}$ . Les paramètres du potentiel de Coulomb sont les charges  $q_{\alpha}$

de chaque espèce chimique  $\alpha$ . Les auteurs les ont définies par  $q_\alpha = Z_\alpha^{\text{eff}}|e|$  avec  $Z_\alpha^{\text{eff}} = 2,2208$  pour les cations  $\text{U}^{4+}$  et  $\text{Pu}^{4+}$ , et  $Z_\alpha^{\text{eff}} = -1,1104$  pour les anions  $\text{O}^{2-}$ . Ces valeurs ont été fixées à partir de l'étude de Yakub *et al.* et n'ont pas été incluses dans la procédure d'optimisation.

La second terme de l'équation (1.27) est la composante regroupant les interactions à N corps qui est de type EAM (Eq. 1.26). Dans le cas du potentiel CRG, les densités électroniques des espèces  $\beta$  autour d'un espèce  $\alpha$  sont prises en compte par la fonction  $\sigma_\beta(r_{ij})$  telle que :

$$\sigma_\beta(r_{ij}) = \frac{n_\beta}{r_{ij}^8} \quad (1.28)$$

Ainsi, ce second terme regroupe une somme d'interaction de paire, et les effets à N corps sont pris en compte en appliquant la fonction racine carrée sur cette somme. Notons que ce second terme représenteraient des interactions de paires si une fonction linéaire était choisie à la place de la racine carrée. Le potentiel EAM dans le cas du potentiel CRG s'applique pour des atomes séparés d'une distance comprises entre un rayon de coupure minimum  $r_{\text{min}} = 1,5 \text{ \AA}$  et maximum  $r_c = 11 \text{ \AA}$ . Les valeurs des paramètres sont exposées dans l'étude de Cooper *et al.* [25]. Différentes extensions de ce potentiel ont été développées dans la littérature pour prendre en compte les interactions avec les gaz de fission [85] et pour étudier le MOX sous-stœchiométrique [29].

### 1.3 Méthodes permettant d'étudier les matériaux désordonnés par la simulation atomistique

Pour calculer les propriétés thermodynamiques et des défauts ponctuels du MOX (U,Pu)O<sub>2</sub>, il faut utiliser la DFT et les potentiels interatomiques empiriques sur des configurations représentatives du désordre chimique, qui est caractérisé, dans le MOX, par une répartition aléatoire des atomes de U et de Pu au sein d'un même sous-réseau cristallin. Ainsi, pour une composition et une taille données, il existe une multitude de boîtes de simulation possibles de MOX. Cependant, ces dernières ne sont pas toutes représentatives du MOX du fait de leur taille limitée : moins il y a d'atomes dans une boîte de simulation, plus il sera difficile d'obtenir une répartition U/Pu désordonnée en distribuant aléatoirement les atomes de U et de Pu dans le sous-réseau. Il est donc compliqué de construire une boîte de simulation qui soit à la fois désordonnée et de petite taille. Ainsi, il faut trouver et utiliser une méthode spécifique pour prendre en compte l'existence du désordre chimique dans nos calculs. Dans cette étude, trois méthodes sont présentées : la *Coherent Potential Approximation* (CPA) [86, 87], la *Cluster Expansion* (CE) [88, 89, 90, 91] et la *Special Quasirandom Structure* (SQS) [92, 93]. Cette dernière permet de construire une boîte désordonnée en se basant sur un critère mathématique et en explorant l'espace des configurations, tandis que les deux premières permettent de calculer les propriétés énergétiques des matériaux en prenant en compte le désordre sans explorer l'espace des configurations.

### 1.3.1 Coherent Potential Approximation

La *Coherent Potential Approximation* (CPA) [86, 87] est une méthode permettant le calcul de la densité électronique  $\rho(\omega)$ , en fonction de la fréquence  $\omega$  associée aux états électroniques d'énergie  $E$  tels que  $E = \hbar\omega$ , dans les alliages binaires  $A_xB_{1-x}$ . En connaissant  $\rho(\omega)$ , on peut déduire d'autres propriétés physico-chimiques des matériaux. Pour cela, la CPA se base sur le concept du milieu effectif, ou du champ moyen : chaque espèce atomique interagit avec un même potentiel effectif  $V$ . L'Hamiltonien effectif d'un alliage binaire décrit par la CPA à partir de ce potentiel effectif  $V$  s'écrit :

$$H_e = \sum_k [\varepsilon(k) + V] a_k^\dagger a_k \quad (1.29)$$

avec  $\varepsilon(k)$  l'énergie cinétique des électrons dans l'état  $\vec{k}$  ( $k$  est la norme de l'état  $\vec{k}$ ). Les objets  $a_k^\dagger$  et  $a_k$  sont des opérateurs d'échelle dits de création (qui crée une particule dans l'état  $\vec{k}$  quand on l'applique sur une fonction d'onde) et d'annihilation (qui annihile une particule dans l'état  $\vec{k}$  quand on l'applique) respectivement.

LA CPA utilise le formalisme des fonctions de Green (partie 1.1.1). C'est à partir de l'Hamiltonien  $H_e$  (Eq. 1.29) qu'on peut tirer la fonction de Green du milieu effectif  $G_e(\omega)$  (associée au potentiel effectif  $V$ ) qui permet de déterminer la densité d'états électroniques du milieu effectif. Par ailleurs, les espèces chimiques A et B de l'alliage  $A_xB_{1-x}$  sont considérées comme des impuretés associées respectivement aux potentiels  $V_A$  et  $V_B$  (déterminé) interagissant avec le champ moyen  $V$ . Les fonctions de Green  $G_e^{A/B}$  associées aux impuretés sont exprimées en fonction de  $G_e$ ,  $V_A$  et  $V_B$  et respectent la condition :

$$G_e = xG_e^A + (1-x)G_e^B \quad (1.30)$$

La CPA consiste à résoudre l'équation ci-dessous, obtenue à partir de l'équation (1.30) :

$$x \frac{(V_A - V)G_e^A}{1 - (V_A - V)G_e^A} + (1-x) \frac{(V_B - V)G_e^B}{1 - (V_B - V)G_e^B} = 0 \quad (1.31)$$

La CPA a connu plusieurs succès pour calculer les propriétés des matériaux, mais échoue dans les cas où l'on observe de fortes relaxations des positions atomiques, comme c'est le cas dans notre étude sur les défauts ponctuels dans les oxydes d'actinides.

### 1.3.2 Cluster Expansion

La méthode *Cluster Expansion* (CE) [88, 89, 90, 91] est basée sur le modèle d'Ising, introduit en physique statistique pour étudier le ferromagnétisme des matériaux. Un des cas les plus simples de ce modèle consiste à considérer un réseau à deux dimensions de moments magnétiques  $\sigma_i$ . Chaque  $\sigma_i$  peut être égal aux valeurs  $\sigma_i = 1$  ou  $\sigma_i = -1$  associées

respectivement aux états *up* et *down*. L'Hamiltonien d'un tel système en présence d'un champ magnétique  $h$  s'écrit :

$$H = - \sum_{i,j} J_{ij} \sigma_i \sigma_j - h \sum_i \sigma_i \quad (1.32)$$

avec  $J_{ij}$  l'interaction d'échange entre les moments magnétiques  $i$  et  $j$ . La méthode CE consiste à appliquer ce modèle en remplaçant le moment magnétique par une grandeur appelée la fonction de corrélation.

### a) Les fonctions de corrélation

La fonction de corrélation  $\rho_\alpha(\sigma)$  est une grandeur propre à un amas (*cluster*) de classe  $\alpha$  dans une boîte de simulation  $\sigma$ . Un amas de classe  $\alpha$  est un groupe d'atomes contenant un nombre  $N$  d'atomes et qui possède une géométrie spécifique (Figure 1.1). La fonction de corrélation d'un amas de classe  $\alpha$  dans une configuration  $\sigma$  s'exprime ainsi :

$$\rho_\alpha(\sigma) = \frac{1}{N_\sigma m_\alpha} \sum_{f \in \alpha} \prod_{i \in f} s_i \quad (1.33)$$

avec  $s_i$  une variable attribuée par l'utilisateur en fonction de l'espèce chimique  $i$ . On peut choisir n'importe quelle base, on assigne par exemple, dans le cas du MOX,  $s_U = +1$  et  $s_{Pu} = 0$ . De plus,  $N_\sigma$  est le nombre d'atomes dans la supercellule, et  $m_\alpha$  est la multiplicité de l'amas de classe  $\alpha$  qui prend en compte les symétries du réseau cristallin et définit le nombre de amas de classe  $\alpha$  équivalents sur chaque site atomique. L'indice  $f$  représente chaque amas de classe  $\alpha$  présent dans la configuration  $\sigma$ , et l'indice  $i$  représente tous les atomes contenus dans un amas  $f$ . Nous allons voir à présent comment la méthode CE utilise les fonctions de corrélation.

### b) Principe de la Cluster Expansion

L'idée de la méthode CE est d'établir une expression analytique  $E_{CE}(\sigma)$  permettant de calculer l'énergie totale de n'importe quelle configuration  $\sigma$  d'un alliage binaire  $A_x B_{1-x}$  et pour toutes les compositions chimiques  $x$ . Cette expression analytique, inspiré de l'équation (1.32), est de la forme suivante :

$$E_{CE}(\sigma) = J_0 + \sum_i J_i s_i + \sum_{i,j} J_{ij} s_i s_j + \sum_{i,j,k} J_{ijk} s_i s_j s_k + \dots \quad (1.34)$$

Cette expression propose l'idée que l'énergie totale d'une configuration est égal à la somme de contributions énergétiques  $J$  appelées coefficients d'interaction d'échange. Les coefficients  $J$  diffèrent uniquement en fonction du nombre d'atomes contenus dans les amas  $\alpha$  et ne dépendent pas de la configuration  $\sigma$ . En d'autres termes, on dit que l'énergie  $E_{CE}$  est un développement en série sur les amas de classe  $\alpha$ . La première somme de l'équation (1.34)

s'applique sur chaque atome, la deuxième sur les paires (amas contenant deux atomes), la troisième sur les triplets (*clusters* contenant trois atomes), etc. Sanchez *et al.* [90] ont montré que cette expression est exacte si tous les termes possibles sont pris en compte, cependant, face à la complexité d'une telle tâche, on effectue une troncature s'arrêtant le plus souvent au triplets ou quadruplets. De plus, on applique un rayon de coupure  $r_N$  définissant la distance maximale  $d_{\max}$  entre deux atomes d'un amas contenant  $N$  atomes, afin de ne prendre en compte dans chaque terme uniquement les amas qui respectent  $d_{\max} < r_N$ . On peut réécrire l'équation (1.34) en introduisant  $\rho_\alpha(\sigma)$  :

$$E_{CE}(\sigma) = N_\sigma \sum_{\alpha \in A} m_\alpha J_\alpha \rho_\alpha(\sigma) \quad (1.35)$$

avec  $A$  l'ensemble des amas pris en compte après la troncature. La somme s'applique sur tous les amas inclus dans  $A$  appartenant à la classe  $\alpha$ . Le point crucial de la méthode CE est la détermination la plus fiable possible des coefficients  $J_\alpha$ . Il existe différentes méthodes pour y parvenir : à l'aide de la CPA (paragraphe 1.3.1) en effectuant une théorie des perturbations, ou en les ajustant sur des données empiriques ou sur des calculs de structure électronique. La méthode de référence employée par les codes permettant les calculs CE (ATAT [94] et UNCLE [95]) est la méthode d'inversion directe de Connolly-Williams [96] qui consiste à ajuster les coefficients  $J_\alpha$  sur une base de données d'amas  $\alpha$  dont l'énergie est calculée en DFT. Une fois les coefficients  $J_\alpha$  déterminés, on peut calculer analytiquement l'énergie de n'importe quelle configuration, ce qui permet de s'affranchir des temps de calcul très coûteux avec lesquels s'entachent les méthodes numériques de simulations atomistiques.

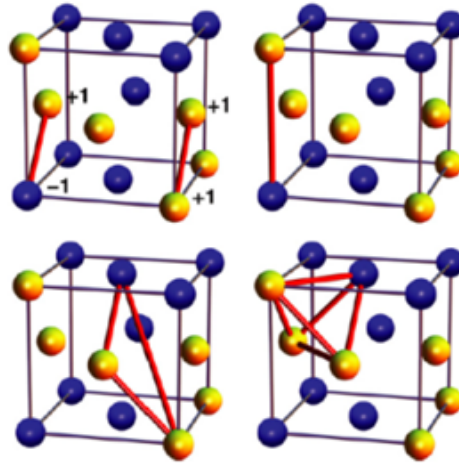


FIGURE 1.1 – Schéma de quatre exemples d'amas de classe  $\alpha$  différentes : en haut à gauche, le cluster de paires d'atomes premiers voisins ; en haut à droite, le cluster de paires d'atomes seconds voisins ; en bas à gauche, un exemple de triplets, et en bas à droite un exemple de quadruplet. Extrait de la référence [97].

### 1.3.3 Special Quasirandom Structure

La méthode *Special Quasirandom Structure* (SQS) [92, 93] est retenue dans le cadre de cette étude pour prendre en compte le désordre chimique du MOX. Parmi les différentes méthodes étudiées, c'est la seule qui nous permet de construire une boîte de simulation désordonnée, *i.e.* représentant le plus précisément possibles les propriétés d'une solution solide. Des structures générées par von Pezold *et al.* [98] à l'aide de la méthode SQS ont déjà été utilisées pour les oxydes d'actinides en DFT par Cheik Njifon *et al.* [42] et Talla Noutack *et al.* [41]. Cette méthode se base sur le formalisme de la méthode *Cluster Expansion* et donc des fonctions de corrélation, explicitée dans le paragraphe précédent. Cependant, la SQS introduit la fonction de corrélation d'un amas de classe  $\alpha$  dans la boîte dite « idéalement désordonnée »  $\sigma^{\text{rnd}}$  d'après la relation analytique ci-dessous [92] :

$$\rho_{\alpha}(\sigma^{\text{rnd}}) = \left(\frac{1}{2} - x\right)^N \quad (1.36)$$

avec  $N$  le nombre d'atomes dans l'amas de classe  $\alpha$  considéré et  $x$  la composition chimique du matériau binaire, dans notre cas la teneur en Pu. Cette expression analytique dépend de la base de variable d'assignation  $s_i$  choisie au préalable (Eq. 1.33). L'équation ci-dessus s'applique quand on choisit, dans le cas de (U,Pu)O<sub>2</sub>, la base  $(s_U, s_{\text{Pu}}) = (1, 0)$ . À partir de  $\rho_{\alpha}(\sigma)$  et  $\rho_{\alpha}(\sigma^{\text{rnd}})$ , on définit  $\Delta\rho_{\alpha}$  tel que :

$$\Delta\rho_{\alpha} = \rho_{\alpha}(\sigma) - \rho_{\alpha}(\sigma^{\text{rnd}}) \quad (1.37)$$

Le principe de la méthode SQS est de trouver une boîte d'atomes  $\sigma$  qui possède les fonctions de corrélation qui ressemblent le plus à celle de  $\sigma^{\text{rnd}}$ , *i.e.* qui minimisent  $|\Delta\rho_{\alpha}|$ . Pour cela, on calcule une grandeur  $F$  pour un grand nombre de boîte d'atomes, et fournit en sortie la boîte qui minimise  $F$  :

$$F = \sum_{\alpha \in A} |\Delta\rho_{\alpha}(\sigma)| \quad (1.38)$$

avec  $A$  l'ensemble des amas considérés. La somme s'applique sur tous les amas inclus dans  $A$  appartenant à la classe  $\alpha$ . Pour définir l'ensemble  $A$ , notons que moins l'on intègre d'amas dans  $A$ , moins la statistique sera grande et moins la méthode SQS aura de précision concernant la représentation du désordre dans la boîte fournie en sortie. Plus on considère d'amas  $\alpha$  dans  $A$  et plus il sera difficile de faire approcher de zéro tous les  $\Delta\rho_{\alpha}(\sigma)$  à la fois, ce qui peut complexifier la minimisation de  $F$ .

Dans la suite de cette étude, nous appellerons « boîte SQS » toute configuration désordonnée obtenue à l'aide de la méthode SQS. L'obtention d'une boîte SQS est un avantage fondamental pour notre étude, car elle nous permet de calculer les propriétés, avec et sans défauts ponctuels, d'un matériau désordonné en étant confiant que la boîte de simulation utilisée, bien que petite, soit représentative d'une solution désordonnée à l'échelle atomique. Les boîtes SQS vont être notamment utilisées pour calculer l'énergie de formation des défauts



ponctuels dans le cadre de cette étude.

## 1.4 Méthodes de calcul des propriétés de transport atomique et des défauts ponctuels

Les propriétés de transport atomique dans les combustibles nucléaires sont des données cruciales car elles impactent le comportement thermomécanique du combustible en réacteur, mais aussi sa microstructure dès sa fabrication [99]. Il est donc d'un intérêt majeur de les déterminer avec précision pour optimiser leur fabrication et prédire avec fiabilité le comportement du combustible sous irradiation ou en conditions de stockage. Dans le domaine de la simulation des combustibles, ces données sont nécessaires pour alimenter les codes de performance du CEA [1, 2] qui simulent le comportement des éléments combustibles en réacteur.

Le transport atomique est dû à l'irradiation, aux fortes températures, et aux gradients de concentration, de contraintes, de température et de potentiel chimique. L'irradiation produit les défauts qui sont les acteurs des mécanismes de diffusion. La température agit sur la « vitesse » de diffusion : plus la température est élevée, plus il est probable d'observer un atome diffuser. Les gradients de concentration, de température, de contraintes et de potentiels chimiques fournissent la force motrice à la diffusion, *i.e.* la raison pour laquelle la diffusion se produit dans certaines directions préférentielles.

Ces différentes contributions sont caractérisées par les coefficients de diffusion. Dans le cadre de la présente thèse, on s'intéresse initialement à déterminer précisément, à l'aide de la simulation atomistique, les coefficients d'autodiffusion de l'uranium, du plutonium, de l'oxygène dans le MOX. Différentes méthodes existent pour y parvenir, mais pour connaître les mécanismes de diffusion les plus favorables dans  $(U,Pu)O_2$ , il faut calculer les propriétés des défauts ponctuels.

### 1.4.1 Méthodes de détermination du coefficient d'autodiffusion d'une espèce chimique

Différentes méthodes existent pour calculer le coefficient d'autodiffusion  $D^*$  (Eq. 1.7) d'une espèce chimique. On compte tout d'abord plusieurs méthodes de type dont le Monte Carlo cinétique (KMC) [100]. Le KMC peut étudier la diffusion d'atomes mais aussi d'objets aux échelles supérieures.

De plus, on peut calculer  $D^*$  à partir de méthodes analytiques dites de champ moyen dont le modèle à cinq fréquences [101], la méthode du champ auto-cohérent (SCMF) [100, 102] et la méthode des fonctions de Green [103]. L'avantage des méthodes analytiques de champ moyen est leur capacité à acquérir suffisamment de données statistiques pour déterminer les coefficients d'autodiffusion en un temps de simulation bien plus que faible que par les

méthodes numériques. Toutefois, avec ces méthodes de champ moyen, il devient difficile d'établir les équations analytiques dans le cas des mécanismes de diffusion complexes.

En dynamique moléculaire, un coefficient d'autodiffusion peut être évalué sur un temps de simulation  $\tau$  :

- à partir du parcours quadratique moyen  $\langle R^2 \rangle$  de tous les atomes d'une espèce donnée dans la boîte de simulation (valable aussi en KMC) :

$$D^* = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6t} \langle |\vec{r}(t) - \vec{r}(0)|^2 \rangle = \frac{\langle R^2 \rangle}{6\tau} \quad (1.39)$$

- à partir de l'autocorrélation des vitesses  $\vec{v}$  :

$$D^* = \frac{1}{3} \int_0^\tau dt \langle \vec{v}(0) \cdot \vec{v}(t) \rangle \quad (1.40)$$

Après avoir calculé  $D^*$  en fonction de la température, on peut en déduire le pré-facteur  $D_0$  et l'énergie d'activation  $E_a$  en ajustant les données sur une loi d'Arrhénius (Eq. 1.7). Néanmoins, cette procédure ne permet d'avoir accès que difficilement aux mécanismes de diffusion dans le MOX (U,Pu)O<sub>2</sub>. Avec les oxydes d'actinides, les barrières d'énergie des mécanismes de diffusion sont en effet trop élevées et les temps de simulation que l'on peut atteindre sont trop courts pour constater des déplacements des U et Pu hors de leur position d'équilibre. On peut remédier à cela à l'aide de la dynamique accélérée [104] qui est une méthode qui introduit une température fictive pour accélérer artificiellement l'écoulement du temps au sein du système afin d'aider les atomes à dépasser les barrières d'énergie durant la simulation. Une autre méthode est de s'intéresser aux propriétés des défauts ponctuels, en calculant leur énergie de formation et leur énergie de migration par des calculs *ab initio* et/ou en potentiels empiriques à partir desquelles on peut déterminer le coefficient de diffusion (Eq. 1.7) comme expliqué dans la sous-partie suivante.

### 1.4.2 Méthodes de détermination des propriétés des défauts ponctuels

On peut distinguer les défauts ponctuels en deux catégories : les défauts non stœchiométriques, qui modifient la stœchiométrie d'un matériau quand ils sont créés, et ceux qui ne la modifient pas : les défauts stœchiométriques. Les lacunes  $V_i$  et les interstitiels  $I_i$  d'une espèce chimique  $i$  sont les défauts ponctuels non-stœchiométriques les plus simples. Les paires de Frenkel, constituées d'une lacune et d'un interstitiel d'une même espèce chimique, ainsi que les défauts de Schottky liés, regroupant une lacune anionique et de deux lacunes cationiques, sont des défauts stœchiométriques très étudiés dans les oxydes d'actinides. Il existe trois types de défauts de Schottky (noté BSD pour *Bound Schottky Defect* en anglais) en fonction de la distance qui sépare les deux lacunes d'oxygène (voir Fig. 1.2) : le BSD1 quand celles-ci sont premiers voisins, le BSD2 quand elles sont seconds voisins et BSD3 quand elles sont troisièmes voisins. Que ce soit en DFT ou en potentiels empiriques, les propriétés des défauts ponctuels peuvent être déterminées. Ces propriétés sont leurs énergies de formation et de

migration qui permettent d'accéder à l'énergie d'activation du mécanisme de diffusion et en partie au coefficient de diffusion (Eq. 1.7). Ces données sont cruciales pour améliorer la fiabilité des codes simulant le combustible aux échelles supérieures.

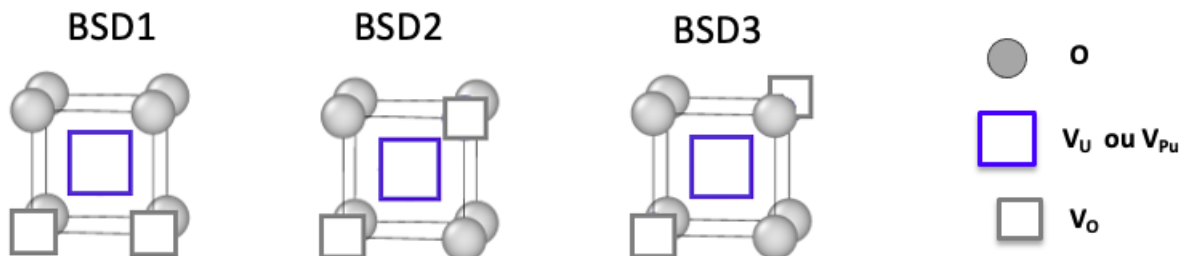


FIGURE 1.2 – Schéma des trois défauts de Schottky liés BSD1, BSD2 et BSD3 dans  $(U,Pu)O_2$ .

### a) Détermination des énergies de formation des défauts ponctuels

Pour déterminer l'énergie de formation d'un défaut ponctuel  $X$  dans un matériau par les méthodes de simulation atomistique, il faut calculer les énergies totales d'une supercellule représentative du matériau considéré sans défaut et de cette même boîte contenant le défaut  $X$ . En DFT et en potentiels empiriques, on applique les conditions aux limites périodiques, ainsi, les boîtes d'atomes doivent être suffisamment grandes pour réduire les interactions entre le défaut et ces images. L'expression de l'énergie de formation d'un défaut ponctuel  $X$  de charge  $q$  est la suivante [105, 106, 107] :

$$E_f(X, q) = E_{\text{tot}}(X, q) - E_{\text{Bulk}} - \sum_i \Delta n_i \mu_i + q\mu_e + \Delta E_{\text{corr}} \quad (1.41)$$

avec  $E_{\text{tot}}(X, q)$  l'énergie totale de la boîte contenant le défaut  $X$ ,  $E_{\text{Bulk}}$  l'énergie totale de la boîte sans défaut,  $\Delta n_i$  la différence de nombre d'atomes d'espèce chimique  $i$  entre la boîte contenant le défaut et celle sans défaut,  $\mu_i$  le potentiel chimique de l'espèce  $i$  et  $\mu_e$  le potentiel chimique des électrons. La grandeur  $\Delta E_{\text{corr}}$  est un terme correctif ajouté pour supprimer la contribution non-physique des interactions électrostatiques entre défauts chargés, liées aux conditions périodiques.

Les potentiels chimiques  $\mu_i$  ne peuvent pas être déterminés uniquement par la simulation à l'échelle des atomes car ils dépendent des conditions expérimentales. En revanche, la connaissance du domaine de stabilité du matériau étudié permet d'exprimer l'énergie de formation en fonction du potentiel chimique sur un intervalle fermé.

Le potentiel chimique des électrons  $\mu_e$  dépend de l'énergie de Fermi  $E_F$  et de l'énergie de la bande de valence la plus haute en énergie  $E_{\text{VBM}}$  tel que  $\mu_e = E_{\text{VBM}} + E_F$ .

Dans la littérature, l'énergie de formation des paires de Frenkel  $FP_i$ , aussi bien en DFT

qu'en potentiels empiriques, est généralement déterminée par la relation 1.42 ci-dessous :

$$E_f(\text{FP}_i) = E_{\text{tot}}(I_i + V_i) - E_{\text{Bulk}} \quad (1.42)$$

avec  $E_{\text{tot}}(I_i + V_i)$  l'énergie totale de la supercellule contenant la paire de Frenkel et  $E_{\text{Bulk}}$  l'énergie totale de la supercellule sans défaut.

Dans la présente étude, l'énergie de formation des défauts de Schottky (BSD) dans le MOX (U,Pu)O<sub>2</sub> est calculée par la formule ci-dessous :

$$E_f(\text{BSD}) = E_{\text{tot}}(\text{BSD}) - (1 - y)E_{\text{B,U}} - yE_{\text{B,Pu}} + \frac{1 - y}{N_{\text{cat}}}E_{\text{tot}}(\text{UO}_2) + \frac{y}{N_{\text{cat}}}E_{\text{tot}}(\text{PuO}_2) \quad (1.43)$$

avec  $E_{\text{tot}}(\text{BSD})$  l'énergie totale de la supercellule contenant un défaut de Schottky,  $E_{\text{B,X}}$  ( $X = \text{U}, \text{Pu}$ ) l'énergie totale de la supercellule sans défaut dans laquelle la lacune cationique a été remplacée par un cation  $X^{4+}$ ,  $y$  la teneur en plutonium dans la supercellule contenant le défaut, et  $N_{\text{cat}}$  le nombre de cations dans la supercellule sans défaut. La relation 1.43, notamment employée dans les chapitres 3 et 4, prend en compte via une approximation de champ moyen, l'influence des potentiels chimiques de U et Pu en introduisant  $E_{\text{tot}}(\text{UO}_2)$  l'énergie totale de la supercellule d'UO<sub>2</sub> et  $E_{\text{tot}}(\text{PuO}_2)$  l'énergie totale de la boîte de PuO<sub>2</sub>. Ceci permet d'éviter le calcul des potentiels chimiques des différentes espèces dans le MOX, qui est compliqué à réaliser en potentiels interatomiques empiriques. Cette tâche requiert en effet la détermination d'énergie dite de référence et les potentiels empiriques ne sont généralement pas optimisés pour les calculer.

## b) Détermination des énergies de migration des défauts ponctuels

Un atome peut se déplacer d'un site A à un site B si une énergie suffisante, appelée énergie de migration, lui est appliquée. Calculer l'énergie de migration d'un mécanisme de diffusion est d'un intérêt majeur car cette grandeur permet de trouver le chemin d'énergie minimum (appelé MEP pour *Minimum Path Energy*), *i.e.* le chemin de migration le plus probable sur l'hypersurface d'énergie potentielle du système. Il existe plusieurs techniques pour déterminer la valeur de la barrière d'énergie d'un mécanisme de diffusion dont la méthode NEB (*Nudged Elastic Band*) [108, 109], la *String Method*, la *Dimer Method* [110] et la méthode ART (*Activation-Relaxation Technique*) [111, 112, 113].

La NEB et la *String Method* permettent de déterminer les barrières d'énergie d'un mécanisme de migration d'un atome par la seule connaissance des positions initiale et finale de l'atome considéré. Pour cela, une trajectoire linéaire de cet atome entre ces deux positions est interpolée. Ensuite, on calcule en DFT ou en potentiels empiriques les énergies totales de chaque configuration intermédiaire, que l'on appelle « image », qui diffèrent par la position de l'atome qui migre le long du chemin interpolé. En relaxant ces configurations en DFT ou en potentiels empiriques, le chemin linéaire interpolé va être décalé vers le MEP recherché. À cette étape, la NEB et la *String Method* procèdent différemment. Avec la NEB, une force élastique est introduite entre chaque image tel un ressort pour forcer chaque image vers le

MEP. La *String Method* consiste à échantillonner l'espace avec des *cordes* (d'où le terme *string*) paramétrées connectant les états initial et final. Ces cordes obéissent à des équations différentielles qui garantissent l'évolution par optimisation du chemin linéaire vers le MEP.

La méthode ART et la *Dimer Method* consistent à trouver les points-col (les points le plus haut en énergie) en déplaçant l'atome étudié hors de sa position d'équilibre pour explorer les surfaces d'énergies potentielles. Pour cela, la méthode ART procède en deux étapes : la première d'activation qui introduit une température fictive pour faire bouger l'atome hors de sa position d'équilibre jusqu'à trouver un point-col, et la deuxième de relaxation qui consiste à déplacer le système hors du point-col pour retrouver un minimum d'énergie. La *Dimer Method* explore l'espace des configurations en minimisant l'énergie de deux configurations (que l'on appelle le « dimère ») jusqu'à trouver le point-col. Les deux configurations considérées sont obtenues en appliquant une force de même intensité mais de direction opposée sur la configuration initiale.

### 1.4.3 Méthodes de détermination du facteur pré-exponentiel

Les propriétés des défauts ponctuels, qui viennent d'être traitées, dépendent de la température. L'influence de cette grandeur thermodynamique n'est pas prise en compte par les méthodes qui ont été présentées. Cependant, on quantifie l'effet de la température en déterminant, aussi bien en DFT qu'en potentiels empiriques, les contributions entropiques et les effets de corrélation regroupés dans le facteur pré-exponentiel  $D_0$  intervenant dans la relation du coefficient d'autodiffusion  $D^*$  (Eq. 1.7) :

$$D_0 = f\alpha^2 \exp\left(-\frac{\Delta S_f + \Delta S_m}{k_B}\right) \quad (1.44)$$

avec  $f$  le facteur permettant de prendre en compte les effets de corrélation – *i.e.* le fait qu'un atome ayant diffusé d'un site  $A$  vers un site  $B$  peut effectuer un autre saut atomique de  $B$  vers  $A$ , aboutissant à un déplacement nul –,  $k_B$  la constante de Boltzmann,  $\alpha$  une longueur caractéristique dépendant du réseau cristallin et proportionnelle au paramètre de maille,  $\Delta S_f$  et  $\Delta S_m$  les entropies de formation et de migration respectivement.

L'entropie de formation  $\Delta S_f$  est égale à la somme de quatre termes : une contribution configurationnelle liée à la géométrie du système, vibrationnelle liée aux phonons, électronique dépendant de la densité d'états électroniques, et enfin magnétique, liée au désordre magnétique.

L'entropie de migration  $\Delta S_m$  est, par définition, égale à la différence entre deux entropies vibrationnelles  $S_{\text{vib}}^{TS}$  et  $S_{\text{vib}}^0$ . La grandeur  $S_{\text{vib}}^{TS}$  est l'entropie du système quand il se situe au point-col, et  $S_{\text{vib}}^0$  est l'entropie du système quand celui-ci est dans un minimum d'énergie.

Pour déterminer  $\Delta S_f$  et  $\Delta S_m$ , il faut calculer les fréquences de phonons  $\omega$ . On y accède en DFT et en potentiels empiriques en se basant sur le théorème de fluctuation-dissipation. Pour cela, à l'aide d'un formalisme de fonctions de Green (partie 1.1.1), on calcule dans

l'espace réciproque les forces  $\phi_{n\alpha,m\beta}(\vec{k})$  s'exerçant sur chaque atome  $n$  dans la direction  $\alpha$  lorsque l'on applique un léger déplacement dans la direction  $\beta$  sur l'atome  $m$ . Ces forces, s'exerçant entre deux atomes de masse  $m_1$  et  $m_2$ , permettent de déduire les éléments de la matrice dynamique  $D(\vec{k})$  :

$$D_{n\alpha,m\beta}(\vec{k}) = \frac{1}{\sqrt{m_1 m_2}} \phi_{n\alpha,m\beta}(\vec{k}) \quad (1.45)$$

Les fréquences de phonons  $\omega$  sont égales aux valeurs propres de la matrices  $D(\vec{k})$ .

## 1.5 Méthodes de calcul des propriétés thermodynamiques

Les méthodes permettant de calculer les fréquences de phonons et d'accéder aux propriétés vibrationnelles, introduites précédemment, permettent aussi de déterminer les propriétés thermodynamiques des matériaux. Cependant, il existe d'autres méthodes, telle que la dynamique moléculaire, qui explore l'espace des phase pour calculer ces propriétés. C'est cette méthode qui est utilisée dans la présente thèse.

### 1.5.1 Dynamique moléculaire

La dynamique moléculaire est une méthode de simulation déterministe à l'échelle des particules (atomes, ions, molécules) qui est apparue au milieu du XX<sup>e</sup> siècle. Elle est depuis appliquée dans de nombreux domaines scientifiques comme la chimie, la biologie, la science des matériaux ou encore la physique de la matière condensée afin de calculer les propriétés physico-chimiques de la matière.

L'idée de cette méthode est de modéliser les mouvements d'une collection de particules en fonction du temps. Pour cela, on commence par calculer les forces interatomiques (à l'aide de la DFT ou d'un potentiel interatomique) qui vont permettre, grâce à la deuxième loi de Newton écrite ci-dessous, de déduire l'accélération  $\vec{a}_i$  des particules considérées. En intégrant cette loi, on accède aux positions des particules, et donc à leur trajectoire au cours du temps.

$$\sum_i \vec{f}_i(t) = \vec{a}_i \quad (1.46)$$

Pour ce faire, le temps est discrétisé, c'est-à-dire que les positions sont calculées à des instants donnés  $t_0, t_1, \dots, t_n$  séparés par un pas de temps  $\Delta t$  qui est typiquement, dans nos simulations à l'échelle atomique sur les oxydes d'actinides égal à  $\Delta t = 2$  fs. La méthode numérique la plus couramment utilisée pour intégrer ces équations est l'algorithme de Verlet [114], dont l'expression du vecteur position calculé est écrite dans l'équation (1.47). Ce schéma d'intégration a montré son efficacité en alliant stabilité et rapidité. Sa précision s'explique par le fait qu'il calcule les positions à partir de deux développements de Taylor aux instants

$t + \Delta t$  et  $t - \Delta t$  sans prendre en compte explicitement les vitesses. À partir de cette méthode, la position à chaque instant  $t + \Delta t$  est obtenue par la relation :

$$\vec{x}(t + \Delta t) = 2\vec{x}(t) - \vec{x}(t - \Delta t) + \vec{a}(t)\Delta t^2 + O(\Delta t^4) \quad (1.47)$$

Avant de démarrer une simulation de dynamique moléculaire, on choisit notamment un ensemble statistique (décrit dans la section 1.1.2) le plus adapté pour le phénomène physique que l'on cherche à simuler. Puis, on attribue une direction aléatoire à la vitesse de chaque particule  $i$  afin de définir les conditions initiales de l'espace des phases. La norme  $v_i$  de leur vitesse est liée à la température  $T$  du système par la relation :

$$E_c = \frac{1}{2} \sum_i^N m v_i^2 = \frac{3}{2} N k_B T \quad (1.48)$$

avec  $E_c$  l'énergie cinétique totale d'un système composé de  $N$  particules de masses  $m$  identiques, et  $k_B$  la constante de Boltzmann.

À partir de ces conditions initiales, le code détermine les positions à chaque instant  $t_i$  et on obtient les trajectoires suivies par chaque particule tout au long de la simulation. L'ensemble des trajectoires ainsi générées permet de calculer des grandeurs (énergétiques, structurales, thermodynamiques, etc) que l'on obtient en faisant une moyenne sur le temps de simulation.

### 1.5.2 Différences entre les dynamiques moléculaires classique et *ab initio*

Il existe deux types de dynamique moléculaire : la dynamique moléculaire classique (CMD) et la dynamique moléculaire *ab initio* (AIMD) [115]. Les seules différences entre ces deux méthodes résident dans leur manière de calculer les forces  $f_i(t)$  entre les atomes, et par conséquent leur temps de calcul ainsi que leur précision.

En dynamique moléculaire classique, le calcul des forces s'effectue en dérivant un potentiel interatomique empirique tandis que la dynamique moléculaire *ab initio* use de méthodes de structure électronique (dans notre cas la DFT) pour les déterminer, plus précisément à partir du théorème d'Hellmann-Feynman :

$$\frac{dE_\lambda}{d\lambda} = \langle \psi_\lambda | \frac{dH_\lambda}{d\lambda} | \psi_\lambda \rangle = \int \psi_\lambda^* \frac{dH_\lambda}{d\lambda} \psi_\lambda \quad (1.49)$$

avec  $\lambda$  un paramètre continu (dans ce cas la position des électrons déduite à partir de leur distribution spatiale),  $H_\lambda$  l'Hamiltonien du système (décrit dans la section 1.1.1),  $E_\lambda$  l'énergie de la fonction d'onde  $\psi_\lambda$  et  $\psi_\lambda^*$  le transposé conjugué de  $\psi_\lambda$ .

Le temps de calcul est donc beaucoup plus important dans le cas de l'AIMD que pour la CMD. À titre d'exemple, pour les oxydes d'actinides et avec une boîte de 2592 atomes,

une dynamique de 12 ns coûte environ 1500 heures cpu en CMD, tandis qu'en AIMD, une dynamique de 12 ps avec une boîte de 96 atomes coûte entre 60 000 et 150 000 heures cpu en fonction de la température (nous expliquerons dans la partie résultat cette différence en fonction de la température). Cet écart vertigineux nous restreint à utiliser en AIMD des boîtes d'atomes de MOX contenant beaucoup moins d'atomes (maximum une centaine) qu'en CMD.

La différence en termes d'incertitudes sera discutée dans la partie résultat. Que ce soit en AIMD ou en CMD, elles ont été estimées dans cette étude par la méthode des moyennes par bloc.

### 1.5.3 Estimation des incertitudes en dynamique moléculaire

Un résultat obtenu par un calcul de dynamique moléculaire est entaché d'une incertitude statistique (liée à la détermination des grandeurs physiques en faisant une moyenne). Cependant, il est important de noter qu'il existe aussi une incertitude liée à la taille de la boîte, et dans le cas du MOX, une incertitude supplémentaire liée au désordre chimique. Les valeurs de ces incertitudes sont mentionnées dans la partie résultat. La méthode des moyennes par bloc a été choisie pour estimer nos incertitudes statistiques. Pour mieux la comprendre, commençons par rappeler que la moyenne d'une grandeur physique  $A$  s'exprime par :

$$\langle A \rangle = \frac{1}{\tau_{\text{total}}} \sum_{\tau=1}^{\tau_{\text{total}}} A_{\tau} \quad (1.50)$$

avec  $\tau_{\text{total}}$  le nombre de pas de dynamique total. De plus, rappelons l'expression de la variance  $\sigma^2$  :

$$\sigma^2(A) = \frac{1}{\tau_{\text{total}} - 1} \sum_{\tau=1}^{\tau_{\text{total}}} (A_{\tau} - \langle A_{\tau} \rangle_{\text{total}})^2 \quad (1.51)$$

L'idée de la moyenne par blocs est, comme son nom l'indique, de diviser une simulation en  $n_{\text{bloc}}$  intervalles. On a donc  $\tau_{\text{total}} = n_{\text{bloc}} \tau_{\text{bloc}}$  avec  $\tau_{\text{bloc}}$  le nombre de pas de dynamique au sein de chaque bloc. La moyenne  $\langle A \rangle_{\text{bloc}}$  et la variance  $\sigma^2(\langle A \rangle_{\text{bloc}})$  sur un intervalle sont donc :

$$\langle A \rangle_{\text{bloc}} = \frac{1}{\tau_{\text{bloc}}} \sum_{\tau=1}^{\tau_{\text{bloc}}} A_{\tau} \quad (1.52)$$

$$\sigma^2(\langle A \rangle_{\text{bloc}}) = \frac{1}{\tau_{\text{total}} - 1} \sum_{\tau=1}^{\tau_{\text{total}}} (\langle A \rangle_{\text{bloc}} - \langle A_{\tau} \rangle_{\text{total}})^2 \quad (1.53)$$

À partir de ces quatre outils statistiques, on introduit l'imprécision statistique  $s$  :

$$s = \tau_{\text{bloc}} \frac{\sigma^2(\langle A \rangle_{\text{bloc}})}{\sigma^2(A)} \quad (1.54)$$



puis l'incertitude absolue :

$$\Delta A = \sqrt{\frac{s}{\tau_{\text{total}}}} \sigma(A) = \frac{\sigma(\langle A \rangle_{\text{bloc}})}{\sqrt{n_{\text{bloc}}}} \quad (1.55)$$

C'est grâce à l'équation (1.55) que l'on détermine l'incertitude statistique d'une grandeur physique  $A$  calculée en dynamique moléculaire.

Dans ce chapitre ont été détaillées les méthodes utilisées et envisagées durant cette thèse pour calculer les propriétés thermodynamiques et des défauts ponctuels dans les combustibles oxydes mixtes. L'ensemble de ces méthodes ont été employées par différents auteurs dans la littérature, c'est pourquoi l'état de l'art des propriétés du MOX calculées et mesurées sont présentées dans le prochain chapitre.



# Chapitre 2

## État de l'art des propriétés du combustible MOX (U,Pu)O<sub>2</sub>

### 2.1 Propriétés structurales

#### 2.1.1 Structure cristallographique

Les oxydes d'actinides sont des solides ioniques qui cristallisent dans la structure fluorine d'après de nombreuses mesures expérimentales sur UO<sub>2</sub> [116], (U,Pu)O<sub>2</sub> [117, 118, 119] et d'autres composés à base d'américium par exemple [120]. Dans le cas du MOX (U,Pu)O<sub>2</sub>, les éléments U et Pu sont des cations portant une charge de valence 4+ et les oxygènes sont des anions de valence 2-. La structure fluorine est un emboîtement de deux sous-réseaux cristallins : un premier de type « cubique faces centrées » (*fcc*), sur lequel reposent les ions métalliques (U<sup>4+</sup> et Pu<sup>4+</sup> dans le cas du MOX) et un second dit « cubique simple » sur lequel on trouve les ions oxygène O<sup>2-</sup>. À l'aide de mesures de diffraction des rayons X (DRX), de spectroscopie d'absorption des rayons X (SAX) et de spectroscopie résonance magnétique nucléaire de type rotation à l'angle magique (<sup>17</sup>O MAS RMN), Vigier *et al.* [119] indiquent que (U,Pu)O<sub>2</sub> est une solution solide idéale du point de vue structural, c'est-à-dire que les ions U<sup>4+</sup> et Pu<sup>4+</sup> sont distribués aléatoirement au sein du sous-réseau *fcc*.

Les composés oxydes peuvent présenter des écarts à la stœchiométrie qui, dans le cas des oxydes d'actinides, sont quantifiés par le rapport O/M (*i.e.* rapport de la fraction atomique des ions oxygène et de la fraction atomique des ions métalliques). On dit qu'un oxyde d'actinide MO<sub>x</sub> (M=U, Pu), avec *x*, le rapport O/M est sous-stœchiométrique quand *x* < 2, stœchiométrique quand *x* = 2 et sur-stœchiométrique quand *x* > 2. L'accumulation de lacunes d'oxygène et d'interstitiels métalliques dans un oxyde d'actinide le rend sous-stœchiométrique. La sur-stœchiométrie provient de la création de lacunes métalliques et d'interstitiels d'oxygène. Plusieurs études [15, 119] ont montré qu'ils existent des ions Pu<sup>3+</sup> et des ions U<sup>5+</sup> dans le MOX, liés à la redistribution des charges suite à la création de défauts ponctuels.

### 2.1.2 Influence de la teneur en plutonium et de l'écart à la stœchiométrie

La loi de Vegard dispose qu'il existe une relation linéaire, à température constante, entre le paramètre de maille d'un alliage (ou d'une solution solide) et la concentration des éléments le constituant. Dans le cas du MOX  $U_{1-y}Pu_yO_2$  à 300 K, cette loi est construite à partir de la teneur en Pu  $y$  ainsi que des paramètres de maille  $a$  de  $UO_2$  ( $a = 5,47 \text{ \AA}$ ) [121] et de  $PuO_2$  ( $a = 5,39 \text{ \AA}$ ) [117] mesurés à température ambiante par diffraction des rayons X tels que :

$$a(U_{1-y}Pu_yO_2) = (1 - y)a(UO_2) + a(PuO_2)y = 5,470 - 0,074y \quad (2.1)$$

La plupart des mesures de DRX [5, 117, 118, 122, 123, 124, 125, 126, 127] (Fig. 2.1) ayant permis de mesurer le paramètre de maille, à température ambiante, dans des échantillons de MOX avec différentes teneurs en Pu ont retrouvé des résultats en accord avec la loi de Vegard (Eq. 2.1). D'après cette loi, le paramètre de maille diminue avec l'augmentation de la teneur en Pu dans le MOX. Les mesures de Grandjean *et al.* [128] n'ont pas vérifiées la loi de Vegard pour des MOX contenant plus de 50 % de Pu, mais cette déviation à la loi de Vegard est sûrement liée à la fabrication des échantillons.

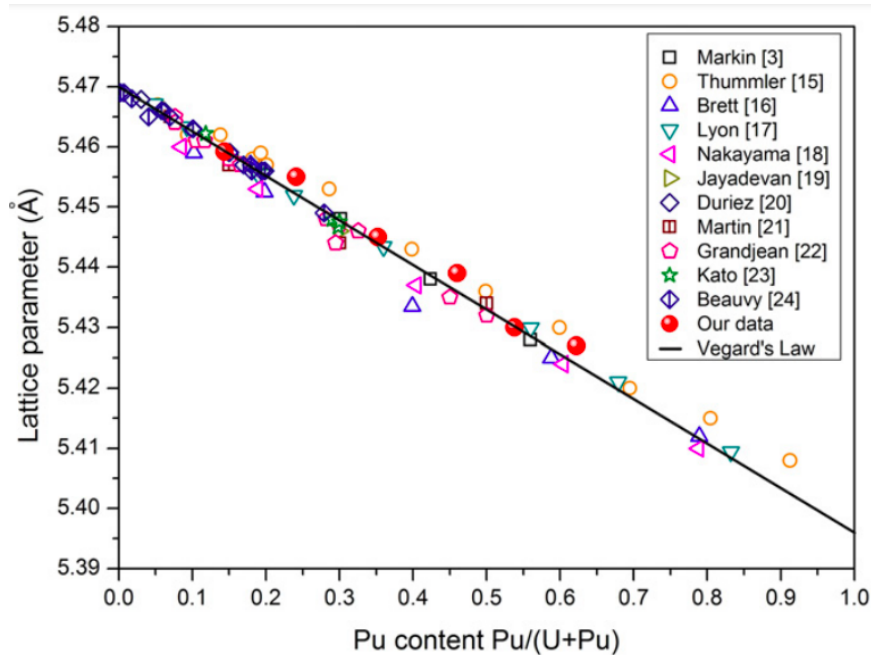


FIGURE 2.1 – Résultats expérimentaux du paramètre de maille de  $U_{1-y}Pu_yO_2$  en fonction de la teneur en Pu  $y$ . En trait plein noir est tracée la loi de Vegard (Eq. 2.1). L'étiquette « Our data » représentent les données expérimentales de l'étude de Truphémus [129] dont ce graphe est extrait.

Côté modélisation, les calculs de DFT+ $U$  de Cheik Njifon *et al.* [42] sur des boîtes générées par von Pezold *et al.* [98] à l'aide de la méthode SQS, ont montré aussi que le paramètre de maille du MOX suit la loi de Vegard mais obtiennent des valeurs plus élevées

(entre 1 et 1,5 %) que les résultats expérimentaux. Par ailleurs, les valeurs calculées par les potentiels d'Arima [79] et CRG [26] sont en très bon accord avec les mesures réalisées à 300 K et donc avec la loi de Vegard. Ces potentiels interatomiques ont été ajustés sur cette propriété, ce qui explique leur précision.

Plusieurs études expérimentales [124, 130, 131, 132] ont montré que le paramètre de maille, à une température donnée, augmente lorsque le rapport O/M diminue. Les auteurs ont justifié cela par le changement de valence des cations  $\text{Pu}^{4+}$  en  $\text{Pu}^{3+}$  lors de la création des lacunes d'ions  $\text{O}^{2-}$ . La présence des  $\text{Pu}^{3+}$  augmente le volume du cristal, et donc le paramètre de maille, du fait que le rayon ionique des  $\text{Pu}^{3+}$  est en effet plus élevé que celui des  $\text{Pu}^{4+}$ .

### 2.1.3 Influence de la température

La dilatation thermique d'un cristal quantifie l'effet de la température sur son paramètre de maille. Les études de dynamique moléculaire *ab initio* [42] et classique [26, 28], ainsi que les mesures expérimentales [124, 130, 131, 132, 133] s'accordent pour montrer que la dilatation thermique du MOX augmente avec la température dans un régime quasi-linéaire jusqu'à 1000 K. Les différentes études expérimentales ont observé que la dilatation thermique est la même quelle que soit la teneur en Pu constituant le MOX, sauf pour Kato *et al.* [132] qui ont remarqué une légère diminution avec l'augmentation de la teneur en Pu.

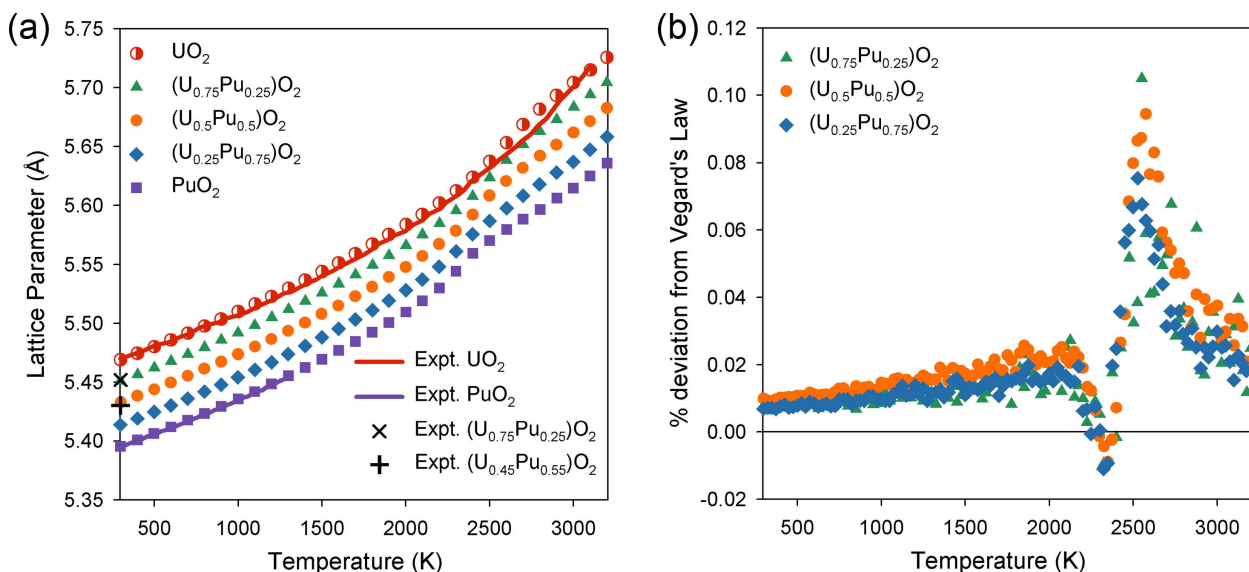


FIGURE 2.2 – (a) Paramètre de maille, en fonction de la température, du MOX avec 25 % (vert), 50 % (orange), 75 % (bleu) de Pu,  $\text{UO}_2$  (rouge) et  $\text{PuO}_2$  (violet) calculé par Cooper *et al.* [26] en comparaison avec les données expérimentales [17, 126, 134]. (b) Déviation à la loi de Vegard du MOX en fonction de la température. Extrait de la référence [26].

Les calculs effectués avec le potentiel CRG [26, 28] ont dévoilé une déviation à la loi de Vegard à hautes températures (au-delà de 1800 K), associée à l'existence d'une transition de

phase dite de Bredig dans ce domaine de température (Fig. 2.2). Une attention particulière sera portée quant à la transition de Bredig dans la partie 2.5.2. La plupart des corrélations de dilatation thermique  $\Delta a/a_0$ , avec  $\Delta a = a(T) - a_0$ ,  $a_0$  le paramètre de maille à 300 K et  $a(T)$  le paramètre de maille à la température  $T$ , sont de la forme d'un polynôme d'ordre 3 [18]. La plus récente à notre connaissance provient de Kato *et al.* [132] qui ont inclus à la fois la teneur en Pu et l'écart à la stœchiométrie en plus de la température.

## 2.2 Propriétés électroniques et magnétiques

Les propriétés électroniques et magnétiques impactent l'ensemble des autres propriétés d'un matériau. Ce sont donc des données importantes, notamment pour les calculs de structure électronique. Les électrons et le magnétisme ne sont pas pris en compte explicitement dans les calculs en potentiels empiriques : ils sont inclus implicitement dans les différentes contributions énergétiques du potentiel. La DFT décrit précisément la densité de charges d'un matériau et est capable de calculer l'état de plus basse énergie d'un matériau pour différents ordres magnétiques, ce qui lui permet de déterminer le magnétisme qui correspond à l'état fondamental du cristal considéré. À ce jour, aucune étude expérimentale sur les propriétés électroniques et magnétiques du MOX n'est disponible dans la littérature. C'est pourquoi, dans cette partie, seule une revue des calculs DFT est détaillée concernant le MOX. Cependant, les résultats expérimentaux principaux concernant  $\text{UO}_2$  et  $\text{PuO}_2$  sont exposés car ce sont les seules données mesurées sur lesquelles les calculs DFT peuvent s'appuyer.

### 2.2.1 Propriétés électroniques

Les dioxydes d'uranium et de plutonium sont des isolants de Mott-Hubbard [135]. Pour  $\text{UO}_2$ , les mesures de conductivité électrique (méthode 4 pointes) [136, 137], de spectroscopie de photoémission des rayons X (SPX) combinée à la spectroscopie Bremsstrahlung isochromate (BIS) [138, 139] ont déterminé des gaps entre 2,1 et 2,6 eV. Concernant  $\text{PuO}_2$ , les mesures de McCleskey *et al.* [140] ont montré un gap de 2,8 eV tandis que la méthode quatre pointes utilisée par McNeilly *et al.* [141] a mesuré une valeur de 1,8 eV. McCleskey *et al.* [140] avancent que la faible valeur obtenue par McNeilly *et al.* [141] est liée à une concentration plus forte de défauts ponctuels dans ses échantillons.

Cependant les calculs DFT en LDA+ $U$  de Yang *et al.* [142] ont montré que la densité d'états du MOX contenant 25 %, 50 % et 75 % de Pu se présente comme une quasi-superposition des densités d'états dans  $\text{UO}_2$  et  $\text{PuO}_2$ . Ceci a pour conséquence que les valeurs de gap dans le MOX toutes teneurs confondues sont plus faibles (comprises entre 0,15 eV et 0,21 eV) que celles dans  $\text{UO}_2$  et  $\text{PuO}_2$ . Par ailleurs, les auteurs observent que le gap se rétrécit avec l'augmentation de la teneur en Pu dans le MOX. Cheik Njifon *et al.* [42] confirment cette tendance par les calculs en GGA+ $U$  mais trouvent des gaps plus larges dans le MOX, compris entre 1,2 et 1,8 eV.

La contribution du couplage spin-orbite est une interaction entre le spin des électrons et leur moment angulaire. Bien qu'il soit intense dans les éléments lourds, dont les actinides [47], il est souvent volontairement négligé. Sa prise en compte dans l'Hamiltonien de la DFT (Eq. 1.10) allonge drastiquement les temps de calcul. Le couplage spin-orbite a parfois un impact non négligeable sur les calculs DFT d'après certaines études qui seront précisées dans la suite de ce chapitre.

## 2.2.2 Propriétés magnétiques

Les expériences de diffusion des neutrons [143], de spectroscopie  $^{17}\text{O}$  RMN [144] et les calculs DFT [145] ont mis en évidence l'ordre antiferromagnétique- $3\vec{k}$  ( $3\vec{k}$ -AFM) dans  $\text{UO}_2$ . Par ailleurs, Dorado *et al.* [37] ont montré, en DFT, que l'ordre antiferromagnétique- $1\vec{k}$  ( $1\vec{k}$ -AFM) est une approximation satisfaisante pour modéliser le magnétisme du dioxyde d'uranium.

Le dioxyde de plutonium est diamagnétique selon les mesures de diffusion des neutrons [146] et de spectrométrie  $^{17}\text{O}$  RMN [147], tandis que les calculs DFT le prédisent comme antiferromagnétique aussi bien en LDA+ $U$  qu'en GGA+ $U$  [60]. Nakamura *et al.* [148] montrent que  $\text{PuO}_2$  est paramagnétique par les calculs de LDA+ $U$  en prenant en compte le couplage spin-orbite. Les calculs DFT de Pegg *et al.* [149], en utilisant à la fois les fonctionnelles hybrides et la GGA+ $U$  tout en incluant le couplage spin-orbite, ont trouvé que l'ordre  $3\vec{k}$ -AFM est l'état le plus stable dans  $\text{PuO}_2$ .

Dorado *et al.* [37] ont comparé, à l'aide de la LDA+ $U$ , les ordres  $1\vec{k}$ -AFM, ferromagnétique (001) (FM) et paramagnétique (PM) (Fig. 2.3) pour des MOX contenant 12,5 % et 25 % de Pu. Leurs calculs ont montré que l'ordre FM est plus stable que les ordres  $1\vec{k}$ -AFM et PM, en obtenant des différences d'énergie de 2,8 meV/atomes et 1,7 meV/atomes respectivement. Yang *et al.* [142], avec la même méthode, ont quant à eux trouvé que l'ordre  $1\vec{k}$ -AFM est le plus stable dans des boîtes ordonnées de MOX contenant 25 %, 50 % et 75 % de Pu, mais n'ont pas pris en compte le contrôle des matrices d'occupation contrairement à Dorado *et al.* [37]. Ma *et al.* [150], en utilisant les fonctionnelles hybrides, ont aussi conclu que l'ordre  $1\vec{k}$ -AFM est plus stable dans les MOX sous-stœchiométrique  $\text{U}_{0.5}\text{Pu}_{0.5}\text{O}_{1.75}$  et sur-stœchiométrique  $\text{U}_{0.5}\text{Pu}_{0.5}\text{O}_{2.25}$ . Les auteurs observent cette tendance avec et sans prise en compte du couplage spin-orbite. Cheik Njifon *et al.* [15, 42] ont comparé, en GGA+ $U$ , les énergies  $E_{\text{AFM}}$  et  $E_{\text{FM}}$  de boîtes SQS de MOX pour six teneurs en Pu différentes entre 12,5 % et 50 % dans les ordres  $1\vec{k}$ -AFM et FM respectivement. Les différences d'énergies  $\Delta E = E_{\text{FM}} - E_{\text{AFM}}$  résultantes pour chaque boîte sont parfois positives et parfois négatives, mais sont inférieures à 0,2 meV/atomes. Il est donc difficile d'affirmer le véritable ordre magnétique régnant dans le MOX à partir des prédictions de la DFT. Les auteurs ont conclu que l'ordre  $1\vec{k}$ -AFM est plus pertinent pour modéliser le magnétisme du MOX car les valeurs de gap pour  $\text{UO}_2$  et  $\text{PuO}_2$  sont plus proches des valeurs expérimentales avec l'ordre AFM que FM.

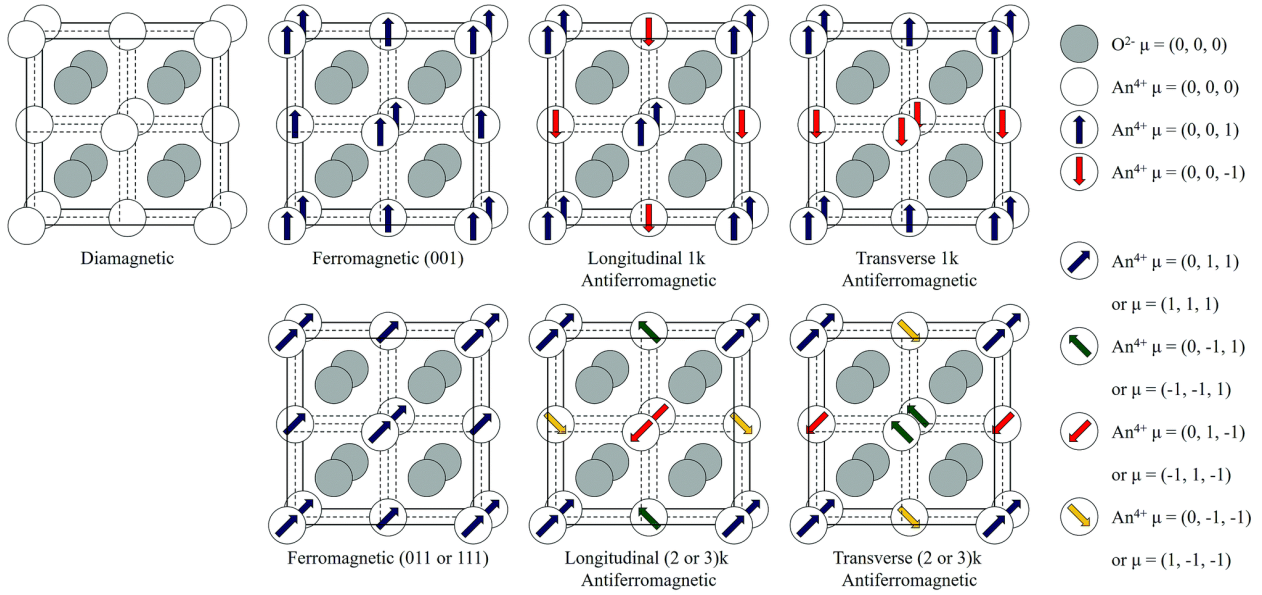


FIGURE 2.3 – Représentation des ordres diamagnétiques, ferromagnétiques et antiferromagnétique dans une structure fluorine avec  $\mu$  le moment magnétique de chaque cation actinide (An)  $\text{An}^{4+} = \text{Pu}^{4+}, \text{U}^{4+}$ . Extrait de la référence [149].

## 2.3 Propriétés élastiques

Les propriétés élastiques regroupent notamment les constantes élastiques  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{44}$ , le bulk modulus  $B$ , le module de cisaillement  $K$ , le module de Young  $E$  et le coefficient de Poisson  $\nu$ . Les constantes élastiques et le bulk modulus peuvent être déterminés à l'aide de la simulation atomistique, puis  $E$ ,  $G$  et  $\nu$  sont déduits à partir des relations de l'approximation de Voigt-Reuss-Hill [84, 151]. Les modules  $E$ ,  $G$  et  $B$  peuvent être déterminés expérimentalement sans passer par les constantes élastiques [151, 127].

D. G. Martin [152] a établi des recommandations pour les modules de Young et de cisaillement à partir de résultats de mesures de fréquence de résonance et de vitesse des ondes ultrasons. Dans ses recommandations, les propriétés élastiques ne varient pas en fonction de la teneur en Pu, mais diminuent quand la température, la porosité et l'écart à la stœchiométrie augmentent. Néanmoins, d'autres auteurs ont observé expérimentalement une augmentation des modules élastiques avec la teneur en Pu [127, 151, 153]. La diminution avec l'écart à la stœchiométrie et avec la porosité a en revanche été confirmée par Hirooka *et al.* [127] et de Novion *et al.* [153]. Concernant le coefficient de Poisson, les différentes études expérimentales ont relevé des valeurs similaires à 300 K entre  $\text{UO}_2$ ,  $\text{PuO}_2$  et  $(\text{U,Pu})\text{O}_2$  en accord avec les résultats théoriques (Table 2.1).

L'étude de comparaison de Balboa *et al.* [84] a montré, via des calculs de dynamique moléculaire classique, que les potentiels CRG, Potashnikov et Arima retrouvent l'effet de la température sur les modules élastiques ( $E$ ,  $G$  et  $B$ ) observé par les études expérimentales. Chaque potentiel montre un léger effet de la teneur en Pu : une augmentation des modules



élastiques avec la teneur en Pu pour CRG, et l'effet inverse est observé avec les potentiels Potashnikov et Arima. Le potentiel CRG fournit les résultats les plus proches des valeurs expérimentales (Table 2.1). Le potentiel de Potashnikov sous-estime en effet le bulk modulus, et celui d'Arima surestime les modules de Young et de cisaillement. Takoukam-Takoundjou *et al.* [28] ont confirmé la capacité du potentiel CRG à reproduire le bulk modulus dans le cadre de simulations de type Monte Carlo. À l'aide du potentiel d'Arima, l'effet de l'écart à la stœchiométrie sur le bulk modulus observé par l'expérience a été retrouvé par Ma *et al.* [154] sur le MOX  $U_{0,75}Pu_{0,25}O_{2-x}$ .

TABLE 2.1 – Propriétés élastiques de  $U_{1-y}Pu_yO_2$  mesurées (Exp.) à température ambiante et calculées à 0 K avec le potentiel CRG [25] et en DFT dans l'ordre AFM (GGA+ $U$  [42]). Les valeurs de  $B$  annotées d'une étoile \* ont été calculées à 300 K avec le potentiel CRG via des méthodes Monte Carlo [28].

Propriétés	Méthode	$y = 0$	$y = 0,2$	$y = 0,25$	$y = 0,5$	$y = 0,75$	$y = 1$
$C_{11}$ (GPa)	Exp.	396 [155]	-	-	-	-	-
	CRG	406,3	-	-	-	-	424,3
	GGA+ $U$	364	-	375	365	368	375
$C_{12}$ (GPa)	Exp.	121 [155]	-	-	-	-	-
	CRG	124,7	-	-	-	-	111,7
	GGA+ $U$	112	-	108	116	115	111
$C_{44}$ (GPa)	Exp.	64 [155]	-	-	-	-	-
	CRG	63,89	-	-	-	-	69,2
	GGA+ $U$	58	-	62	66	68	70
$B$ (GPa)	Exp.	213 [155]	214,7 [127]	-	-	-	178 [156]
	CRG	207*	-	207*	209*	210*	212*
	GGA+ $U$	196	-	197	199	199	199
$E$ (GPa)	Exp.	230 [155]	223,5 [127]	-	-	-	219 [156]
	CRG	233	-	-	-	-	252
	GGA+ $U$	210	-	225	224	229	236
$G$ (GPa)	Exp.	87,3 [155]	84,2 [127]	-	-	-	89 [156]
	CRG	88,2	-	-	-	-	96,6
	GGA+ $U$	79,6	-	86	85,4	87,4	90,5
$\nu$ (sans unité)	Exp.	0,317 [155]	0,32 [127]	-	-	-	0,32 [156]
	CRG	0,32	-	-	-	-	0,30
	GGA+ $U$	0,32	-	0,31	0,31	0,31	0,30

Les calculs DFT de Dorado *et al.* [37] en LDA+ $U$  ont montré que les valeurs des constantes élastiques  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{44}$  et du bulk modulus sont similaires aussi bien quand le MOX contenant 12,5 et 25 % de Pu est ferromagnétique qu'antiferromagnétique. Les calculs de GGA+ $U$  de Cheik Njifon *et al.* [42] ont fournis des valeurs plus faibles que celles obtenues par Dorado *et al.* en LDA+ $U$ , mais en bon accord avec l'expérience (Table 2.1). Cheik Njifon *et al.* n'observent pas de tendance claire et d'influence significative de la teneur en Pu sur les modules élastiques. Une augmentation du bulk modulus avec l'écart à la stœchiométrie a été

constatée par Ma *et al.* [157] par calcul DFT avec les fonctionnelles hybrides, en désaccord avec les mesures et recommandations expérimentales, ce qui est probablement lié à la taille trop faible des boîtes de simulation utilisées. Dans une autre étude [150], les auteurs ont montré avec les fonctionnelles hybrides que la prise en compte du couplage spin-orbite n'a pas d'influence significative sur les propriétés élastiques du MOX.

## 2.4 Propriétés des défauts ponctuels et de transport atomique

Les coefficients de diffusion sont des propriétés de transport atomique cruciales pour les codes à l'échelle macroscopique. Cette grandeur permet de caractériser la mobilité des espèces dans un matériau qui peuvent modifier sa microstructure et affecter ses performances.

Avec les méthodes de simulations atomistiques, on accède au coefficient de diffusion en étudiant les propriétés des défauts ponctuels, et l'effet de la température est déterminé en calculant les propriétés vibrationnelles des liaisons entre les ions (voir sous-parties 1.4.2 et 1.4.3).

Quelques études expérimentales sont disponibles dans la littérature concernant les coefficients de diffusion dans le MOX. Beaucoup d'entre elles traitent la diffusion de l'oxygène. Les cations d'uranium et de plutonium sont effet beaucoup moins mobiles que les anions d'oxygène, ce qui complexifie l'observation de leur diffusion. Cependant, le transport des cations joue un rôle déterminant aussi bien durant la fabrication (frittage) qu'en réacteur (gonflement du combustible, fluage, etc.) et nécessite donc d'être étudié. Les études expérimentales montrent dans l'ensemble un fort impact des conditions extérieures (atmosphère réductrice ou oxydante) sur la diffusion des espèces (aussi bien anioniques que cationiques) dans le MOX. L'effet de la teneur en Pu n'a pas été clairement établi à cause du manque de données, et la plupart des études montrent des minima d'interdiffusion ou d'autodiffusion pour un certain rapport O/M selon l'espèce chimique étudiée.

### 2.4.1 Généralités sur la diffusion chimique dans le MOX

Pour étudier l'interdiffusion de U et Pu dans le MOX, la mise en œuvre expérimentale consiste à accoler deux substrats avec une teneur en Pu différente et à les soumettre à un traitement thermique. Au niveau de l'interface entre les deux substrats, les espèces vont diffuser sous l'effet de la température et des gradients de concentration. Le coefficient d'interdiffusion peut être déterminé à partir des valeurs mesurées de teneur en Pu locale (profil de concentration) à différentes distances de l'interface à l'aide d'analyses microsonde électronique ou de mesures SIMS.

Pour ce qui est de la diffusion chimique de l'oxygène dans le MOX, on accole deux substrats de MOX ayant un rapport O/M différent, et le coefficient de diffusion chimique est

déterminé à partir de différentes méthodes dont la dilatométrie ou la thermogravimétrie.

### a) Diffusion chimique des cations U et Pu

Les études employant la spectrométrie alpha haute résolution couplées aux mesures microsonde [158] ou aux mesures SIMS [159] ont montré un minimum d'interdiffusion U/Pu pour un rapport O/M de 1,98 d'après Glasser-Leme *et al.* [158] et de 1,99 pour Noyau [159]. Ces auteurs ont aussi observé une interdiffusion plus forte avec la teneur en Pu, mais probablement liée avec une diminution du rapport O/M. Leurs échantillons contenant les plus fortes teneurs en Pu sont aussi ceux avec le rapport O/M le plus faible. Noyau [159] suggère que le transport cationique s'effectue par un mécanisme lacunaire pour les faibles écarts à la stœchiométrie et les faibles teneurs en Pu (5 - 10 %), et sur un mécanisme interstitiel pour les fortes teneurs (30 - 45 %) avec un rapport O/M entre 1,95 et 1,97. L'auteur a déterminé des énergies d'activation de ces mécanismes entre 2 et 2,7 eV. Berzati [160] a remarqué que l'interdiffusion des U et Pu est minimale pour un certain potentiel oxygène  $pO_2$  (- 350 kJ/mol). Sous atmosphère réductrice (faibles  $pO_2$ ), un mécanisme de migration d'amas – contenant des lacunes d'oxygène et de  $Pu^{3+}$  – prédomine d'après l'auteur. Sous atmosphère oxydante, l'interdiffusion s'effectue majoritairement par un mécanisme lacunaire. Au niveau du minimum d'interdiffusion (en termes de  $pO_2$ ), les résultats de l'auteur indiquent la prépondérance d'un mécanisme interstitiel. Enfin, Berzati [160] a montré que l'effet de la teneur en Pu joue un rôle secondaire par rapport au potentiel oxygène.

### b) Diffusion chimique de l'oxygène

Moore *et al.* [161] ont construit un modèle thermocinétique de l'interdiffusion et de l'autodiffusion de l'oxygène dans  $(U,Pu)O_{2\pm x}$  ajusté sur les données expérimentales disponibles dans la littérature [162, 163, 164, 165, 166, 167]. Concernant l'interdiffusion, toutes les mesures réalisées dans ces études ont été effectuées sur des MOX contenant 20 % de Pu. Ainsi l'effet de la teneur sur l'interdiffusion de l'oxygène n'a donc jamais été étudiée expérimentalement. Cependant, à partir des données sur  $UO_2$  et  $PuO_2$ , le modèle de Moore *et al.* propose une diffusion plus rapide en augmentant la teneur en Pu dans le MOX. Les valeurs de coefficient d'interdiffusion de Bayoglu *et al.* [164, 166] et de Sari *et al.* [163] ont suggéré un maximum de diffusion pour un rapport O/M de 2, alors que D'Annuci *et al.* [162] ont considéré la diffusion chimique de l'oxygène comme étant pratiquement constante en fonction de l'écart à la stœchiométrie. Plusieurs ordres de grandeurs séparent les différentes valeurs de coefficients de diffusion chimique, notamment celles de Kato *et al.* [167] avec les autres études, liées à l'atmosphère réductrice présente durant les mesures de Kato *et al.* et ayant probablement ralenti la diffusion de l'oxygène.

## 2.4.2 Généralités sur l'autodiffusion dans le MOX

Pour observer expérimentalement des phénomènes d'autodiffusion, on étudie la diffusion de traceurs chimiques qui sont plus précisément des isotopes de l'espèce à observer (ex :  $^{18}\text{O}$  pour l'oxygène). Ainsi, il y aura entre les deux substrats accolés, la même concentration chimique de l'espèce migrante considérée, mais pas la même concentration de l'isotope étudié. De la même manière que pour la diffusion chimique, on accède au coefficient d'autodiffusion en mesurant le profil de concentration le long de l'interface.

### a) Autodiffusion des cations U et Pu

Les premières études expérimentales [10, 11, 12] concernant l'autodiffusion des cations dans le MOX sont anciennes et ont été réalisées sur des échantillons ayant des teneurs en Pu comprises entre 18 % et 20 %. Ces différentes mesures ont fourni des coefficients d'autodiffusion, mais pas d'informations sur les mécanismes de diffusion. Les énergies d'activation disponibles sont aux alentours de 4 – 5 eV selon les auteurs. Lindner *et al.* [11] ont obtenu une énergie d'activation légèrement plus élevée pour l'uranium que le plutonium. Cependant, Lambert [168] et Matzke [169] ont mis en évidence plusieurs effets de surface parasites (dégâts lors du polissage, transfert de masse par évaporation-condensation, etc.) à prendre en compte pour obtenir des données fiables. Ces deux auteurs ainsi que Noyau [14] ont alors étudié l'autodiffusion du Pu dans le MOX en prenant en compte les différents effets de surface (Figure 2.4).

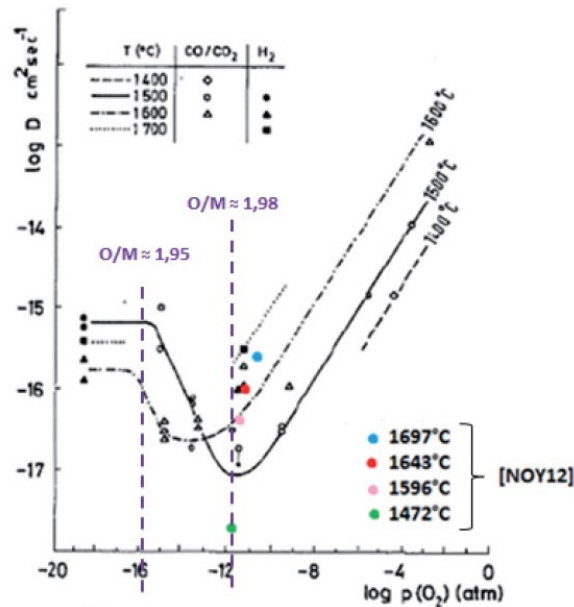


FIGURE 2.4 – Coefficients d'autodiffusion du Pu dans  $\text{U}_{0.82}\text{Pu}_{0.18}\text{O}_{2\pm x}$  mesurés par Lambert [168] (marqueurs et traits noirs) et dans  $\text{U}_{0.55}\text{Pu}_{0.45}\text{O}_{2-x}$  mesurés par Noyau (marqueurs colorés) [14] en fonction du potentiel d'oxygène. Image tirée de la thèse de Berzati [160].

Lambert et Matzke observent un minimum d'autodiffusion des cations pour un rapport O/M égal à 1,98, comme dans le cas de la diffusion chimique, mais aussi un plateau dans la gamme de rapport O/M inférieure à 1,90, et une augmentation de l'autodiffusion pour des rapports O/M supérieurs à 2. Ces deux auteurs suggèrent un mécanisme lacunaire pour l'autodiffusion de cations dans les MOX stœchiométriques et sur-stœchiométriques. Pour les MOX avec un rapport O/M inférieur à 1,97, Matzke estime que les mécanismes interstitiel direct, indirect, et celui faisant intervenir le transport de défauts de Schottky (constitués d'une lacune cationique et deux d'oxygène) sont trois mécanismes potentiellement prédominants. Noyau [14] a calculé le coefficient d'autodiffusion du Pu et a trouvé une énergie d'activation de 6,48 eV dans un MOX contenant 45 % de Pu, associée à un mécanisme interstitiel. L'auteur a constaté un minimum de diffusion pour un rapport O/M égal à 1,99, proche des observations de Matzke et Lambert.

## b) Autodiffusion de l'oxygène

Il existe deux études expérimentales – très récentes – concernant les coefficients d'autodiffusion de l'oxygène dans (U,Pu)O<sub>2</sub> : celle de Vauchy *et al.* [8] dans U<sub>0,55</sub>Pu<sub>0,45</sub>O<sub>2</sub> à 1073 et 1273 K (Fig. 2.5), et celle de Watanabe *et al.* [9] dans les MOX avec 20 % et 30 % de Pu à 1673 K, 1773 K et 1873 K. Vauchy *et al.* [8] ont montré que le mécanisme lacunaire prédomine dans la gamme de pression partielle en oxygène (conditions extérieures) explorée. Les données de Watanabe *et al.* [9] ne dévoilent pas d'effet clair de la teneur en Pu ou du rapport O/M. Les auteurs ont mesuré une énergie d'activation de l'autodiffusion de l'oxygène de 2,57 eV et en ont déduit une énergie de migration de 0,62 eV pour le mécanisme lacunaire et de 1,17 eV pour le mécanisme interstitiel. Watanabe *et al.* [9] estiment que la diffusion est dominée par les défauts interstitiels, majoritaires d'après certaines études expérimentales dans UO<sub>2</sub>. Les données de Vauchy *et al.* ont été utilisées par Moore *et al.* [161] pour construire un modèle d'autodiffusion de l'oxygène dans le MOX. Leur modèle propose un minimum d'autodiffusion à la stœchiométrie (rapport O/M égal à 2), contrairement au cas de la diffusion chimique de l'oxygène dans le MOX qui présente un maximum à la stœchiométrie. Moore *et al.* [161] montrent que l'augmentation de la présence de lacunes (mécanisme lacunaire) accélère la diffusion de l'oxygène dans le MOX sous-stœchiométrique, et que l'accélération observée dans le MOX sur-stœchiométrique est liée à la création d'interstitiels d'oxygène (mécanisme interstitiel).

L'autodiffusion de l'oxygène dans le MOX stœchiométrique a aussi été étudiée par Cooper *et al.* [26] par la simulation atomistique avec le potentiel interatomique CRG. Les auteurs ont calculé les coefficients de diffusion de l'oxygène dans le MOX à partir de l'équation (1.39) (voir sous-partie 1.4.1), et ont montré plusieurs régimes de diffusion (Fig. 2.6a) : un de faible mobilité jusqu'à environ 2600 K avec un effet de la teneur en Pu qui accélère la diffusion, puis un régime de haute mobilité à partir d'environ 2800 K où la teneur en Pu n'a plus d'influence significative. Entre 2600 K et 2800 K, les auteurs décrivent un régime dit transitoire et observent une chute nette de l'énergie d'activation (Fig. 2.6b) de la diffusion anionique, qu'ils associent à l'existence d'une transition de phase qui sera décrite dans la sous-partie 2.5.2.

Cheik Nijfon [15] a calculé en DFT+ $U$  les énergies d'activation des mécanismes lacunaire, interstitiel direct et interstitiel indirect et a montré que le mécanisme lacunaire est le plus favorable dans le MOX stœchiométrique et sous-stœchiométrique, en accord avec l'étude expérimentale de Vauchy *et al.* [8]. Par ailleurs, le mécanisme interstitiel indirect gouverne la diffusion de l'oxygène dans le MOX sur-stœchiométrique d'après les calculs de DFT+ $U$ .

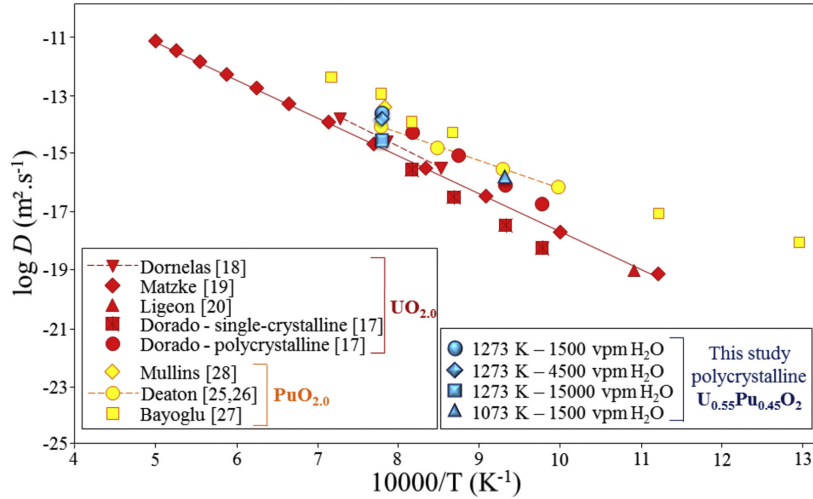


FIGURE 2.5 – Coefficients d'autodiffusion de l'oxygène dans  $U_{0.55}Pu_{0.45}O_2$  provenant de l'étude de Vauchy *et al.* [8] que les auteurs ont comparé avec les valeurs mesurées expérimentalement dans  $UO_2$  et  $PuO_2$ . Extrait de la référence [8].

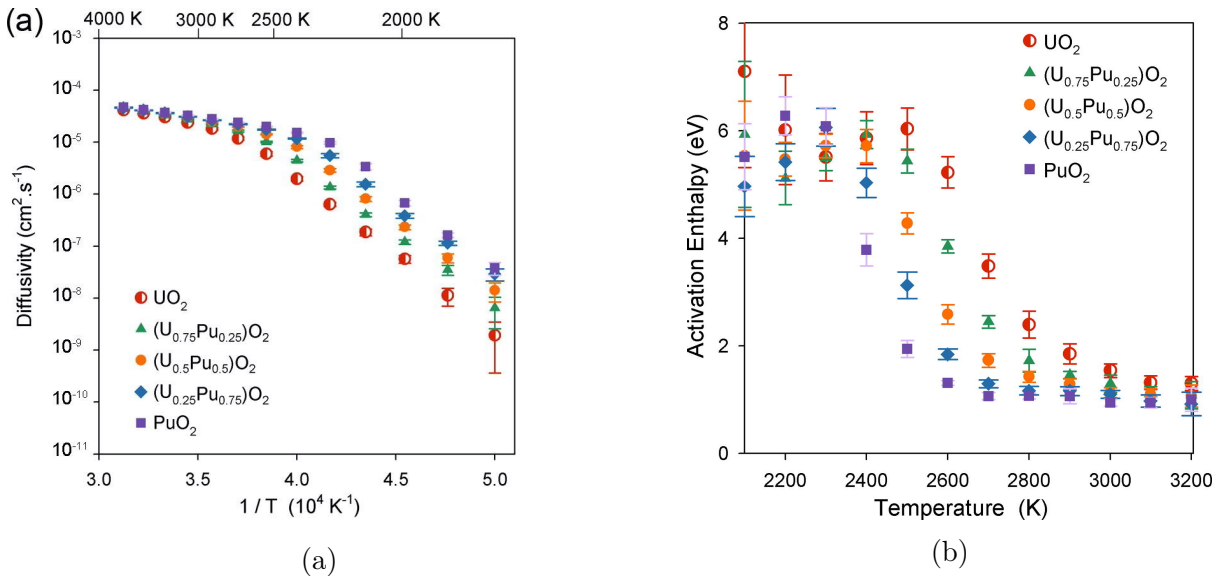


FIGURE 2.6 – Coefficient d'autodiffusion (a) et énergie d'activation (b) de l'oxygène dans le MOX calculés avec le potentiel CRG en fonction de la température et de la teneur en Pu. Extrait de la référence [26].

### 2.4.3 Influence du désordre chimique cationique et de la teneur en Pu sur l'autodiffusion dans le MOX

L'effet de la teneur en Pu sur les énergies d'activation des mécanismes de diffusion dans le MOX n'a pas été établi expérimentalement à cause du manque de données dans la littérature, même si une tendance a parfois été suggérée en comparaison avec les mesures dans  $\text{UO}_2$  et  $\text{PuO}_2$ . Par ailleurs, les propriétés des défauts ponctuels sont notamment liées aux interactions avec les atomes proches autour d'eux. Dans le MOX, ces propriétés sont donc influencés par le désordre chimique cationique qui environne les défauts. L'effet du désordre nécessite d'être connu pour fournir les données les plus précises pour les modèles de diffusion des gaz de fission qui alimentent les codes de performances. Or, l'influence du désordre ne peut pas être explorée expérimentalement. Cette étude a donc été initiée pour le cas des énergies de formation des défauts ponctuels en DFT+ $U$  par Cheik Njifon [15].

#### a) Effet du désordre chimique cationique

Cheik Njifon a étudié l'influence du désordre chimique lié aux premiers voisins cationiques d'une lacune d'oxygène sur les énergies de formation de ce défaut ponctuel dans le MOX  $\text{U}_{0.75}\text{Pu}_{0.25}\text{O}_2$ . L'auteur a calculé l'énergie de formation de la lacune d'oxygène dans quatre configurations (environnements chimiques) premiers voisins différentes autour de ce défaut ponctuel. Pour cela, Cheik Njifon a créé une lacune d'oxygène sur quatre sites différents au sein d'une même boîte SQS. Les quatre environnements chimiques autour de chacune des lacunes créées contiennent respectivement zéro, un, deux, et trois atomes de Pu en position premiers voisins. Dans la structure fluorine, la première sphère de coordinance cationique autour d'une lacune d'oxygène contient quatre atomes. La même procédure a été réalisée dans le cas de l'interstitiel d'oxygène, mais pour des environnements chimiques contenant zéro, un, deux et quatre Pu autour de ce défaut ponctuel, sachant que la première sphère de coordinance autour de l'interstitiel d'oxygène possède six atomes dans la structure fluorine du MOX. L'ensemble de ces calculs ont été effectués dans une même boîte SQS MOX  $\text{U}_{0.75}\text{Pu}_{0.25}\text{O}_2$  contenant 96 atomes générée par von Pezold *et al.* [98]. Les interstitiels et lacunes d'oxygène ont été créés dans différents sites cristallographiques au sein de cette même boîte pour tester les quatre environnements chimiques considérés pour chacun de ces défauts dans son étude.

Les résultats de ces calculs sont exposés sur la Figure 2.7. On remarque que plus il y a d'atomes de plutonium autour de la lacune d'oxygène, plus son énergie de formation est faible (Fig. 2.7a). Les valeurs calculées sont comprises dans un intervalle d'énergie de 0,5 eV. Pour l'interstitiel d'oxygène, l'effet inverse a été observé : plus il y a d'atomes de Pu sur la première sphère de coordinance, plus son énergie de formation est élevée (Fig. 2.7b). La différence d'énergie s'élève à 0,6 eV entre la configuration la plus favorable et la moins favorable.

Ces résultats permettent de donner une première idée de l'influence du désordre chimique cationique sur les énergies de formation des défauts ponctuels dans le MOX. Néanmoins, à

cause des temps de calculs trop coûteux de la DFT, tous les environnements chimiques n'ont pas pu être étudiés. Pour chaque sphère de coordinance cationique contenant  $N$  atomes, il existe en effet  $2^N$  configurations. Ainsi, 16 configurations doivent être explorées autour d'une lacune d'oxygène ( $2^4$ ), et 64 pour l'interstitiel d'oxygène ( $2^6$ ). De plus, 4096 calculs ( $2^{12}$ ) doivent être menés pour connaître l'influence du désordre lié aux douze premiers voisins cationiques autour d'une lacune U/Pu dans le MOX (U,Pu)O<sub>2</sub>. Pour explorer toutes ces configurations possibles, il faut utiliser une méthode moins coûteuse en temps de calcul que la DFT. C'est pourquoi l'utilisation des potentiels interatomiques empiriques est couplée avec la DFT durant la présente thèse.

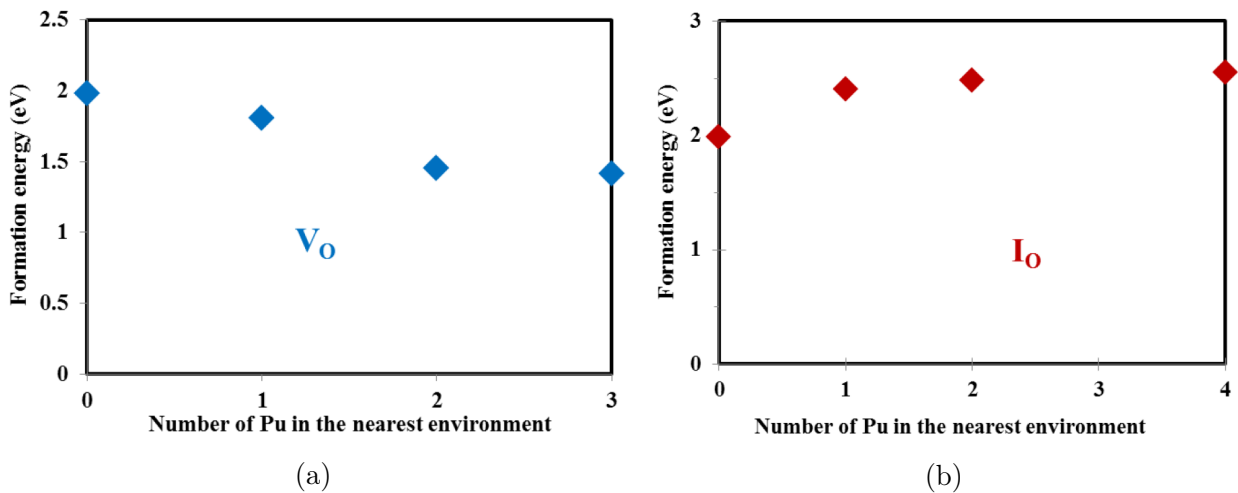


FIGURE 2.7 – Energie de formation de la lacune d'oxygène (a) et de l'interstitiel d'oxygène (b) dans le MOX U<sub>0.75</sub>Pu<sub>0.25</sub>O<sub>2</sub> en fonction du nombre d'atomes de Pu sur la première sphère de coordinance autour des défauts provenant de la thèse de Cheik Njifon [15].

## b) Effet de la teneur en plutonium

Trop peu de données existent dans la littérature pour établir un éventuel effet de la teneur en Pu concernant l'autodiffusion des cations dans le MOX à partir des données expérimentales. Chakraborty *et al.* [170] ont construit un modèle thermocinétique de l'autodiffusion du Pu dans le MOX sur les quelques données expérimentales disponibles. Leur modèle suggère une accélération de la diffusion du plutonium avec la teneur en Pu dans le MOX.

Concernant l'autodiffusion de l'oxygène, trop peu de données expérimentales existent pour établir clairement un effet de la teneur. Côté modélisation, le modèle de Moore *et al.* [161] propose une accélération de l'autodiffusion de l'oxygène avec l'augmentation de la teneur en Pu, de même que Cooper *et al.* [26] en dessous de 2000 K comme cela l'a été montrée dans la sous-partie 2.4.2 (Fig. 2.6).

L'influence de la teneur en Pu sur les énergies de formation et de migration de différents défauts ponctuels a été étudiée par Cheik Njifon [15] dans des boîtes SQS [98] de MOX contenant 96 atomes. Concernant les énergies de formation, les cas de la lacune (Fig. 2.8a)



et de l'interstitiel d'oxygène (Fig. 2.8b) ont été analysés. Ces propriétés ont été déterminées dans des boîtes d'atomes de MOX contenant 12,5 %, 25 %, 50 % et dans  $\text{PuO}_2$ . Les calculs ont été effectués dans une seule boîte de simulation pour une teneur en Pu donnée. L'auteur n'a pas observé une nette tendance de la teneur en Pu sur ces propriétés (Figure 2.8). La raison la plus probable à cela serait que l'effet du désordre cationique lié aux environnements chimiques proches autour du défaut serait prépondérant face à l'effet de la teneur en Pu sur les énergies de formation des défauts ponctuels dans le MOX.

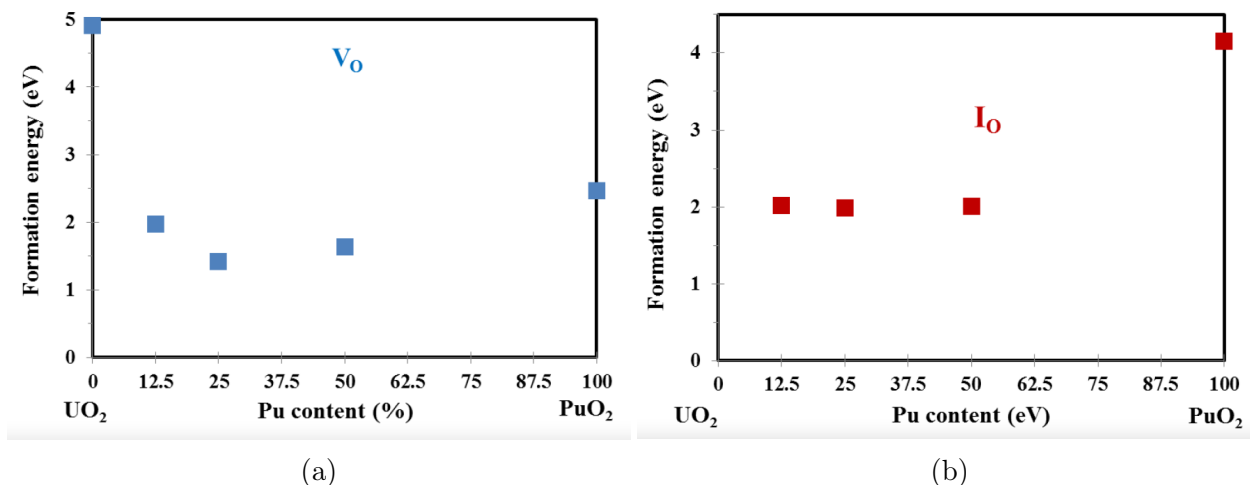


FIGURE 2.8 – Effet de la teneur en Pu sur l'énergie de formation de la lacune d'oxygène (a) et de l'interstitiel d'oxygène (b) dans le MOX  $\text{U}_{0.75}\text{Pu}_{0.25}\text{O}_2$  provenant de la thèse de Cheik Njifon [15].

Cheik Njifon [15] a calculé les énergies de formation des défauts de Schottky liés dans le MOX  $\text{U}_{0.75}\text{Pu}_{0.25}\text{O}_2$  ainsi que dans  $\text{PuO}_2$ . Un défaut de Schottky lié est constitué d'une lacune d'uranium ou de plutonium et de deux lacunes d'oxygène premiers voisins du cation. On note BSD1, BSD2 et BSD3 les trois types de défauts de Schottky liés. La différence entre les trois BSD réside dans la distance séparant les deux lacunes d'oxygène (voir 1.4.2). Cheik Njifon a différencié l'énergie de formation d'un BSD U et d'un BSD Pu dans  $(\text{U},\text{Pu})\text{O}_2$ , c'est-à-dire les cas où la lacune cationique du BSD est remplacée par un  $\text{U}^{4+}$  ou par un  $\text{Pu}^{4+}$ . Ses résultats sont reportés dans la table 2.2. En comparant ces résultats avec les études antérieures en DFT+ $U$  sur  $\text{UO}_2$  [171, 172], la teneur en Pu augmente l'énergie de formation des défauts de Schottky. Cependant, l'effet du désordre chimique, dans le cas du MOX, n'a pas été pris en compte et n'est pas connu sur cette propriété des BSD. Ainsi, cette tendance ne peut pas être affirmée avec certitude. Ceci sera justement étudié dans le cadre de cette présente thèse à l'aide de l'approche couplée DFT/potentiels empiriques dans le chapitre 4.

Enfin, Cheik Njifon [15] a étudié l'effet de la teneur en Pu sur les énergies de migration de la lacune d'uranium et de l'interstitiel de plutonium. Pour cela, l'auteur a calculé en DFT+ $U$  les barrières d'énergie de chacun de ces mécanismes à l'aide de la méthode NEB (voir sous-partie 1.4.2) dans les MOX  $\text{U}_{0.75}\text{Pu}_{0.25}\text{O}_2$ ,  $\text{U}_{0.69}\text{Pu}_{0.31}\text{O}_2$ ,  $\text{U}_{0.50}\text{Pu}_{0.50}\text{O}_2$ . Pour la lacune d'uranium, la barrière de migration est plus faible que dans  $\text{U}_{0.75}\text{Pu}_{0.25}\text{O}_2$ , avec un écart d'énergie de presque 0,3 eV. Pour l'interstitiel de plutonium, la valeur de barrière de

migration dans  $U_{0.50}Pu_{0.50}O_2$  dépasse de seulement 0,1 eV celle calculée dans  $U_{0.69}Pu_{0.31}O_2$ .

TABLE 2.2 – Energie de formation des défauts de Schottky de charge neutre obtenue en DFT+ $U$  dans  $UO_2$  par Dorado [171], ainsi que dans  $U_{0.75}Pu_{0.25}O_2$  et  $PuO_2$  par Cheik Njifon [15]. Les unités des valeurs sont en eV.

Défaut	$UO_2$	$U_{0.75}Pu_{0.25}O_2$	$PuO_2$
BSD1 Pu	–	4,08	5,57
BSD2 Pu	–	3,35	4,85
BSD3 Pu	–	3,74	4,32
BSD1 U	3,32	3,93	–
BSD2 U	2,54	3,51	–
BSD3 U	2,82	3,51	–

## 2.5 Propriétés thermodynamiques

Les données expérimentales concernant les propriétés thermodynamiques du MOX sont rares, notamment à haute température. Pourtant, la connaissance de la conductivité thermique et de la température de fusion est d'un intérêt crucial pour un combustible. En termes de performance, le combustible doit transmettre la chaleur le plus efficacement possible pour optimiser la production d'électricité. Les céramiques comme le MOX ont cependant une conductivité thermique relativement faible. À titre d'exemple, celle d' $UO_2$  se situe aux alentours de  $5 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  à 1000 K. En contrepartie, les oxydes d'actinides possèdent une température de fusion élevée (aux alentours de 3000 K) ce qui est un avantage majeur pour garantir aisément une marge à la fusion en réacteur. Il est essentiel que le combustible n'atteigne pas la fusion pour des raisons de sûreté. Quand le combustible fond, les éléments radioactifs sont plus susceptibles d'être relâchés dans l'environnement.

Plusieurs propriétés thermodynamiques gouvernent la performance d'un combustible comme la dilatation thermique et la capacité calorifique. L'état de l'art concernant les mesures et les calculs de dilatation thermique a été présenté dans la sous-partie 2.1.3. La capacité calorifique, faisant l'objet de plusieurs débats dans la littérature notamment pour  $UO_2$ , sera traitée après une revue générale concernant la conductivité thermique et la température de fusion du MOX.

### 2.5.1 Généralités sur les propriétés thermodynamiques du combustible MOX

#### a) Conductivité thermique

Carbajo *et al.* [18] ont publié une revue détaillant les mesures expérimentales disponibles concernant les différentes propriétés du MOX (Figure 2.9). Concernant la conductivité ther-

mique, les études s'accordent au sujet de la diminution de la conductivité thermique avec l'augmentation de l'écart à la stœchiométrie et de la température jusqu'à 2000 K. Les mesures répertoriées dans cette revue montrent que la conductivité thermique croît avec la température au-delà de 2000 K. Bien que Carbajo *et al.* [18] suggèrent une diminution de la conductivité thermique avec l'ajout de Pu dans le MOX, confirmée par les mesures de Vasudeva Rao *et al.* [173], aucun accord n'est établi à ce jour. Philipponneau [174] et Kato *et al.* [175] ont établi une corrélation mais n'y ont pas inclus d'effet de la teneur en Pu. Récemment, Cozzo *et al.* [176] ont montré par mesures laser flash une conductivité thermique plus élevée pour PuO<sub>2</sub> que pour UO<sub>2</sub> [17] à 500 K, contrairement à la recommandation de Carbajo mais en accord avec les calculs DFT de Wang *et al.* [177]. Par ailleurs, Duriez *et al.* [178], à l'aide de mesures laser flash, n'ont pas observé d'effet de la teneur en Pu sur des échantillons de MOX contenant jusqu'à 40 % de Pu.

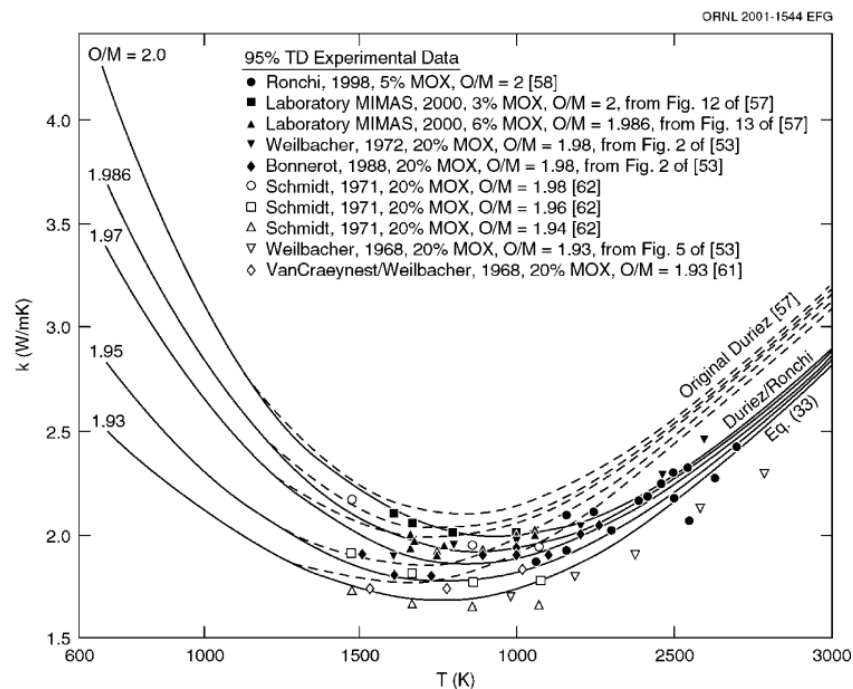


FIGURE 2.9 – Comparaison des données et recommandations expérimentales de la conductivité thermique du MOX répertoriées dans la revue de Carbajo *et al.* [18].

La conductivité thermique se détermine à partir de la connaissance des flux de chaleurs et du gradient de température dans un matériau. Plusieurs approches sont possibles pour calculer la conductivité thermique en dynamique moléculaire. Soit on impose un flux de chaleur au sein de la boîte et on en déduit le gradient de température dans la boîte de simulation (approche de Müller-Plathe [179]), soit on impose le gradient de température et on calcule les fluctuations de chaleur (approche de Green-Kubo [180, 181]). Les calculs avec le potentiel d'Arima [79, 154] ont montré une diminution de la conductivité thermique avec l'augmentation de l'écart à la stœchiométrie, en accord avec l'expérience. Concernant l'effet de la température, seul le potentiel de Yamada [78] donne un minimum à 2000 K, les autres potentiels n'ont soit pas été utilisés au-delà de cette température [182], soit ont montré une

conductivité thermique monotone décroissante [183]. Concernant l'effet de la teneur en Pu, Nichenko *et al.* [184] ont conclu, à l'aide de calculs avec le potentiel d'Arima, sur l'existence d'un minimum à 45 % de Pu, malgré un très léger effet de la teneur pour une température donnée. Cooper *et al.* [182] ont montré avec le potentiel CRG une augmentation stricte de la conductivité thermique avec la teneur en Pu, avec des valeurs proches des recommandations de Fink [17] pour  $\text{UO}_2$  et des mesures de Cozzo *et al.* [176] pour  $\text{PuO}_2$  à 500 K.

## b) Température de fusion

Dans un matériau binaire et hétérogène comme le MOX, il existe une gamme de température au sein de laquelle les phases liquides et solides coexistent. Ainsi, la température de solidus  $T_S$  est la température à laquelle s'amorce la fusion, et la température liquidus  $T_L$  celle où tout le matériau est à l'état liquide.

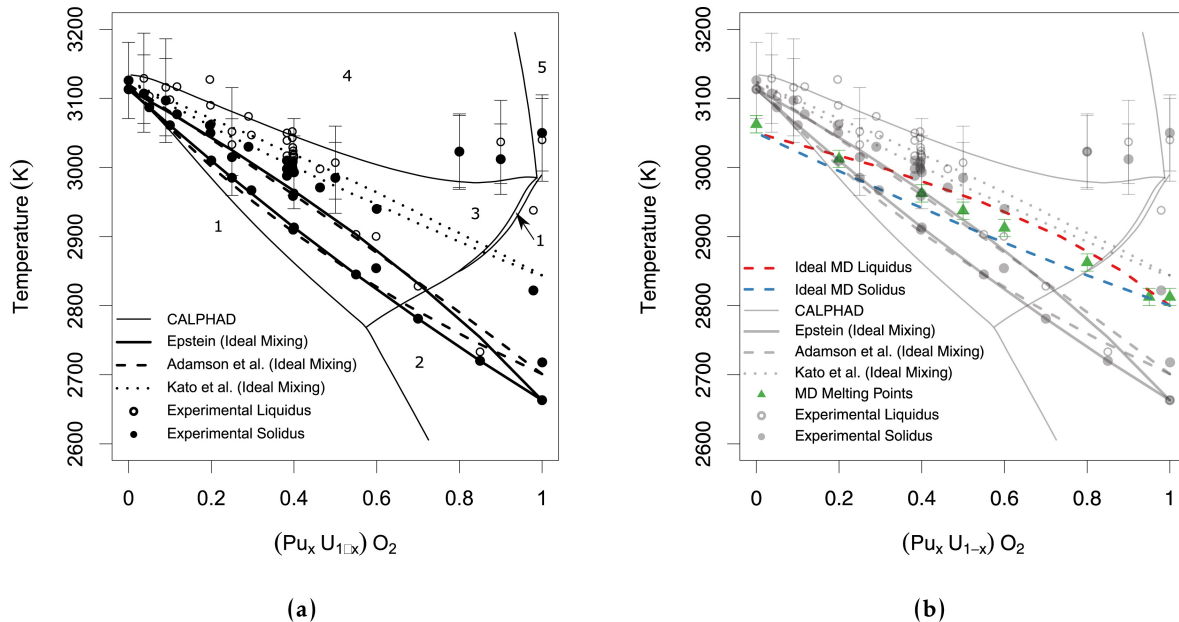


FIGURE 2.10 – (a) Données expérimentales du diagramme de phase binaire de  $(\text{U,Pu})\text{O}_2$  [185, 186, 187, 188, 189]. Les étiquettes 1, 2, 3, 4 et 5 font référence aux phases solide, solide/gaz, solide/liquide, liquide et liquide/gaz déterminées par la méthode CALPHAD [188]. (b) Données expérimentales (gris) et température de fusion calculée en dynamique moléculaire classique [190] par la *moving interface method* (marquers verts). Les courbes rouges et bleues correspondent aux températures de solidus et de liquidus idéales. Extrait de la référence [190].

Les expressions polynomiales de Carbajo *et al.* [18] décrivant  $T_S$  et  $T_L$  en fonction de la teneur en Pu suggèrent que ces deux grandeurs se situent entre les températures de fusion de  $\text{UO}_2$  (3120 K) et de  $\text{PuO}_2$  (2700 K) proposées par Adamson *et al.* [185]. Mais cette tendance a été remise en cause par Böhler *et al.* [186] et De Bruycker *et al.* [191] ayant trouvé un

minimum atteint pour une teneur en Pu entre 40 % et 80 % de Pu. Ces études ont été menées après que la température de fusion de  $\text{PuO}_2$  a été réévaluée à 3017 K [192]. Il a été en effet remarqué que les mesures antérieures avaient utilisées des capsules en tungstène qui ont réagi chimiquement avec le plutonium et a fait baisser la température de fusion mesurée des échantillons de  $\text{PuO}_2$  [187, 193].

Dans un matériau réel, la fusion s'amorce à partir de germes, liés à la présence de défauts dans le cristal. Or, pour calculer la température de fusion d'un composé à la stœchiométrie en dynamique moléculaire, aucun défaut n'est présent dans le cristal, et donc la simulation prédit la fusion plus tardivement : on parle de surfusion pour évoquer ce phénomène. Pour y remédier, plusieurs méthodes ont été développées, dont la *moving interface method* [194], qui consiste à réaliser une dynamique à une température  $T$  sur une boîte contenant à la fois les phases solide et liquide, et d'observer le déplacement de l'interface séparant les deux phases pour déterminer si le matériau est solide ou liquide à la température  $T$  considérée. Dans le cas du MOX, Galvin *et al.* [190], à l'aide cette méthode, ont trouvé une relation monotone concernant  $T_S$  et  $T_L$  (Figure 2.10). Les auteurs avancent que le minimum observé expérimentalement [186, 191] pourrait s'expliquer par des variations du rapport O/M du fait de la formation d'une phase gazeuse oxygène lors de leurs mesures réalisées sur des MOX sous-stœchiométriques. Une autre hypothèse proviendrait du fait de la formation de paire de Frenkel cationique (création d'un interstitiel et d'une lacune), favorisée dans le MOX par rapport à  $\text{UO}_2$  et  $\text{PuO}_2$  [190], qui contribuerait à abaisser la température de fusion.

## 2.5.2 Débats dans la littérature à propos de la capacité calorifique du MOX

La capacité calorifique  $C_p$  d'un matériau caractérise sa capacité à stocker l'énergie. En termes simples, c'est la quantité d'énergie qu'il faut apporter au matériau pour augmenter sa température d'un degré. Cette propriété se déduit à partir de la détermination de sa variation d'enthalpie. À ce jour, dans la plupart des mesures expérimentales et des études théoriques, la capacité calorifique a été définie en dérivant une expression analytique de l'enthalpie ajustée sur les données – calculées ou mesurées – obtenues par l'auteur. Très peu d'études expérimentales existent dans la littérature concernant la capacité calorifique du MOX [195, 196, 197, 198]. Les mesures ont été réalisées sur des échantillons contenant entre 20 et 65 % de teneur en Pu et présentant un rapport O/M entre 1,97 et 2,0. Seules les mesures de Leibowitz *et al.* [195] ont été effectuées jusqu'à l'approche de la température de fusion (3000 K), les autres études n'ont pas proposé de données au-delà de 2000 K. Ces études proposent une légère augmentation de la capacité calorifique avec la teneur en Pu à température fixe, et un comportement croissant et monotone en fonction de la température [199]. Les données expérimentales sur le MOX étant très rares, la corrélation de référence, provenant de l'étude de Fink [16], a été obtenue à partir des expressions des capacités calorifiques de  $\text{UO}_2$  et  $\text{PuO}_2$  telles que :

$$C_p(\text{U}_{1-y}\text{Pu}_y\text{O}_2) = (1 - y)C_p(\text{UO}_2) + yC_p(\text{PuO}_2) \quad (2.2)$$

La recommandation proposée par Fink [16] contient les effets de la température et de la teneur en Pu observés expérimentalement dans le nombre limité d'études mentionnées précédemment.

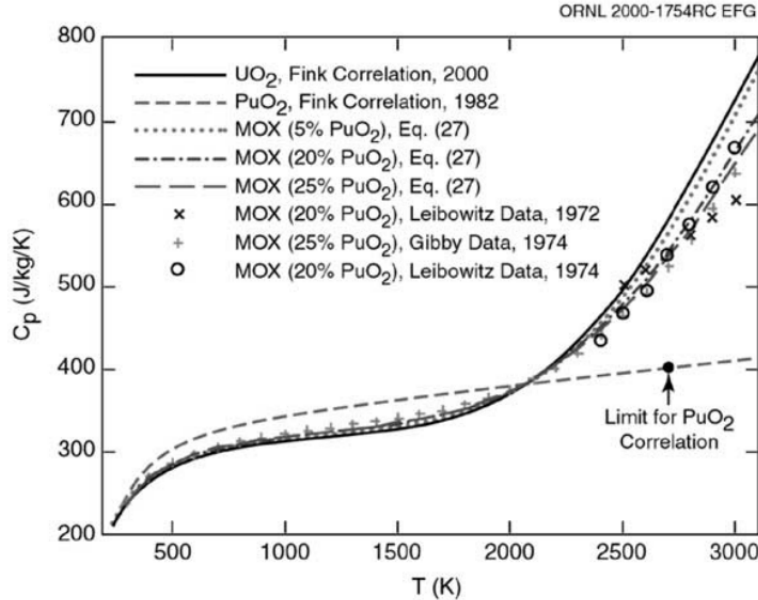


FIGURE 2.11 – Comparaison des mesures et des recommandations expérimentaux de capacité calorifique de  $U_{1-y}Pu_yO_2$  répertoriées dans la revue de Carbajo *et al.* [18].

Le potentiel CRG [26, 28], dans le cadre de simulations de dynamique moléculaire et de type Monte Carlo, a été utilisé pour calculer la capacité calorifique du MOX. Cooper *et al.* [26] l'ont déduit par différence finie entre deux points d'enthalpie séparés de  $\Delta T = 50K$ , alors que Takoukam-Takoundjou *et al.* [28] l'ont calculée à partir d'une formule décrivant des fluctuations d'énergie. Les deux auteurs ont tout d'abord montré que la teneur en Pu n'a pas d'effet sur la capacité calorifique du MOX en dessous de 2000 K (Figs 2.12 et 2.13) contrairement aux recommandations expérimentales de Fink. De plus, leurs calculs ont dévoilé l'existence d'un pic de capacité calorifique au-delà de 2000 K, contrairement aux mesures expérimentales qui montrent un comportement monotone. Les calculs ont aussi retrouvé ce pic pour UO<sub>2</sub> et PuO<sub>2</sub>. Cooper *et al.* ont trouvé un effet clair de la teneur en Pu sur le pic de capacité calorifique (Figure 2.12) mais n'ont pas analysé l'effet du choix de la valeur de  $\Delta T$  qui influence directement la valeur du  $C_p$ . Takoukam-Takoundjou *et al.* (Fig. 2.13) montrent une dispersion des résultats au niveau du pic car la méthode utilisée par l'auteur se basent sur les fluctuations d'énergie qui sont très élevées dans cette gamme de température.

Or, dans le cas d'UO<sub>2</sub>, plusieurs auteurs [19, 20, 21, 22, 23] ont observé expérimentalement ce pic qu'ils ont associé à la signature d'une transition de phase dite de Bredig [24]. Cette transition de phase a été observée par Dworkin et Bredig [24] dans de nombreux solides ioniques cristallisant dans la structure fluorine à la température  $T_B$  telle que  $T_B = 0,8 T_F$ , avec  $T_F$  la température de fusion. Dans les oxydes d'actinides, la transition de Bredig se manifeste physiquement comme une fusion du sous-réseau oxygène, liée à une mobilité dite

*superionique* des ions oxygène [200]. Néanmoins, des auteurs [201, 202] n'ont pas retrouvé expérimentalement de manifestation de la transition de Bredig dans  $\text{UO}_2$ . Dans le MOX, les mesures qui ont été effectuées au-delà de 2000 K n'ont pas observé de pic de capacité calorifique caractéristique de cette transition de phase. Dans  $\text{PuO}_2$ , aucune mesure à haute température n'est disponible dans la littérature. Ainsi, cette dernière n'a jamais été intégrée dans les corrélations de capacité calorifique d' $\text{UO}_2$  et du MOX [16, 18], souvent construites à partir de loi de mélange dite de Kopp-Neumann (Eq. 2.2).

Plusieurs raisons pourraient expliquer les désaccords aussi bien à hautes températures ( $T > 2000$  K) concernant la transition de Bredig qu'à basse température ( $T < 2000$  K) à propos de l'effet de la teneur en Pu. Tout d'abord, le rapport O/M est une grandeur difficile à contrôler expérimentalement et qui a tendance à diminuer avec l'augmentation de la température. Le rapport O/M a un impact notable sur de nombreuses propriétés, il est donc fort probable que d'éventuelles variations de cette grandeur aient pu influencer sur les résultats des mesures. En ce qui concerne les mesures à hautes températures, certains auteurs ont employé des méthodes expérimentales (méthodes dites « indirectes » qui consiste à mesurer une différence de chaleur) qui manquent de fiabilité à hautes température à cause des grandes pertes de chaleur. De plus, entre 2500 K et 3000 K, de fortes fluctuations d'énergie ont lieu dans cette gamme de température, qui seraient d'autant plus amplifiées par l'occurrence de la transition de Bredig si celle-ci est avérée. Ces fluctuations créent une dispersion des valeurs d'enthalpie mesurées et calculées, ce qui rajoutent une incertitude quant aux expressions analytiques ajustées sur ces données. Enfin, comme la capacité calorifique a généralement été obtenue en dérivant une loi ajustée sur des données d'enthalpie, les effets de la teneur en Pu et de la température observés sont intrinsèquement liés à l'expression mathématique choisie par les différents auteurs pour décrire l'enthalpie. Par ailleurs, la plupart des expressions analytiques de  $C_p$  proposées ont été déduites à partir de données mesurées en dessous de 2000 K, mais extrapolées jusqu'à la température de fusion ou presque [16, 18]. Ainsi, une incertitude significative règne sur la validité des expressions de  $C_p$  au-delà de 2000 K.

Un des axes majeurs de cette présente thèse est d'appliquer l'approche couplée DFT et potentiels empiriques pour calculer – sans dériver de loi ajustée sur les données d'enthalpie – la capacité calorifique du MOX afin de trouver un consensus quant à l'effet de la teneur en Pu à basse température, et à l'existence de la transition de Bredig dans le MOX. L'intérêt d'établir un tel consensus est primordial, car il permettrait ainsi de proposer une nouvelle loi de capacité calorifique fiable pour les codes de performance.

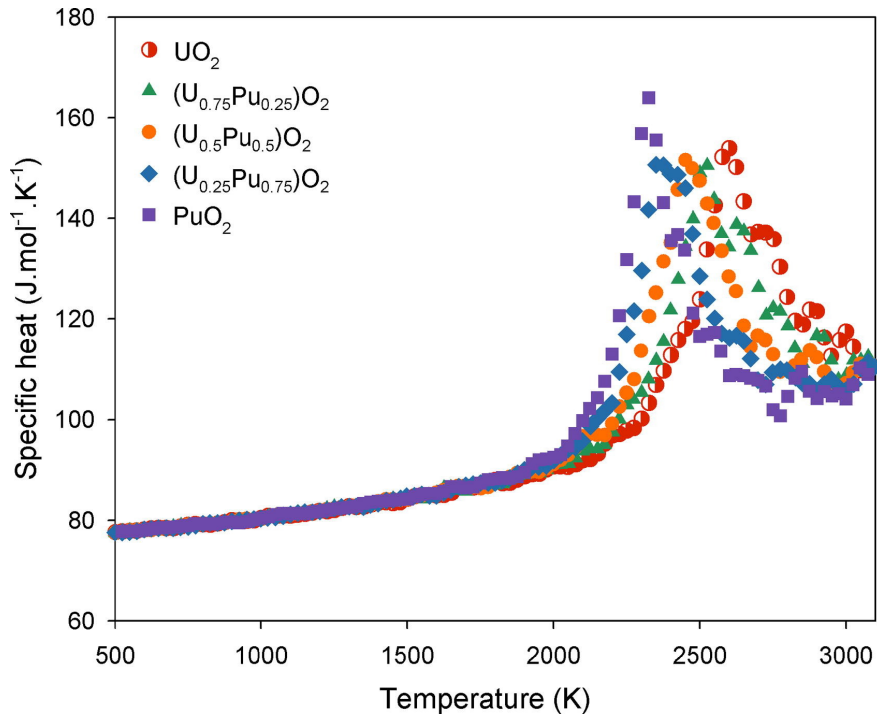


FIGURE 2.12 – Capacité calorifique de  $U_{1-y}Pu_yO_2$  par le potentiel CRG via la dynamique moléculaire. Extrait de la référence [26]

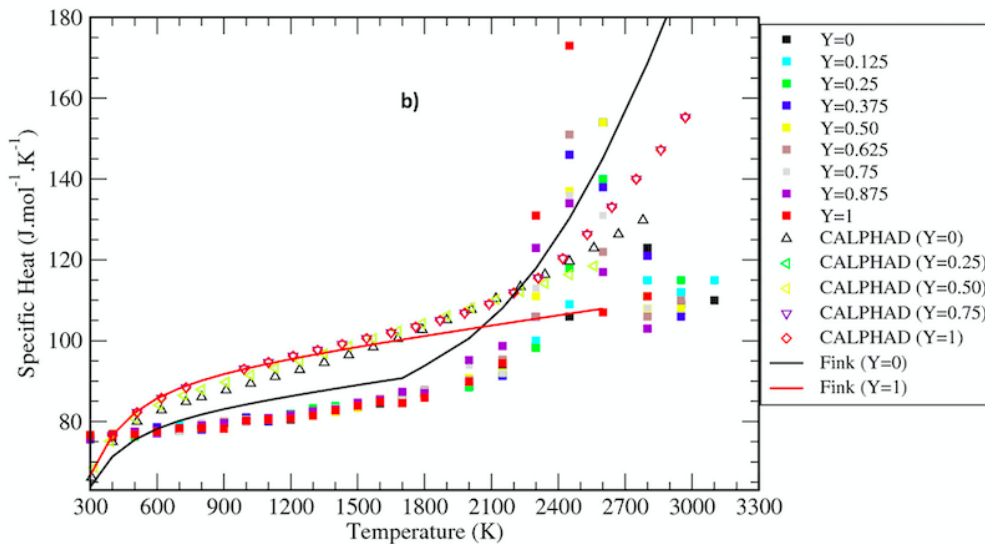


FIGURE 2.13 – Comparaison des calculs de capacité calorifique de  $U_{1-y}Pu_yO_2$  par le potentiel CRG via des simulations Monte Carlo [28] (carrés pleins), avec les calculs CALPHAD [188] (triangles) et les recommandations expérimentales de Fink [16] pour  $UO_2$  et  $PuO_2$  (traits pleins). Extrait de la référence [28].



## Chapitre 3

# Détermination en potentiels empiriques de la sphère d'influence du désordre chimique sur les énergies de formation des défauts ponctuels dans $(\text{U,Pu})\text{O}_2$

Le désordre chimique cationique constituant le MOX a été détaillé dans la partie 2.1.1. Une des conséquences de ce désordre est l'existence d'une multitude de répartitions possibles des ions  $\text{U}^{4+}$  et  $\text{Pu}^{4+}$  autour d'un défaut ponctuel. Or, l'énergie de formation d'un défaut ponctuel dans le MOX varie en fonction de la configuration cationique qui environne le défaut ponctuel étudié [15]. L'ensemble de ces énergies de formation pour un défaut donné sont comprises dans un intervalle d'énergie qui peut être relativement important [15]. Il est essentiel de connaître précisément cet intervalle car les énergies de formation des défauts sont utilisées en données d'entrée de nombreux codes aux échelles supérieures. Un des buts cruciaux de la présente thèse est de déterminer précisément cet intervalle qui traduit l'influence du désordre chimique sur cette propriété de transport atomique. Pour cela, il faut effectuer une grande quantité de calcul pour explorer toutes ces configurations ou du moins un échantillon représentatif. Face à l'ampleur du nombre de calculs à réaliser, cette tâche ne peut être accomplie par la DFT, c'est pourquoi les potentiels interatomiques empiriques sont employés dans ce chapitre.

### 3.1 Présentation du problème

A priori, l'approche la plus intuitive pour déterminer l'influence du désordre chimique cationique sur les énergies de formation des défauts ponctuels dans le MOX est de calculer, dans un premier temps, cette propriété dans toutes les supercellules de MOX possibles – pour une taille donnée – à l'aide des potentiels interatomiques empiriques. Ensuite, à partir des résultats obtenus, quelques calculs DFT sur des configurations ciblées sont reproduits

pour valider les résultats en potentiels interatomiques empiriques.

Avec le potentiel CRG, utilisé dans cette étude, le calcul d'une énergie de formation d'un défaut dans le MOX coûte environ 1 heure cpu. Ainsi, avec ce potentiel interatomique empirique, on peut explorer cette propriété des défauts ponctuels dans  $10^4$  configurations : le coût en temps de calcul devient trop élevé au-delà de cet ordre de grandeur vis-à-vis des ressources de calcul dont nous disposons. Dans le tableau 3.1 est reporté le nombre de supercellules de MOX avec des configurations chimiques différentes qui existent pour une taille de boîte et une teneur en Pu données. Ces valeurs sont déterminées à partir du calcul combinatoire, *i.e.* d'après la relation ci-dessous :

$$C_n^k = \frac{n!}{k!(n-k)!} \quad (3.1)$$

avec  $k$  le nombre de Pu dans la supercellule et  $n$  le nombre de cations U et Pu. Au regard du tableau 3.1, on constate que le nombre de configurations possibles peut être astronomique même pour des tailles de boîtes restreintes. L'ordre de grandeur du nombre de supercellules existantes est inférieur à  $10^5$  uniquement dans le cas des boîtes de 96 atomes avec une teneur en Pu inférieure à  $\sim 12\%$  – ou supérieure à  $\sim 88\%$ . Cette taille de boîte est trop faible pour des études en potentiels empiriques à cause du rayon de coupure des interactions à courte portée fixée à 11 Å dans le cas du potentiel CRG. Par conséquent, du fait des grands nombres de configurations exposés dans le tableau 3.1, il est impossible, même en potentiels interatomiques empiriques, de calculer l'énergie de formation dans un échantillon représentatif de configurations chimiques du MOX (U,Pu)O<sub>2</sub>.

TABLE 3.1 – Nombre de configurations possibles de MOX (U,Pu)O<sub>2</sub> en fonction de la teneur en Pu et du nombre d'atomes dans une boîte de simulation d'après l'équation (3.1)

Nombre d'atomes	$\sim 12\%$ Pu et $\sim 88\%$ Pu	25 % Pu et 75 % Pu	50 % Pu
96	$3,6 \times 10^4$	$1,05 \times 10^7$	$6,0 \times 10^8$
324	$3,5 \times 10^{14}$	$2,0 \times 10^{25}$	$2,5 \times 10^{31}$
768	$2,7 \times 10^{35}$	$1,9 \times 10^{61}$	$5,8 \times 10^{75}$

L'un des axes majeurs de cette thèse, et qui est présenté dans ce chapitre, fut de trouver une stratégie pour déterminer l'influence du désordre sur l'énergie de formation des défauts ponctuels dans le MOX, tout en s'émancipant de cette quantité de calcul astronomique, c'est-à-dire en limitant le nombre de configurations à explorer. Pour cela, nous nous sommes basés sur le fait que la valeur de l'énergie de formation d'un défaut ponctuel dans un matériau dépend principalement des interactions des atomes proches autour du défaut. En partant de ce principe, il paraît légitime d'émettre l'hypothèse que l'énergie de formation d'un défaut ponctuel ne varie plus de manière significative en fonction de la manière dont sont distribués les U et Pu au-delà d'une certaine distance  $R_D$  autour de ce défaut. Par conséquent, le but de ce chapitre est de trouver la distance  $R_D$  dans le cas du MOX. Ceci nous permettra ensuite d'explorer uniquement les configurations cationiques possibles jusqu'à la distance  $R_D$  autour des défauts considérés et de déterminer leur influence sur la valeur de leur énergie de formation.

La stratégie mise en place dans cette présente thèse est de calculer l'énergie de formation dans des boîtes d'atomes générées avec une méthode spécifique. Dans un premier temps sera présentée la méthode de génération des configurations mise en œuvre pour déterminer la distance  $R_D$  dans le cas des défauts de Schottky et de la lacune d'oxygène, puis les résultats obtenus seront commentés et discutés.

## 3.2 Méthodes de génération des configurations

Dans ce chapitre, l'énergie de formation des défauts ponctuels a été calculée dans des boîtes ordonnées, désordonnées, ainsi que des boîtes dites « composites », *i.e.* qui mélangent des zones ordonnées et des zones désordonnées. Les configurations « composites » sont élaborées à partir de supercellules ordonnées et de supercellules désordonnées contenant une teneur en Pu de 50 %. Les configurations désordonnées sont générées à l'aide de la méthode SQS [93].

### 3.2.1 Supercellules ordonnées

Quatre boîtes ordonnées différentes de MOX  $U_{0.5}Pu_{0.5}O_2$  de 2592 atomes ont été générées. Ces supercellules sont représentées sur les figures 3.1 et 3.2. Deux d'entre elles présentent une alternance de plans cationiques : chaque plan contient uniquement des ions uranium ou uniquement des ions plutonium (Figure 3.1). Nous appelons les boîtes des figures 3.1a et 3.1b comme « boîte plans 1 » et « boîte plans 2 » respectivement. La différence entre les deux boîtes repose sur la direction de la normale des plans, qui est la droite de direction [001] pour la boîte plans 1 et la droite [101] pour la boîte plans 2.

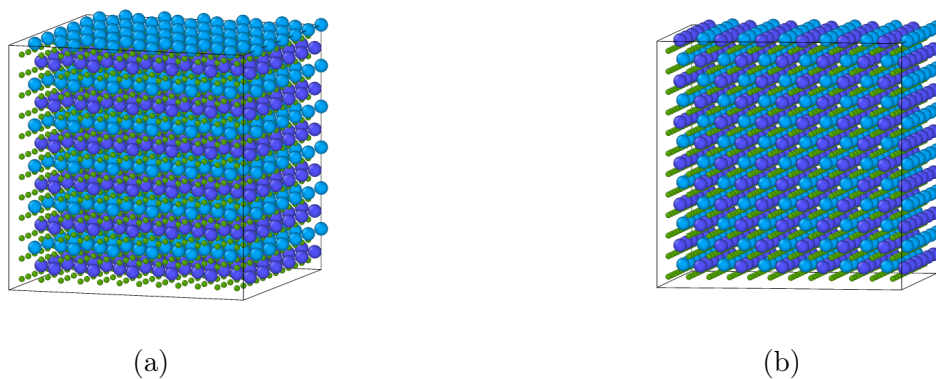


FIGURE 3.1 – Supercellules ordonnées de 2592 atomes générées présentant une alternance de plan U/Pu ayant pour normale la droite [001] (a) et [101] (b). En bleu clair sont les ions  $U^{4+}$ , en bleu foncé les  $Pu^{4+}$  et en vert les anions  $O^{2-}$ .

La troisième est une boîte dite « démixée », c'est-à-dire une configuration dans laquelle tous les uraniums sont d'un côté de la boîte, et tous les plutonium d'un autre côté (Figure

3.2a). Nous appelons arbitrairement cette configuration « boîte démixée 1/2 ». Enfin, l'ultime boîte ordonnée construite est une boîte démixée « en huit » (Figure 3.2b). Cette dernière est divisée en huit cubes composés chacun soit uniquement d'uranium soit uniquement de plutonium sur le réseau *cf*c. Nous appelons cette supercellule « boîte démixée 1/8 ».

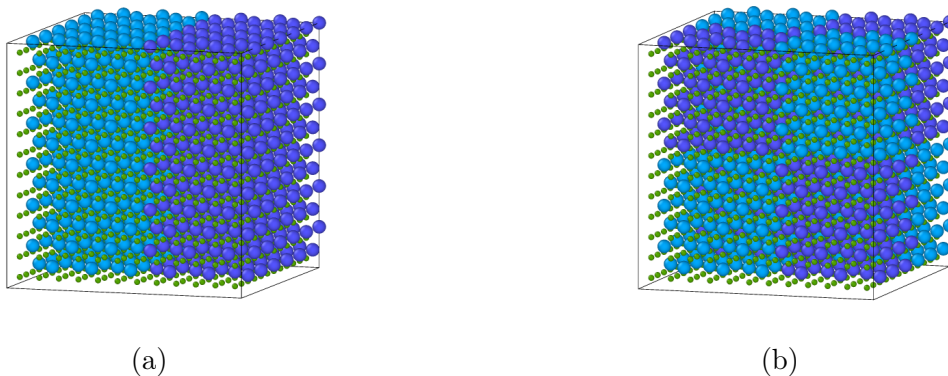


FIGURE 3.2 – Supercellules ordonnées de 2592 atomes générées présentant une démixtion. En bleu clair sont les ions  $U^{4+}$ , en bleu foncé les  $Pu^{4+}$  et en vert les anions  $O^{2-}$ .

### 3.2.2 Supercellules désordonnées : boîtes SQS

Dans le même temps, dix boîtes désordonnées de MOX  $U_{0.5}Pu_{0.5}O_2$  de 2592 atomes ont été générées à l'aide de la méthode SQS via le code ATAT. Pour la génération SQS, 40 amas ont été inclus pour le calcul des fonctions de corrélation. Ces amas contiennent entre 2 et 6 atomes. Différents rayons de coupure  $r_c$  ont été fixés : les amas dont la distance entre deux atomes dépassent ce rayon de coupure n'ont pas été pris en compte pour la génération SQS. Les valeurs de  $r_c$  sont égales à 15 Å pour les paires, 9 Å pour les triplets, et 6 Å pour les quadruplets, quintuplets et sextuplets. Pour fixer ces valeurs, nous avons pris comme point de départ le jeu d'amas considéré par von Pezold *et al.* [98] pour générer les boîtes SQS considérées dans leurs travaux, puis nous avons augmenté les valeurs des rayons de coupure, après avoir remarqué qu'une telle procédure permettait de diminuer la valeur de la fonction  $F$  (Eq. 1.38 de la sous-partie 1.3.3). De plus, nous avons ajouté l'inclusion d'amas sextuplets dans notre jeu d'amas. Pour obtenir dix boîtes SQS distinctes en sortie de génération, une graine aléatoire différente a été fixée en entrée de chaque génération SQS. Une des dix boîtes SQS générées est illustrée sur la figure 3.3.

### 3.2.3 Supercellules composites

Une fois que les boîtes SQS et ordonnées ont été construites, des configurations supplémentaires ont été générées à partir d'une procédure originale. La procédure qui suit est illustrée sur la figure 3.4. Par soucis de clarté, cette figure schématise la procédure dans le cas de supercellules de 324 atomes :

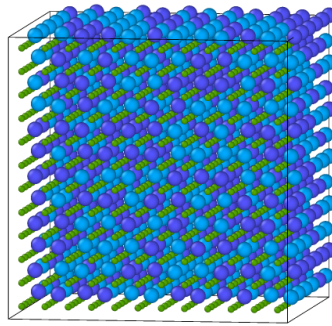


FIGURE 3.3 – Boîte d’atomes désordonnée de 2592 atomes avec 50 % Pu générée avec la méthode SQS. En bleu clair sont les ions  $U^{4+}$ , en bleu foncé les  $Pu^{4+}$  et en vert les anions  $O^{2-}$ .

- Considérons une boîte SQS et une boîte ordonnée : par exemple, la boîte SQS de la figure 3.3 et la boîte ordonnée de la figure 3.1a.
- Le défaut ponctuel étudié est créé au centre de la boîte ordonnée.
- On retire les cations premiers voisins du défaut ponctuel.
- On remplace les cations retirés précédemment par les cations de la boîte SQS situés sur les mêmes sites cristallographiques. On crée ainsi une première boîte composite défectueuse notée  $C_1$  (Fig. 3.4), dans laquelle les premiers voisins du défaut ponctuel sont des ions qui proviennent de la boîte SQS. Au-delà de la première sphère de coordination, les atomes sont ceux de la boîte ordonnée. Notons que la boîte  $C_1$  sans défaut est aussi créée.
- On crée la boîte composite  $C_2$  de la même manière, mais cette fois-ci en remplaçant non seulement les premiers voisins, mais aussi les seconds voisins.
- La procédure a été répétée jusqu’à la huitième sphère de coordination (huitièmes voisins), autrement dit jusqu’à la boîte  $C_8$ . Notons que dans des boîtes de 324 atomes et de 768 atomes, seules quatre et sept sphères de coordination sont accessibles respectivement.

La procédure ci-dessus a été appliquée pour chacune des quatre boîtes ordonnées et chacune des dix boîtes SQS. Nous appelons cette procédure « Génération SQS dans ordonnées ». Ainsi, cette stratégie a permis de construire 320 configurations sans défaut (4 boîtes ordonnées  $\times$  10 boîtes SQS  $\times$  8 sphères remplacées progressivement). Mais cette procédure a aussi été appliquée « dans l’autre sens », illustrée sur la figure 3.5. Plus précisément, au lieu de prendre comme point de départ la boîte ordonnée, nous avons aussi créé des boîtes composites en remplaçant sphère par sphère – jusqu’aux huitièmes voisins – les atomes de chaque boîte SQS par ceux des boîtes ordonnées. Cette procédure « inverse » est appelée « Génération SQS dans Ordonnée ». Ceci rajoute 320 supercellules sans défaut générées dans notre ensemble de configuration, pour un total de 640 configurations composites. Par ailleurs, la composition chimique sur chaque sphère de coordination dans une boîte SQS n’est pas forcément égale à la composition chimique globale de la boîte. Ainsi, au fur et à mesure de la

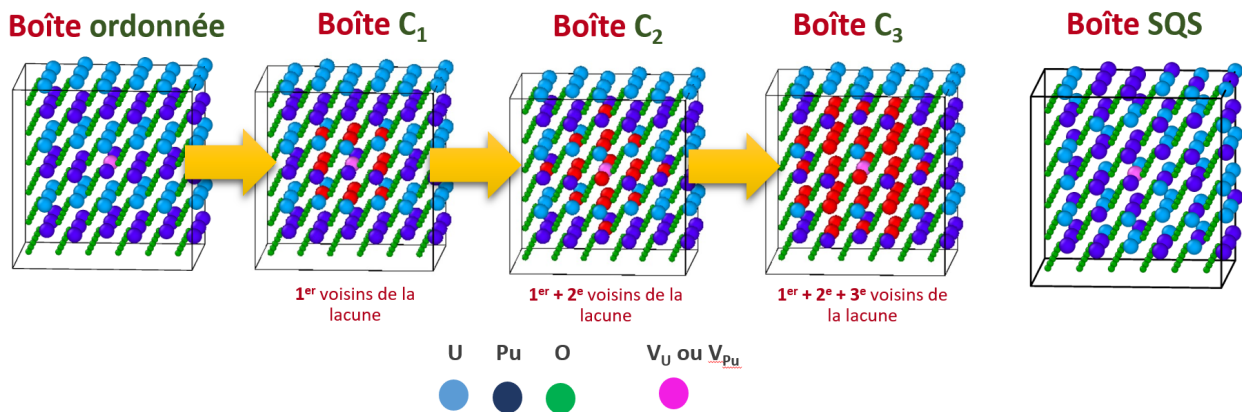


FIGURE 3.4 – Illustration de la procédure de génération de boîtes composites « SQS dans ordonnées » dans le cas de supercellules de 324 atomes. Le défaut ponctuel considéré ici est la lacune cationique (notée  $V_U$  ou  $V_{Pu}$ ). La configuration à gauche est la boîte ordonnée plans 1, celle à droite est la boîte SQS. En rouge sont représentés les ions retirés de la boîte ordonnée afin d'être remplacés par ceux de la boîte SQS (voir procédure de génération dans le texte).

procédure de génération, l'écart avec la teneur en Pu peut varier : nous avons constaté dans les boîtes composites un écart de teneur en Pu s'élevant au maximum de 1,5 % par rapport à la teneur visée de 50 %. La teneur en Pu des supercellules composites est comprise entre 48,5 % et 51,5 %. Nous discuterons de l'effet de ces écarts dans la sous-partie qui suit.

De plus, les cas de la lacune d'oxygène et des défauts de Schottky BSD1, BSD2 et BSD3 ont été étudiés. On rappelle qu'un défaut de Schottky est constitué d'une lacune cationique U ou Pu et de deux lacunes d'oxygène. Par conséquent, dans cette étude 4480 configurations composites defectueuses ont été construites pour ce chapitre. L'énergie de formation de chaque défaut étudié a été calculée dans les boîtes ordonnées, SQS et composites, en minimisant en potentiels empiriques l'énergie des supercellules dans défaut et celles contenant le défaut considéré. Ceci représente 5232 calculs de minimisation d'énergie permettant le calcul de 4480 énergies de formation, tout défaut ponctuel confondu, coûtant entre 4000 et 5000 heures cpu.

Une manière de caractériser et de différencier les boîtes composites repose sur le rayon de la sphère jusqu'à laquelle les atomes d'une boîte  $A$  ont été remplacés par les atomes provenant d'une autre boîte  $B$ , qui est associé au nombre d'atomes qui ont été remplacés pour construire une boîte composite. Les appellations  $A$  et  $B$  font référence soit à une boîte SQS soit à une boîte ordonnée en fonction de la génération « ordonnées dans SQS » ou « SQS dans ordonnées ». Dans les tableaux 3.2 et 3.3 sont répertoriés les rayons de chaque sphère de coordinance respectivement autour d'un cation et d'un oxygène. Chaque sphère est associée à une boîte composite notée  $C_n$  avec  $n = \{1, \dots, 8\}$  spécifiant la  $n^{\text{ième}}$  sphère de coordinance. Les boîtes composites créées pour l'étude concernant les défauts de Schottky correspondent aux boîtes décrites dans le tableau 3.2, car il a été choisi de remplacer les sphères de coordinance autour de la lacune cationique des BSD. Pour le cas de la lacune

d'oxygène, les caractéristiques des boîtes composites correspondent à celles du tableau 3.3.

Dans les prochaines sous-parties, les résultats vont être présentés de la manière qui suit. Les énergies de formation calculées à l'aide de l'équation 1.43 (section 1.4.2) dans les boîtes SQS et dans les boîtes ordonnées (appelées boîtes référence) seront comparées avec celles déterminées dans les boîtes composites. Cependant, cette comparaison sera d'abord effectuée entre les boîtes référence et les boîtes composites de type « Génération ordonnée dans SQS » (Fig. 3.5). On dira par abus de langage que cette procédure correspond à « faire grandir une boîte ordonnée dans les boîtes SQS ». Dans un second temps seront exposés les résultats des énergies de formation dans les boîtes composites « Génération SQS dans Ordonnée » 3.4. De la même manière, cette procédure sera associée, par abus de langage à « faire grandir les boîtes SQS dans la boîte ordonnée ».

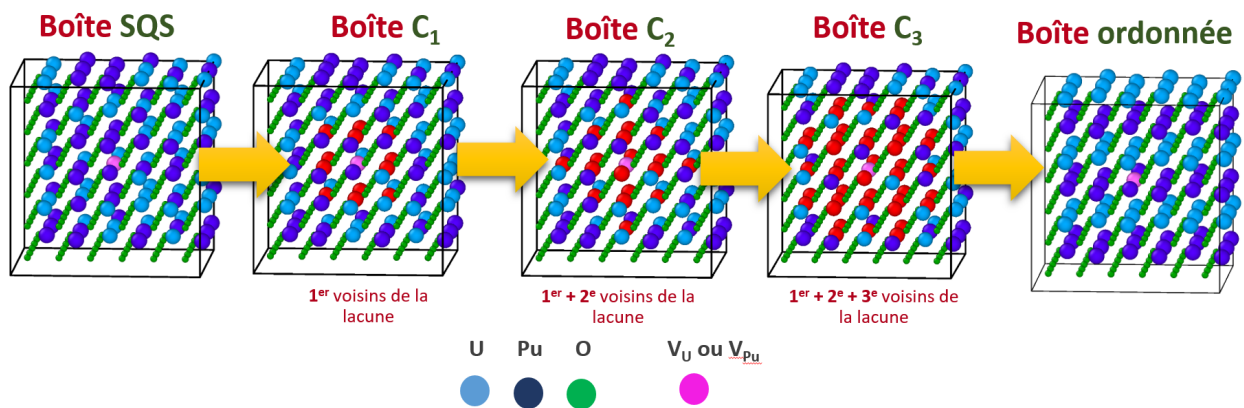


FIGURE 3.5 – Illustration de la procédure de génération de boîtes composites « ordonnée dans SQS » dans le cas de supercellules de 324 atomes. Le défaut ponctuel considéré ici est la lacune cationique (notée  $V_U$  ou  $V_{Pu}$ ). La configuration à gauche est la boîte SQS, celle à droite est la boîte ordonnée. En rouge sont représentés les ions retirés de la boîte SQS afin d'être remplacés par ceux de la boîte ordonnée (voir procédure de génération).

TABLE 3.2 – Caractéristiques des huit premières sphères de coordinance cationique autour d'un cation dans le MOX (U,Pu)O<sub>2</sub>, associées aux boîtes composites C<sub>1</sub> à C<sub>8</sub>.

Sphère de coordinance	Nombre de cations sur la sphère	Expression du rayon de la sphère en fonction du paramètre de maille	Rayon de la sphère pour $a = 5,43$ Å	Boîte composite
1	12	$a \frac{\sqrt{2}}{2}$	3,84 Å	C <sub>1</sub>
2	6	$a$	5,43 Å	C <sub>2</sub>
3	24	$\frac{3}{2}a$	6,65 Å	C <sub>3</sub>
4	12	$\sqrt{2}a$	7,68 Å	C <sub>4</sub>
5	24	$\frac{\sqrt{10}}{2}a$	8,59 Å	C <sub>5</sub>
6	8	$\sqrt{3}a$	9,41 Å	C <sub>6</sub>
7	48	$\frac{\sqrt{14}}{2}a$	10,16 Å	C <sub>7</sub>
8	6	$2a$	10,86 Å	C <sub>8</sub>



TABLE 3.3 – Caractéristiques des huit premières sphères de coordinance cationique autour d'un oxygène dans le MOX (U,Pu)O<sub>2</sub>, associées aux boîtes composites C<sub>1</sub> à C<sub>8</sub>. La distance a<sub>0</sub> est définie telle que a<sub>0</sub> = a/4 avec a le paramètre de maille.

Sphère de coordinance	Nombre de cations sur la sphère	Expression du rayon de la sphère en fonction du paramètre de maille	Rayon de la sphère pour a = 5,43 Å	Boîte composite
1	4	$a_0\sqrt{3}$	2,35 Å	C <sub>1</sub>
2	12	$a_0\sqrt{11}$	4,50 Å	C <sub>2</sub>
3	12	$a_0\sqrt{19}$	5,92 Å	C <sub>3</sub>
4	16	$3a_0\sqrt{3}$	7,05 Å	C <sub>4</sub>
5	24	$a_0\sqrt{35}$	8,03 Å	C <sub>5</sub>
6	12	$a_0\sqrt{43}$	8,90 Å	C <sub>6</sub>
7	14	$a_0\sqrt{51}$	9,69 Å	C <sub>7</sub>
8	24	$a_0\sqrt{59}$	10,42 Å	C <sub>8</sub>

## 3.3 Comparaison des énergies de formation dans les boîtes composites : cas du BSD3

### 3.3.1 Cas « ordonnées dans SQS »

Dans cette sous-partie sont présentées les résultats des calculs d'énergie de formation du défaut de Schottky BSD3 dans les boîtes composites de type « Génération Ordonnée dans SQS ». Des observations similaires ont été faites pour tous les autres défauts étudiés. Ainsi, les graphes montrant les résultats pour le BSD1, le BSD2 et la lacune d'oxygène sont affichés dans l'annexe B.1.

Les résultats exposés sur les figures 3.6a, 3.6b, 3.6c, 3.6d sont présentés de la manière suivante. Le trait horizontal noir correspond à l'énergie de formation calculée dans la boîte ordonnée (dans la boîte plans 1 sur la figure 3.6a, dans la boîte plans 2 sur la figure 3.6b, dans la boîte démixée 1/2 sur la figure 3.6c et dans la boîte démixée 1/8 sur la figure 3.6d). Les énergies de formation calculées dans les boîtes composites sont exposées par des marqueurs ronds pleins reliés par des pointillés. On rappelle que dans chaque boîte composite, on a remplacé les atomes d'une boîte SQS par ceux d'une boîte ordonnée jusqu'à une certaine sphère de coordinance cationique autour du défaut. Ainsi, les valeurs d'énergie de formation sont affichées en fonction du rayon de la sphère de coordinance, propre à chacune des boîtes composites. Par exemple, l'énergie de formation calculée dans la boîte composite  $C_1$  est associée à un rayon d'environ 3,8 Å (égal au rayon de la première sphère de coordinance cationique autour d'un cation dans le MOX  $U_{0.50}Pu_{0.50}O_2$ ), et ainsi de suite jusqu'à la boîte  $C_8$ . Sur chaque figure, il y a dix courbes correspondant aux boîtes composites : une quand les cations de la boîte SQS 1 ont été remplacés sphère par sphère par ceux de la boîte ordonnée, et ainsi de suite pour les neuf autres boîtes SQS. Les énergies de formation associées à un rayon de sphère égal à zéro correspondent aux énergies de formation calculées dans chacune des dix boîtes SQS.

Sur chacune des figures, on constate que les énergies de formation calculées dans les dix boîtes SQS sont comprises entre 4,56 eV et 5,01 eV, *i.e.* dans un intervalle de 0,45 eV. Cet intervalle d'énergie représente donc un effet minimal du désordre chimique sur l'énergie de formation de ce défaut dans le MOX. Les énergies de formation des autres BSD dans les dix boîtes SQS sont comprises dans un intervalle similaire.

L'énergie de formation du BSD3 dans les boîtes plans 1 et plans 2 sont égales (Figures 3.6a et 3.6b) car ces supercellules sont équivalentes par symétrie. Sur les figures 3.6c et 3.6d, on remarque que les énergies de formation dans les boîtes démixées sont plus élevées que dans les boîtes « alternance plans », notamment pour la boîte démixée 1/8, dans laquelle l'énergie de formation du BSD3 est même encore plus élevée que dans toutes nos boîtes SQS. Notons que, dans les boîtes démixées et SQS, la position du défaut peut faire varier son énergie de formation, car l'environnement chimique autour de chaque atome dans ces boîtes n'est pas le même, contrairement aux boîtes plans 1 et 2, dans lesquelles l'énergie de formation est la même quelle que soit la position du défaut. Dans notre étude, on rappelle que les défauts

ont été créés au centre de nos supercellules.

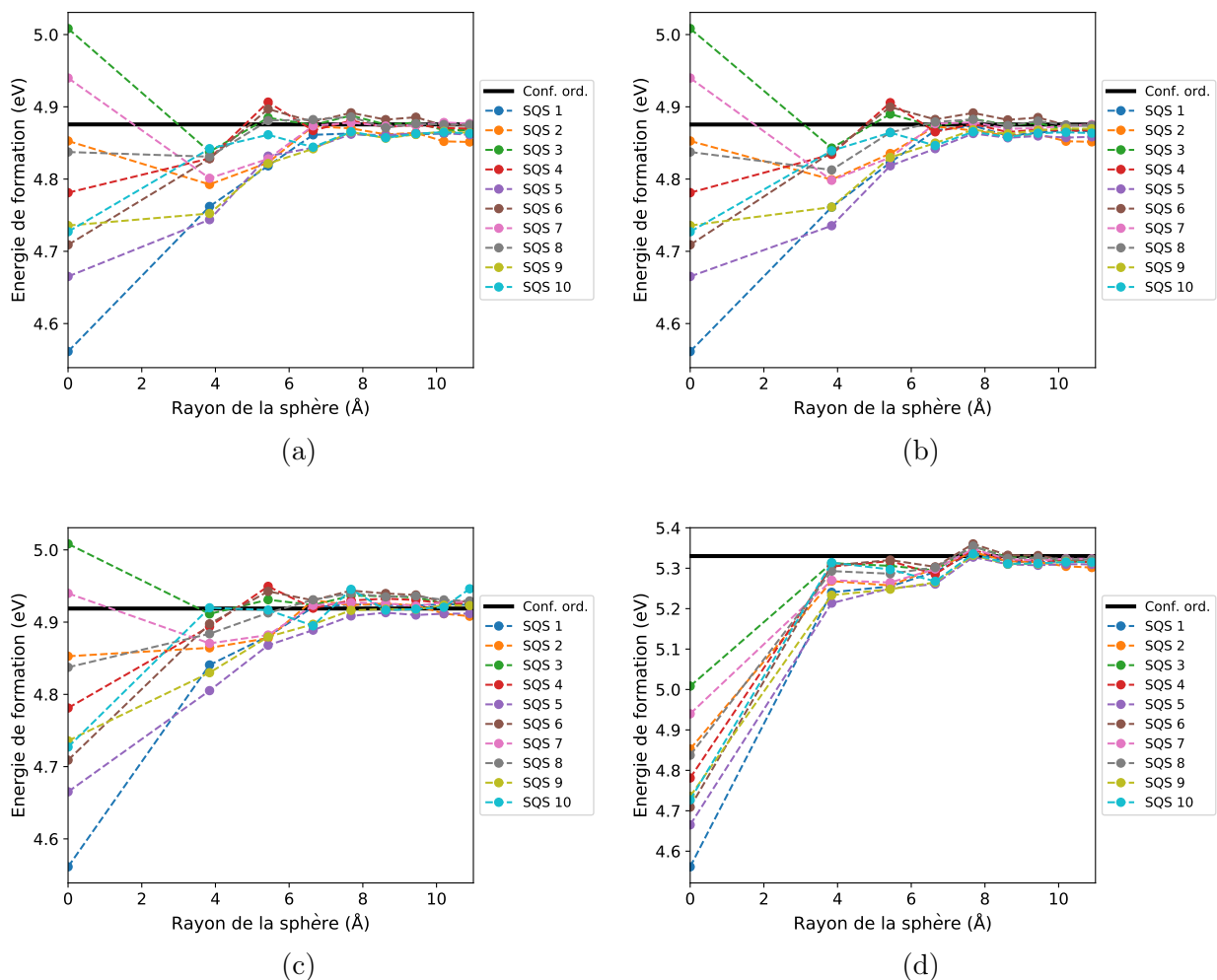


FIGURE 3.6 – Energie de formation du BSD3 dans les boîtes composites construites en faisant grandir les boîtes (a) plans 1 (Fig.3.1a), (b) plans 2 (Fig. 3.1a), (c) démixée 1/2 (Fig.3.2a) et (d) démixée 1/8 (Fig.3.2b) dans les boîtes SQS. En trait plein noir est représenté l'énergie de formation calculée dans la boîte plans 1 (a) et plans 2 (b). Les marqueurs en couleur atteints pour des valeurs de rayon de sphère nulles (non nulles) sont les énergies de formation du BSD3 dans chaque boîte SQS (composite).

Concernant l'énergie de formation dans les boîtes composites, on remarque, sur chacune des figures 3.6a, 3.6b, 3.6c et 3.6d, que plus le rayon de la sphère contenant des atomes de la boîte ordonnée augmente, plus l'énergie de formation calculée dans les boîtes composites converge vers celle de la boîte ordonnée. Ceci confirme notre idée que la valeur de l'énergie de formation d'un défaut ponctuel est majoritairement affectée par son environnement chimique proche.

Les énergies de formation du BSD3 calculées dans les boîtes  $C_4$ ,  $C_5$ ,  $C_6$ ,  $C_7$  et  $C_8$  sont similaires et ne s'écartent que de 0,05 eV maximum de la valeur calculée dans la boîte

ordonnée (trait horizontal noir sur chacune des figures). Ainsi, à partir de la boîte  $C_4$ , l'environnement chimique au-delà de la sphère remplacée n'a plus d'impact significatif sur les énergies de formation du BSD3. Dans la boîte  $C_4$ , les atomes des boîtes SQS autour du défaut sont remplacés jusqu'à la quatrième sphère de coordinance, soit une distance d'environ 7,6 Å.

Les faibles écarts qui persistent sur les énergies de formation contiennent la contribution de plusieurs effets : tout d'abord celle du désordre chimique qui réside sur les sphères de coordinance ayant un rayon supérieur que celui associé à chaque boîte composite. Mais l'effet de la teneur en Pu, qui varie légèrement d'une boîte composite à une autre, peut être aussi responsable de ces écarts d'énergie. Maintenant que l'énergie de formation des boîtes composites de type « ordonnées dans SQS » ont été analysées, nous allons à présent étudier les boîtes composites de type « SQS dans ordonnées ».

### 3.3.2 Cas « SQS dans ordonnées »

Dans cette sous-partie, les résultats, affichés sur les figures 3.7a, 3.7b, 3.7c et 3.7d, sont présentés de la manière suivante. Les énergies de formation calculées dans les boîtes SQS sont tracées en pointillés de couleur, avec une couleur propre à chaque boîte SQS. Les énergies de formation représentées par un point sur l'axe des ordonnées sont les énergies de formation calculées dans les boîtes ordonnées (dans la boîte plans 1 sur la figure 3.7a, plans 2 sur la figure 3.7b, démixée 1/2 sur la figure 3.7c, et démixée 1/8 sur la figure 3.7d). De même que dans la sous-partie précédente, seuls les résultats pour le BSD3 sont présentés tandis que ceux obtenus pour les autres défauts sont exposés dans l'annexe B.2.

L'évolution des énergies de formation du BSD3, calculées dans les boîtes composites de type « SQS dans ordonnées », en fonction du rayon de la sphère est similaire à celle observée dans le cas des boîtes composites « ordonnées dans SQS » analysées précédemment. On remarque cette fois-ci que, pour des boîtes composites construites à partir d'une boîte SQS donnée et d'une boîte ordonnée donnée, les énergies de formation dans chacune d'elle finissent par converger vers la valeur calculée dans la boîte SQS donnée. De la même manière que précédemment, un écart inférieur à 0,05 eV est observé entre l'énergie de formation dans les boîtes composites et celle dans la boîte SQS à partir de la boîte  $C_4$ .

Ces résultats confirment ce qui a été observé précédemment : l'effet du désordre n'a qualitativement plus d'effet significatif au-delà de la troisième sphère de coordinance, c'est-à-dire à une distance supérieure à environ 7,6 Å car au-delà de cette distance, les valeurs d'énergie de formation ont bien convergé vers la valeur asymptotique. Dans la prochaine sous-partie, nous allons définir un critère d'énergie afin d'analyser quantitativement et plus rigoureusement l'effet du désordre en fonction de la distance autour d'un défaut.

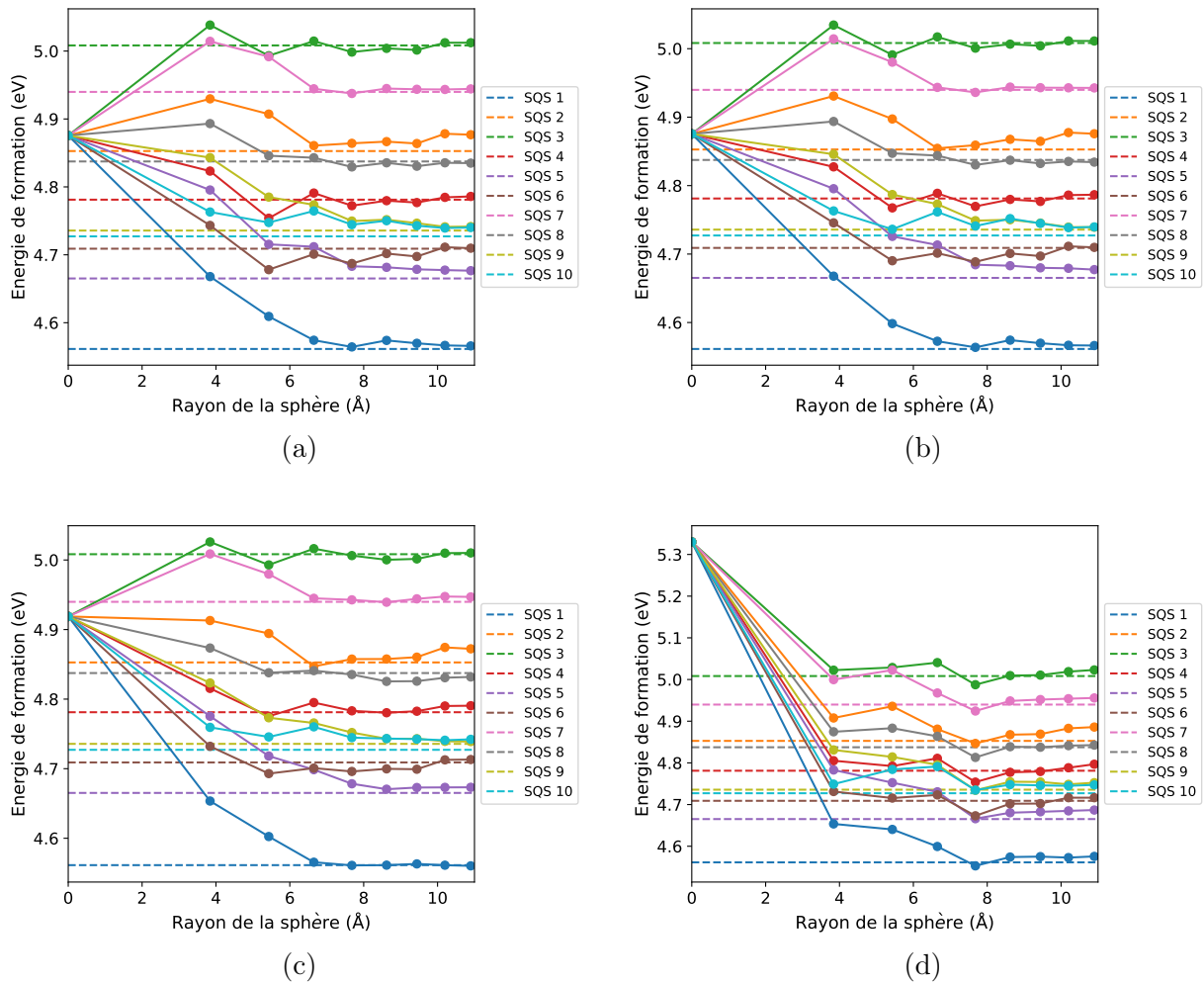


FIGURE 3.7 – Energie de formation du BSD3 dans les boîtes composites construites en faisant grandir les boîtes SQS dans les boîtes (a) plans 1 (Fig.3.1a), (b) plans 2 (Fig. 3.1a), (c) démixée 1/2 (Fig.3.2a) et (d) démixée 1/8 (Fig.3.2b). En trait pointillés colorés sont représentés les énergies de formation calculées dans les boîtes SQS. Les marqueurs en couleur atteints pour des valeurs de rayon de sphère nulles (non nulles) sont les énergies de formation du BSD3 dans chaque boîte ordonnée (composite).

### 3.4 Différences d'énergie de formation entre les boîtes composites et les boîtes références

Dans cette dernière sous-partie de ce chapitre, les résultats qui viennent d'être présentées vont être analysés différemment afin de définir plus rigoureusement la distance  $R_D$  à partir de laquelle le désordre n'a plus d'effet significatif sur les énergies des défauts ponctuels dans le MOX. Pour cela, nous allons nous baser sur un critère d'énergie en introduisant la grandeur  $\Delta E_F$  que l'on définit par :

$$\Delta E_F = |E_F(C_{n,A \rightarrow B}) - E_F(A)| \quad (3.2)$$

avec  $E_F(C_{n,A \rightarrow B})$  l'énergie de formation calculée dans une boîte composite  $C_n$  construite en faisant grandir une boîte  $A$  dans une boîte  $B$  jusqu'aux  $n$ -ièmes voisins. Ainsi, dans le cas des boîtes composites  $C_1$  à  $C_8$  générées en faisant grandir la boîte démixée 1/2 dans la boîte SQS 1 (génération de type « ordonnée dans SQS »), la boîte  $A$  est la boîte démixée 1/2 et la boîte  $B$  la boîte SQS 1. Dans ce même cas, la grandeur  $E_F(A)$  est l'énergie de formation calculée dans la boîte démixée 1/2. Par soucis de commodité, on dira que  $E_F(A)$  est l'énergie de formation de la boîte référence. Par conséquent, sur les graphes ci-dessous, nous allons montrer, pour chaque défaut séparément, l'ensemble des différences d'énergie  $\Delta E_F$  entre chaque boîte composite et sa boîte référence.

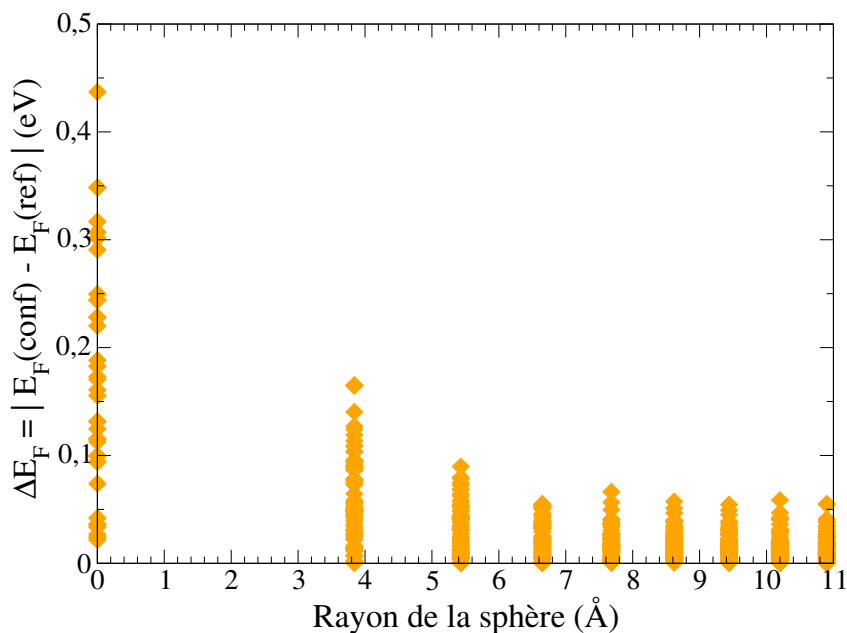


FIGURE 3.8 – Différences des valeurs d'énergie de formation du BSD1. Les points sur l'axe des ordonnées sont les différences  $\Delta E_F$  entre les boîtes SQS et ordonnées.

Les valeurs de  $\Delta E_F$  sont présentées sur les figures 3.8 pour le BSD1, 3.9 pour le BSD2, 3.10 pour le BSD3, et 3.11 pour la lacune d'oxygène. Sur les graphes ci-dessous, les valeurs

de  $\Delta E_F$  associées aux abscisses  $x = 0$  sont les différences entre les énergies de formation calculées dans les boîtes SQS et celles calculées dans les boîtes ordonnées.

Notons que pour le cas de la lacune d'oxygène, nous n'avons pas calculé l'énergie de formation mais la stabilité relative  $S_r$  de ce défaut ponctuel dans le MOX, qui est définie par la différence entre l'énergie totale de la boîte contenant la lacune d'oxygène et l'énergie totale de la boîte sans défaut. Pour calculer l'énergie de formation de la lacune d'oxygène, il faut prendre en compte le potentiel chimique de l'oxygène dans le MOX. La détermination du potentiel chimique d'une espèce dans le MOX est une tâche compliquée à réaliser en potentiel empiriques. Cela nécessite en effet le calcul d'énergies dites de référence, et les potentiels empiriques ne sont généralement pas optimisés pour ce type de calcul. Par exemple, l'énergie de référence généralement choisie dans le cas de l'oxygène est l'énergie totale d'une molécule de dioxygène. Cette grandeur ne peut pas être déterminée avec fiabilité par le potentiel CRG car il n'a pas été optimisé pour décrire les molécules de dioxygène.

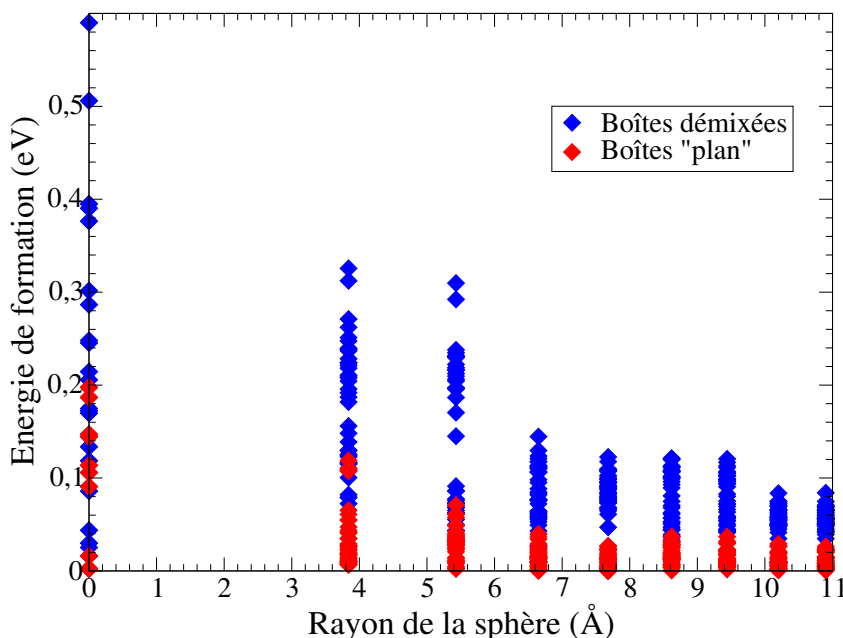


FIGURE 3.9 – Différences des valeurs d'énergie de formation du BSD2. Les points sur l'axe des ordonnées sont les différences  $\Delta E_F$  entre les boîtes SQS et ordonnées.

Dans les cas du BSD2, nous avons distingué les résultats des calculs obtenus dans les boîtes composites construites à partir des boîtes démixées 1/2 et 1/8 avec les valeurs associées aux boîtes composites générées à partir des boîtes plans 1 et plans 2. Les énergies de formation calculées dans les boîtes  $C_n$  ( $n = 1, \dots, 8$ ) construites à partir des boîtes démixées ne convergent pas tout à fait vers celle calculée dans les boîtes références. Nous expliquons ceci par un artefact de génération de ces boîtes. Dans le cas des BSD2, les lacunes d'oxygène sont créées dans une dans un phase U. Quand on retire sphère par sphère les atomes autour du BSD2 de la boîte démixée 1/2 pour les remplacer par ceux d'une boîte SQS, on retire bien plus d'atomes d'uranium que d'atomes de plutonium, ce qui crée un écart plus important de

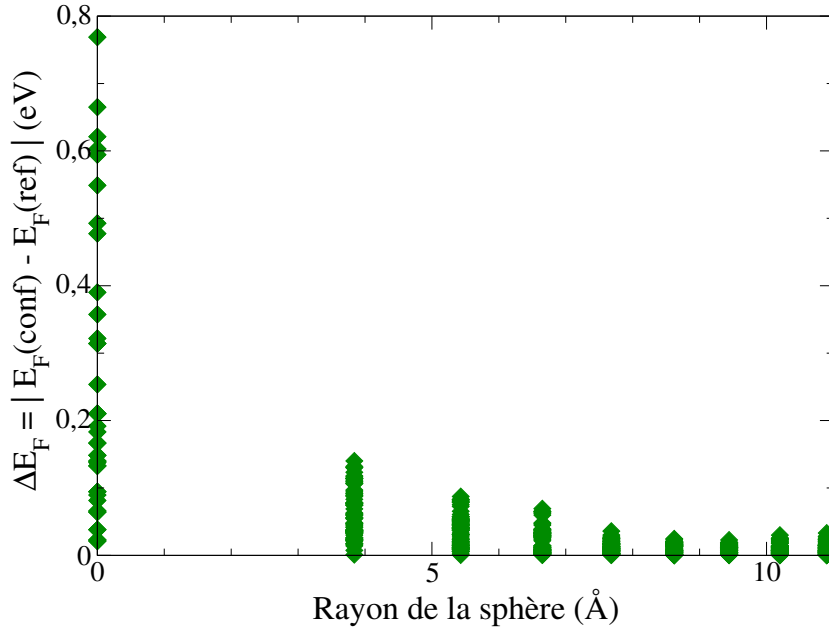


FIGURE 3.10 – Différences des valeurs d'énergie de formation du BSD3. Les points sur l'axe des ordonnées sont les différences  $\Delta E_F$  entre les boîtes SQS et ordonnées.

la teneur en Pu autour des lacunes d'oxygène par rapport au cas des BSD3 et BSD1. Sur la figure 3.9, les données exposées par des marqueurs bleus montre que l'énergie de formation des boîtes composites converge vers une autre énergie qui n'est pas tout à fait l'énergie de formation dans les boîtes démixées. L'artefact de génération de ces supercellules fait que l'énergie de formation dans les boîtes composites converge vers la valeur calculée dans les boîtes démixées pour un rayon de sphère plus grand que dans les cas du BSD3 et du BSD1. Cependant, l'ensemble des valeurs d'énergie de formation de BSD2 calculée à partir des boîtes  $C_4$  de ce type sont comprises dans un intervalle d'énergie de 0,1 eV maximum, comme pour le cas des boîtes composites construites à partir des boîtes plans. Par conséquent, les conclusions de notre analyse restent valables aussi pour le cas du BSD2.

Sur l'ensemble des graphes de cette sous-partie, on peut voir que la valeur maximale de  $\Delta E_F$  diminue au fur et à mesure que le rayon de la sphère augmente, traduisant la convergence de l'énergie de formation vers celle calculée dans la boîte référence en augmentant le rayon de la sphère. Pour tous les défauts de Schottky confondus, les valeurs de  $\Delta E_F$  sont toujours inférieures à 0,1 eV à partir de la boîte  $C_4$ , exceptés dans les cas du BSD2 comme expliqué plus tôt dans cette sous-partie. Concernant la lacune d'oxygène (Fig. 3.11), c'est à partir de la boîte  $C_5$  que les  $\Delta E_F$  sont tous en-dessous de 0,1 eV. Autrement dit, nous pouvons affirmer que le désordre chimique peut avoir un impact de plus de 0,1 eV jusqu'à la 3<sup>e</sup> sphère de coordinance dans le cas des BSD. Ces sphères de coordinance ont un rayon inférieur à 7 Å. Dans le cas de la lacune d'oxygène, ce même effet existe jusqu'à la 4<sup>e</sup> sphère de coordinance qui a un rayon de 7,05 Å. Par conséquent, nous concluons que le désordre chimique peut avoir un effet significatif, c'est-à-dire supérieur à 0,1 eV, sur les énergies de



formation d'un défaut ponctuel jusqu'à une distance  $R_D \simeq 7 \text{ \AA}$  autour du défaut. Ainsi, le désordre chimique présent sur chacune des sphères de coordinance cationique ayant un rayon inférieur à cette distance autour du défaut influence significativement la valeur de son énergie de formation.

Toutefois, notons que l'effet du désordre chimique sur la première sphère de coordinance est bien plus importante que celui des sphères supérieures (jusqu'à 4 fois plus grande par rapport à la deuxième sphère par exemple). On peut fournir une estimation acceptable de l'influence du désordre chimique sur les énergie de formation dans  $(\text{U,Pu})\text{O}_2$  si l'on réalise une détermination précise et rigoureuse de l'intervalle d'énergie comprenant les valeurs d'énergie de formation calculées en fonction toutes les configurations premiers et seconds voisins possibles autour d'un défaut. D'après les résultats de ce chapitre, le désordre chimique au-delà de  $7 \text{ \AA}$  autour d'un défaut ponctuel peut comporter un changement de 5 % maximum sur son énergie de formation.

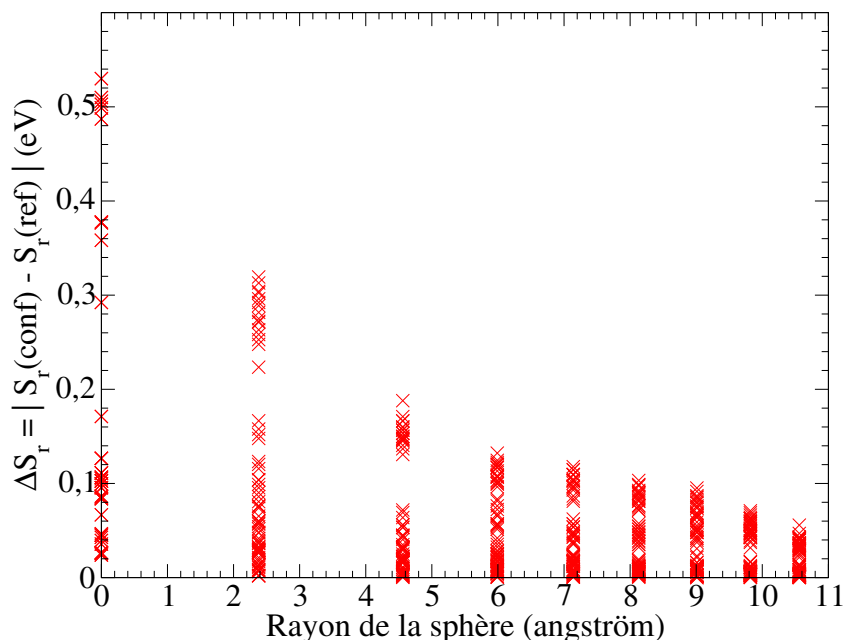


FIGURE 3.11 – Différences des valeurs de stabilités relatives de la lacune d'oxygène. Les différences d'énergie entre les boîtes  $C_1$  à  $C_8$  et les boîtes références sont exposées en fonction du rayon de la sphère associée à chacune des boîtes composites. Les points sur l'axe des ordonnées sont les différences  $\Delta E_F$  entre les boîtes SQS et ordonnées.

### 3.5 Conclusion

Dans ce chapitre, il a tout d'abord été mis en évidence que l'espace des configurations de MOX  $(\text{U,Pu})\text{O}_2$  est beaucoup trop vaste pour être exploré dans sa totalité par les méthodes de simulation atomistique employées durant cette présente thèse, aussi bien la DFT que les

potentiels empiriques. Il a donc été proposé de n'explorer que des configurations d'intérêt, c'est-à-dire celles jusqu'à une certaine distance  $R_D$  autour d'un défaut ponctuel. Le but de ce chapitre était donc de déterminer précisément cette distance, afin de limiter l'espace des configurations qui nécessitent d'être explorées. Pour cela, une procédure originale a été mise au point, dans laquelle on a créé des supercellules dites composites à partir de boîtes d'atomes ordonnées et de boîtes désordonnées générées par la méthode SQS. Cette procédure peut toutefois être améliorée car, par exemple, la teneur en Pu n'a pas été fixée dans les boîtes composites, ce qui a provoqué des oscillations de teneur en Pu dans ces supercellules, ayant un effet secondaire sur les énergies de formation. Ainsi, dans les résultats qui ont été présentés, il faut prendre en compte la contribution d'un faible effet de la teneur en Pu. Une procédure plus rigoureuse serait d'inclure une correction de la teneur en Pu lors de la génération des boîtes d'atomes composites. Cependant, on a pu constater que l'écart de la teneur en Pu dans ces boîtes n'excède pas 2% par rapport à la teneur dans les boîtes SQS et ordonnées. De plus, l'impact de ces écarts est inférieur à 0,1 eV. Par conséquent, la stratégie qui a été mise au point a permis d'évaluer en potentiels empiriques la distance  $R_D$  autour d'un défaut ponctuel à partir de laquelle le désordre chimique cationique n'a plus d'influence significative sur son énergie de formation. Cette distance a été estimée à 7 Å dans le MOX contenant 50 % de Pu. Cette information nous permet d'affirmer que seules les configurations cationiques sur les sphères de coordinance ayant un rayon inférieure à  $R_D$  nécessite d'être explorée de manière systématique pour connaître précisément et avec fiabilité l'influence du désordre chimique sur l'énergie de formation des défauts ponctuels. De plus, une première estimation de l'intervalle d'énergie de formation lié au désordre chimique a pu être établi (entre 0,5 et 0,75 eV) dans ce chapitre. La valeur de cette intervalle va être affinée dans le prochain chapitre, dans lequel une étude systématique de l'influence de la première et de la deuxième sphère de coordinance sur les énergies de formation des défauts de Schottky est présentée.

## Chapitre 4

# Étude systématique de l'influence du désordre chimique sur les énergies de formation des défauts ponctuels dans le MOX (U,Pu)O<sub>2</sub>

Le but de ce chapitre est de déterminer précisément, à l'aide de l'approche couplée DFT/potentiels interatomiques empiriques, l'influence du désordre chimique cationique sur l'énergie de formation des défauts de Schottky dans le MOX (U,Pu)O<sub>2</sub>. Connaître l'effet du désordre sur ces propriétés, c'est évaluer l'intervalle d'énergie dans lequel sont comprises les différentes énergies de formation d'un défaut ponctuel dans le MOX, qui dépendent de l'environnement chimique cationique autour du défaut étudié.

Dans le chapitre précédent, il a été mis en évidence que cette étude requiert une grande quantité de calculs à réaliser. Cependant, nous avons déterminé que le désordre chimique n'a plus d'influence significative sur les énergies de formation d'un défaut dans le MOX au-delà d'une distance d'environ 7 Å du défaut. Dans le cas des défauts de Schottky, cela signifie que, pour déterminer avec fiabilité l'influence du désordre sur leur énergie de formation dans le MOX, il faut explorer toutes les configurations jusqu'à la 3<sup>e</sup> sphère de coordinance cationique autour de la lacune cationique.

Dans ce chapitre, les potentiels interatomiques empiriques sont employés dans un premier temps pour déterminer l'énergie de formation des défauts de Schottky en fonction d'un grand nombre de configurations cationiques premières et secondes voisines possibles autour de ces défauts, permettant ainsi de fournir une première prédiction de l'intervalle d'énergie maximal dans lequel sont comprises leurs énergies de formation. Dans un second temps, la DFT est utilisée pour calculer l'énergie de formation en fonction de certaines configurations ciblées, qui ont été choisies afin de pouvoir confirmer l'intervalle maximal évalué en potentiels interatomiques empiriques.

## 4.1 Principe de l'étude systématique

L'étude systématique de l'influence du désordre chimique sur l'énergie de formation des défauts ponctuels dans le MOX consiste tout d'abord à considérer tous les sites cristallins se trouvant dans les  $n$  premières sphères de coordinance cationique d'un défaut, et de calculer son énergie de formation en fonction de toutes les distributions U/Pu possibles dans ces  $n$  sphères. Si  $n_s$  est le nombre de sites que contiennent les  $n$  sphères considérées, il y a donc  $2^{n_s}$  configurations U/Pu possibles. Le nombre de configurations possibles jusqu'aux troisièmes voisins est trop élevé pour être exploré, même avec les potentiels interatomiques empiriques. Dans le tableau 4.1, il est en effet montré qu'il faut considérer plus de  $10^{12}$  configuration pour appliquer l'étude systématique dans le cas où les troisièmes voisins sont inclus. Dans la présente thèse, nous nous sommes donc limités à appliquer l'étude systématique sur les deux premières sphères de coordinance.

Pour ce faire, des supercellules de 2592 atomes d' $\text{UO}_2$ , de  $\text{PuO}_2$  et d' $(\text{U,Pu})\text{O}_2$  pour trois teneurs en Pu différentes (25 %, 50% et 75 %) ont été tout d'abord générées. Les boîtes de simulation de  $(\text{U,Pu})\text{O}_2$  ont été construites en répartissant aléatoirement les cations  $\text{U}^{4+}$  et de  $\text{Pu}^{4+}$ .

Dans le même temps, les différentes configurations cationiques correspondant aux premiers et seconds voisins autour d'une lacune cationique ont été générées séparément. Une lacune cationique possède douze cations premiers voisins et six cations seconds voisins. Dans le cas des premiers voisins, 4096 configurations ( $2^{12}$ ) ont été générées correspondant aux 4096 configurations cationiques premiers voisins possibles autour d'une lacune cationique (voir Tableau 4.1). Ces configurations ont ensuite été insérées dans une supercellule de  $(\text{U,Pu})\text{O}_2$  générée au préalable, permettant de créer 4096 boîtes de simulation. Cette (Fig. 4.1) consiste à retirer les atomes premiers voisins de la lacune cationique puis à les remplacer par une des 4096 configurations. Parmi toutes les supercellules résultantes, seuls les cations U et Pu de la première sphère de coordinance autour du défaut diffèrent (atomes en rouge sur la figure 4.1). Pour observer l'effet de la teneur en Pu globale dans la boîte, la procédure d'insertion a été appliquée dans chaque boîte d' $\text{UO}_2$ ,  $\text{PuO}_2$  et d' $(\text{U,Pu})\text{O}_2$  générées au préalable.

TABLE 4.1 – Nombre de configurations d'environnement chimique cationique possibles contenant tous les cations autour d'une lacune cationique jusqu'à la  $n^{\text{ième}}$  sphère de coordinance incluse ( $n = 1, 2, 3, 4$ ).

Sphère de coordinance	1 <sup>er</sup> voisins	2 <sup>èmes</sup> voisins	3 <sup>èmes</sup> voisins	4 <sup>èmes</sup> voisins
Nombre de configurations	4096	262144	$4,4 \cdot 10^{12}$	$1,8 \cdot 10^{16}$
Nombre d'atomes $n^{\text{ièmes}}$ voisins	12	6	24	12

Par ailleurs, afin de diminuer le nombre de calcul à effectuer et économiser nos ressources numériques, les symétries du système ont été prises en compte dans les cas où il n'y a que des atomes d'uranium – ou que des atomes de plutonium – sur le sous-réseau *cfc* au-delà de la première sphère de coordinance (Fig. 4.1a), *i.e.* lorsque les configurations cationiques premiers voisins sont insérées dans la supercellule d' $\text{UO}_2$  – ou de  $\text{PuO}_2$ . Parmi toutes les

TABLE 4.2 – Nombre de configurations d’environnement chimique cationique possibles contenant tous les cations autour des défauts de Schottky jusqu’à la  $n^{\text{ième}}$  sphère de coordinance ( $n = 1, 2$ ) avec la prise en compte des symétries *i.e.* dans le cas de l’étude systématique appliquée dans une supercellule d’UO<sub>2</sub> et de PuO<sub>2</sub>.

Défauts de Schottky	BSD1	BSD2	BSD3
Nombre de conf. 1 <sup>er</sup> voisins	1152	1104	414
Nombre de conf. 2 <sup>èmes</sup> voisins	68352	66816	22668

configurations cationiques premiers voisins possibles autour d’un défaut, certaines sont équivalentes s’il n’y a que des atomes d’uranium (ou que de plutonium) au-delà de la première sphère de coordinance. Dans le tableau 4.2 est reporté le nombre de configurations premiers et seconds voisins non équivalentes autour d’un défaut de Schottky dans ce cas précis. Ce tableau montre l’intérêt de la prise en compte des symétries, notamment dans le cas du BSD3 où il ne reste plus que 414 configurations à explorer – soit presque 10 fois moins que dans le cas sans symétries – pour déterminer l’influence du désordre sur la première sphère de coordinance quand l’étude systématique est appliquée dans une boîte d’UO<sub>2</sub> ou de PuO<sub>2</sub> (Fig. 4.1a).

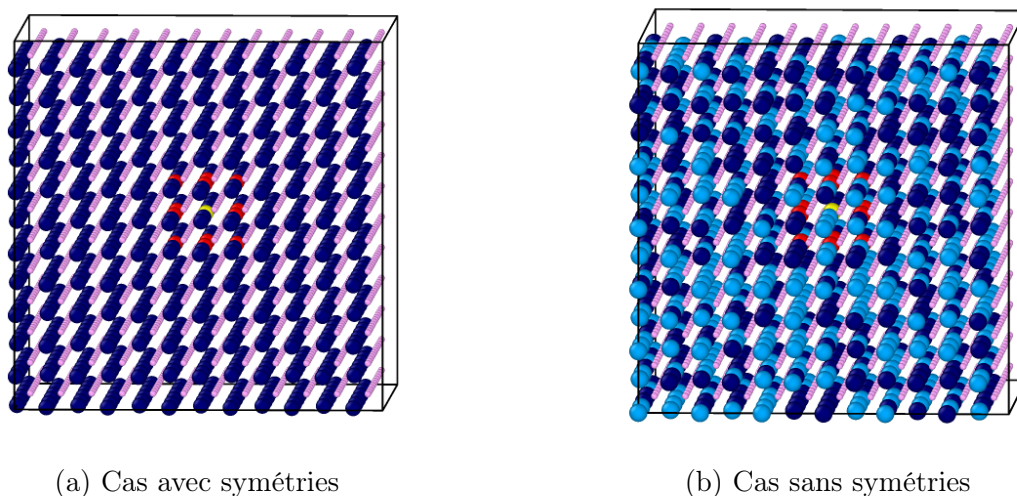


FIGURE 4.1 – Illustration du principe de l’étude systématique appliquée dans une boîte de PuO<sub>2</sub> (a) et une boîte de MOX avec 50 % de Pu (b) toutes deux de 2592 atomes. En bleu clair sont les ions U<sup>4+</sup>, en bleu foncé les Pu<sup>4+</sup> et en rose les anions O<sup>2-</sup>. L’atome en jaune représente le site cristallographique choisi pour insérer la lacune cationique constituant les défauts de Schottky. Les atomes en rouge représentent les douze cations U/Pu premiers voisins de la lacune cationique.

Concernant l’étude systématique jusqu’à la deuxième sphère de coordinance cationique, il existe 262144 configurations ( $2^{18}$ ) comprenant les premiers (12 cations) et les seconds voisins (6 cations) autour d’une lacune cationique, ce qui coûte environ 1 million d’heures de calcul pour toutes les explorer dans le cas les trois défauts de Schottky en potentiels

empiriques. Il faut alors restreindre l'étude systématique au cas où l'on prend en compte les symétries, c'est-à-dire quand il n'y a que des atomes d'uranium ou de plutonium au-delà de la deuxième sphère de coordinance dans la boîte. Cependant, d'après le tableau 4.2, on se rend compte que le nombre de configurations non équivalentes reste tout de même élevé pour l'étude en potentiels empiriques (plus de 65000). Nous avons donc considéré uniquement le cas des BSD3 U et Pu. Pour cela, les 22668 configurations non équivalentes ont été générées et insérées dans les boîtes d'UO<sub>2</sub> et de PuO<sub>2</sub> – conformément au tableau 4.2 – ce qui fait un total de 45336 configurations contenant un BSD3.

## 4.2 Détermination en potentiels empiriques de l'influence du désordre lié à la première sphère de coordinance des défauts

Dans cette partie sont présentés les résultats des calculs en potentiels empiriques des énergies de formation de l'étude systématique. Dans un premier temps, le lien entre la répartition des U et des Pu sur la première sphère de coordinance et l'énergie de formation des BSD sera détaillé. Ensuite, l'effet de la teneur en Pu globale dans les supercellules sera présenté.

### 4.2.1 Comparaison entre les différents défauts de Schottky

La figure 4.2a compare les énergies de formation des BSD1, BSD2 et BSD3, calculées avec le potentiel CRG, en fonction des différentes configurations possibles dans le cas où il n'y a que des atomes d'uranium sur le sous-réseau *cf*c au-delà de la première sphère de coordinance autour de la lacune cationique du BSD (*i.e.* étude systématique dans la boîte d'UO<sub>2</sub>). La figure 4.2b compare les mêmes grandeurs calculées avec le potentiel CRG mais dans le cas où il n'y a que des atomes de Pu au-delà de la première sphère de coordinance autour de la lacune cationique du BSD (*i.e.* étude systématique dans la boîte de PuO<sub>2</sub>). Sur ces figures, le nombre de cas explorés pour chaque BSD est reporté dans le tableau 4.2.

Sur la figure 4.2a, les énergies de formation des BSD calculées dans UO<sub>2</sub> telles que  $E_{f,BSD1}(UO_2) = 6,17$  eV,  $E_{f,BSD2}(UO_2) = 5,27$  eV,  $E_{f,BSD3}(UO_2) = 5,04$  eV sont atteintes pour l'abscisse  $x = 0$  car ces valeurs correspondent aux configurations où il n'y a aucun Pu sur la première sphère de coordinance de la lacune cationique. Les valeurs calculées dans la présente thèse sont en accord avec l'étude de Cooper *et al.* [25]. Sur la figure 4.2b, les résultats de l'énergie de formation de chaque BSD dans PuO<sub>2</sub> telles que  $E_{f,BSD1}(PuO_2) = 5,95$  eV,  $E_{f,BSD2}(PuO_2) = 5,04$  eV et  $E_{f,BSD3}(PuO_2) = 4,81$  eV sont atteints en  $x = 12$  car ils correspondent aux cas où il n'y a que des Pu en position premier voisin de la lacune cationique. Ces valeurs obtenues sont en accord avec l'étude de Wang *et al.* [203].

La figure 4.3 expose les résultats de l'étude systématique dans le cas des BSD dans une

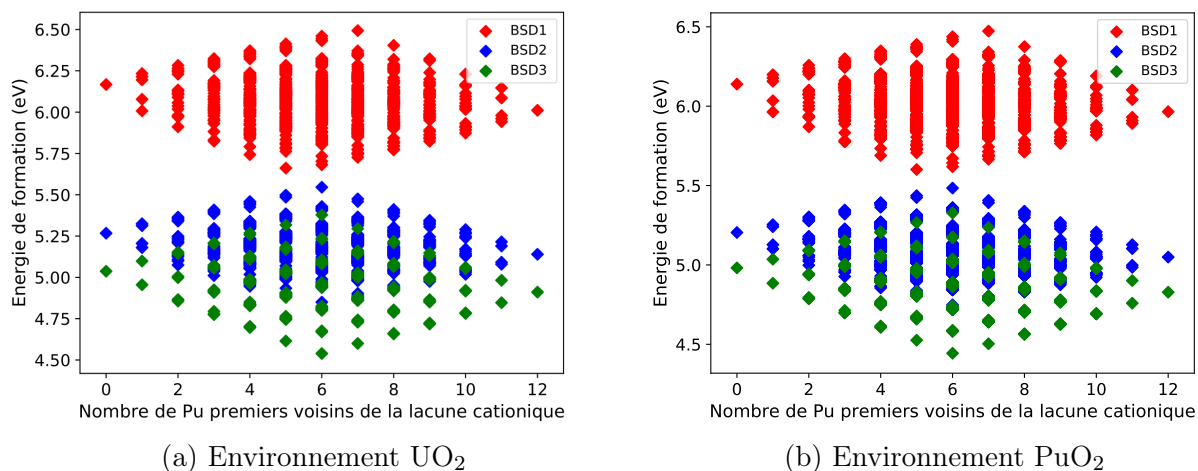


FIGURE 4.2 – Energie de formation des BSD1 (rouge), BSD2 (bleu) et BSD3 (vert) en fonction des différentes configurations cationiques premiers voisins possibles. (a) Cas des BSD avec uniquement des atomes d’uranium sur le sous-réseau *cfc* au-delà de la première sphère de coordinance et (b) cas des BSD avec uniquement des atomes de plutonium sur le sous-réseau *cfc* au-delà de la première sphère de coordinance.

supercellule de MOX contenant 25 % de Pu. Dans ce cas précis (comme pour le cas de la supercellule de MOX contenant 50 % et 75 % de Pu), la prise en compte des symétries n’est plus effective. Ainsi, pour chaque BSD, il y a 4096 valeurs associées aux 4096 configurations premiers voisins autour de la lacune cationique.

L’ensemble de ces graphes démontrent que toutes les énergies de formation calculées sont comprises dans un intervalle d’énergie  $\Delta E_{\max}$  s’élevant entre 0,7 et 0,9 eV. Ce résultat est relativement élevé par rapport aux quelques données disponibles dans la littérature : les différences d’énergie entre les valeurs d’énergie de formation des BSD dans  $\text{UO}_2$  et dans  $\text{PuO}_2$  calculées avec le potentiel CRG n’est que de 0,2 eV environ. Les valeurs de  $\Delta E_{\max}$  sont regroupées dans le tableau 4.3 et montrent que  $\Delta E_{\max}$  a tendance à croître très légèrement avec l’augmentation de la teneur en Pu globale dans la supercellule. De plus, on remarque que dans le cas du BSD2, l’intervalle  $\Delta E_{\max}$  est plus faible d’environ 15 % que ceux calculés dans les cas du BSD1 et du BSD3.  $\Delta E_{\max}$  est en effet compris entre 0,83 eV et 0,87 eV pour le BSD1, entre 0,84 et 0,89 eV pour le BSD3, et entre 0,70 et 0,74 pour le BSD2.

TABLE 4.3 – Valeurs de  $\Delta E_{\max} = E_{F,\max} - E_{F,\min}$  calculées avec le potentiel CRG.

Teneur en Pu globale	$\Delta E_{\max}$ pour le BSD1	$\Delta E_{\max}$ pour le BSD2	$\Delta E_{\max}$ pour le BSD3
0 % Pu (100 % U)	0,83	0,70	0,84
25 % Pu	0,84	0,70	0,85
50 % Pu	0,84	0,71	0,86
75 % Pu	0,86	0,72	0,87
100 % Pu	0,87	0,74	0,89

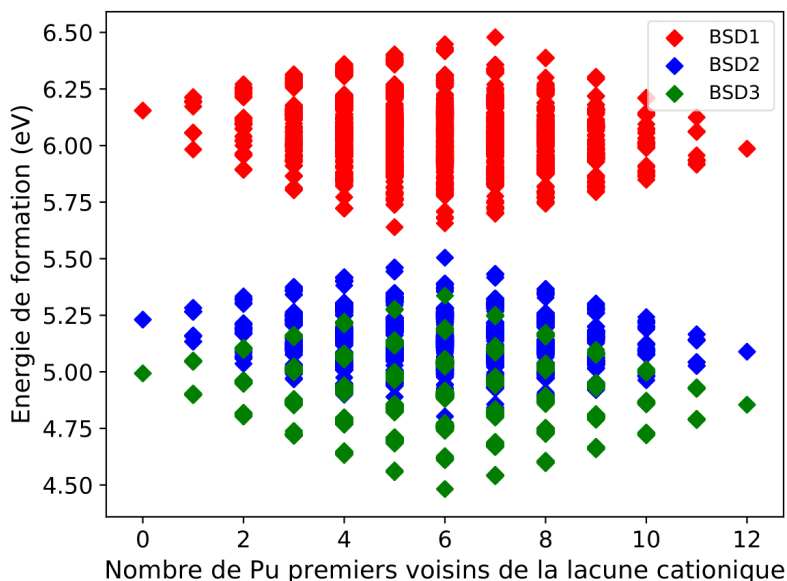


FIGURE 4.3 – Énergie de formation des BSD1 (rouge), BSD2 (bleu) et BSD3 (vert) en fonction des différentes configurations cationiques premiers voisins possibles insérées dans une boîte de MOX avec 25 % Pu autour d’un BSD.

En outre, d’après les figures 4.2 et 4.3, on constate que toutes les énergies de formation des BSD1 calculées sont plus élevées que celles des BSD2 et BSD3. En revanche, les données pour le BSD2 et le BSD3 se chevauchent : ceci signifie que selon la configuration cationique autour d’un BSD, la formation d’un BSD3 peut être plus favorable que celle d’un BSD2, et vice-versa. Toutefois, on peut affirmer que pour une configuration cationique premiers voisins donnée, le BSD3 est toujours plus favorable que le BSD2.

Dans le cas du MOX contenant 25 % de Pu, nos résultats de calcul avec le potentiel CRG peuvent être comparés avec les énergies de formation calculées par Balboa *et al.* [204] avec le même potentiel empirique. Les auteurs ont obtenu les valeurs suivantes :

- $E_{f,BSD1}(U_{0.75}Pu_{0.25}O_2) = 6,5 \pm 0,6$  eV
- $E_{f,BSD2}(U_{0.75}Pu_{0.25}O_2) = 5,5 \pm 0,6$  eV
- $E_{f,BSD3}(U_{0.75}Pu_{0.25}O_2) = 5,4 \pm 0,7$  eV.

Les valeurs obtenues par Balboa *et al.* [204] sont légèrement supérieures aux nôtres. Néanmoins, les auteurs ont calculé ces énergies de formation en faisant une moyenne des résultats obtenus dans dix supercellules différentes. Parmi leurs dix valeurs moyennées, la lacune cationique a été créée en retirant aléatoirement soit un Pu soit un U. De plus, pour chacune des dix valeurs et pour un défaut donné : Balboa *al.* [204] ont calculé l’énergie de formation à l’aide de la formule ci-dessous :

$$E_f = E_{\text{def}} - \frac{N-1}{N} E_{\text{bulk}} \quad (4.1)$$



avec  $E_{\text{def}}$  l'énergie totale de la supercellule contenant le BSD,  $E_{\text{bulk}}$  celle de la supercellule sans défaut et  $N$  le nombre de cations dans la boîte sans défaut. Ainsi, les écarts observés entre nos résultats et ceux de l'étude de Balboa *et al.* sont principalement liés au fait que nous avons utilisé des formules mathématiques différentes pour calculer l'énergie de formation des BSD.

Cheik Njifon [15] a calculé en DFT+ $U$  l'énergie de formation des BSD dans  $\text{U}_{0.75}\text{Pu}_{0.25}\text{O}_2$  (voir Tableau 2.2 dans la partie 2.4.3 b)) à l'aide de l'équation 4.1. Cependant, Cheik Njifon a distingué l'énergie de formation d'un BSD uranium et celle d'un BSD plutonium, c'est-à-dire quand un uranium ou un plutonium a été retiré dans le cristal pour créer un BSD. Il est donc difficile de comparer ses résultats avec les nôtres. On peut tout de même noter que Cheik Njifon a observé que l'énergie de formation du BSD1 (à la fois U et Pu) est supérieure à celle du BSD2 et du BSD3, en accord avec nos données.

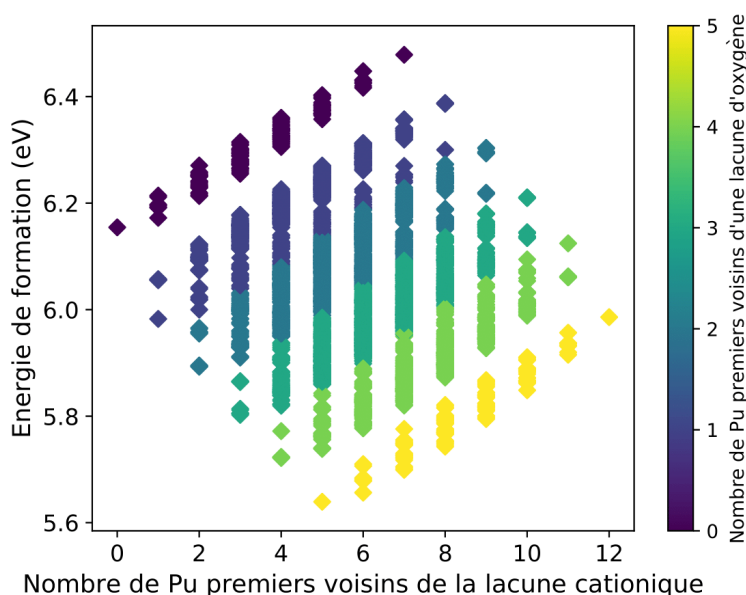


FIGURE 4.4 – Energie de formation du BSD1 dans  $(\text{U,Pu})\text{O}_2$  en fonction de toutes les configurations cationiques premiers voisins possibles avec 25 % Pu au-delà de la première sphère de coordinance.

Par ailleurs, les figures 4.4, 4.5 et 4.6 montrent séparément les résultats de la figure 4.3 pour le cas du BSD1, BSD2 et BSD3 respectivement. Sur ces trois figures, les données sont associées à un code couleur permettant d'identifier le nombre d'atome de Pu premiers voisins d'une lacune d'oxygène constituant les BSD. Ces graphes permettent ainsi de mettre en évidence l'influence de la répartition des U et des Pu premiers voisins de la lacune cationique des BSD sur l'énergie de formation de ces défauts. Tout d'abord, considérons le cas, sur chacune des figures 4.4, 4.5 et 4.6, où il n'y a qu'un Pu en position premier voisin de la lacune cationique. Dans un tel cas, nos graphes montrent que l'énergie de formation d'un BSD peut être soit plus élevée, ou soit plus faible que dans le cas où il n'y a aucun Pu en position premier voisin. Dans cette étude, nous avons remarqué que lorsque le Pu est

placé en position second voisin des deux lacunes d'oxygène, alors l'énergie de formation augmente par rapport au cas où il n'y a aucun Pu. Au contraire, elle diminue quand le Pu se trouve en position premier voisin d'une des deux lacunes d'oxygène. La même variation s'applique dans le cas où il n'y a qu'un atome d'uranium sur la sphère (et donc 11 atomes de plutonium) : soit l'uranium est en position premier voisin d'une des deux lacunes d'oxygène, et ainsi l'énergie de formation est plus élevée que dans le cas où il n'y a que des Pu sur la sphère, soit l'uranium est second voisin des deux lacunes d'oxygène, et dans ce cas l'énergie de formation est plus faible. Par conséquent, l'ajout de Pu en position premier voisin d'une lacune d'oxygène stabilise l'énergie de formation des BSD.

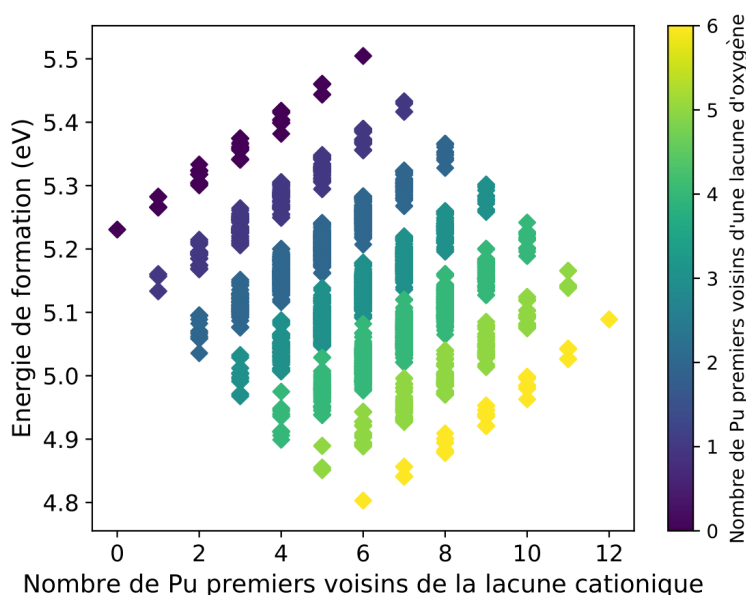


FIGURE 4.5 – Énergie de formation du BSD2 dans  $(U,Pu)O_2$  en fonction de toutes les configurations cationiques premiers voisins possibles avec 25 % Pu au-delà de la première sphère de coordinance.

De plus, on observe un autre résultat important sur les figures 4.4, 4.5 et 4.6 : l'énergie de formation maximale ainsi que l'énergie de formation minimale sont toutes les deux atteintes pour une seule et unique configuration cationique premiers voisins, quel que soit le BSD considéré. Les configurations correspondant aux extrema pour le BSD1, le BSD2 et le BSD3 ne sont pas les mêmes, cependant, elles ont un point commun. L'énergie de formation minimum est en effet atteinte quand tous les sites cationiques premiers voisins des lacunes d'oxygène sont occupés par des Pu et que tous les sites cationiques seconds voisins des lacunes d'oxygène sont occupés par des U (Fig. 4.7a pour le BSD1, Fig. 4.7c pour le BSD2, Fig. 4.7e pour le BSD3). La valeur maximale correspond à la configuration où les Pu occupent tous les sites seconds voisins des lacunes d'oxygène, et les U tous les sites premiers voisins (Fig. 4.7b pour le BSD1, Fig. 4.7d pour le BSD2, Fig. 4.7f pour le BSD3). Ainsi, l'énergie de formation minimum et maximum des BSD3 et BSD2 sont atteintes pour un même nombre de Pu sur la première sphère de coordinance (six Pu). Pour le BSD1, la configuration donnant

l'énergie minimum contient cinq Pu, et celle donnant l'énergie maximum contient sept Pu, car parmi les douze cations premiers voisins de la lacune cationique, seulement cinq d'entre eux peuvent être premiers voisins d'une lacune d'oxygène dans le cas du BSD1. Par ailleurs, ces résultats nous montre un autre effet des Pu : l'ajout de Pu en position second voisin des deux lacunes d'oxygène stabilise les défauts de Schottky dans  $(U,Pu)O_2$ .

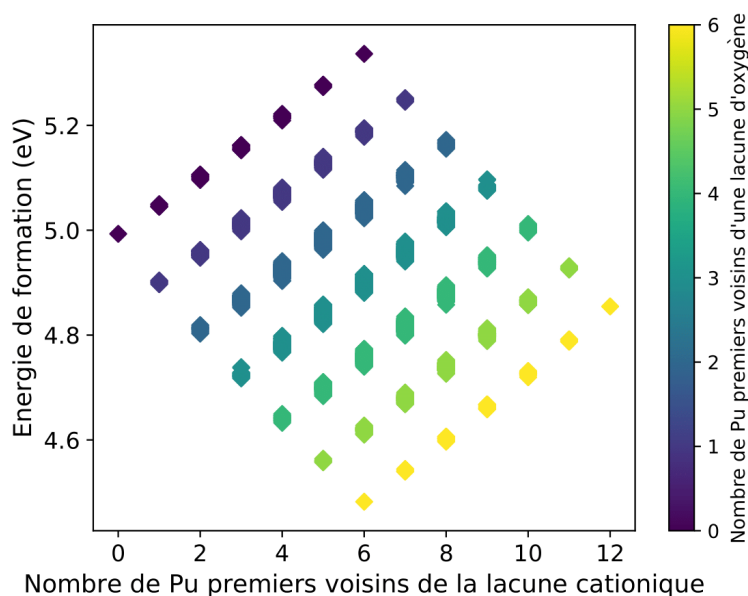


FIGURE 4.6 – Energie de formation du BSD3 dans  $(U,Pu)O_2$  en fonction de toutes les configurations cationiques premiers voisins possibles avec 25 % Pu au-delà de la première sphère de coordination.

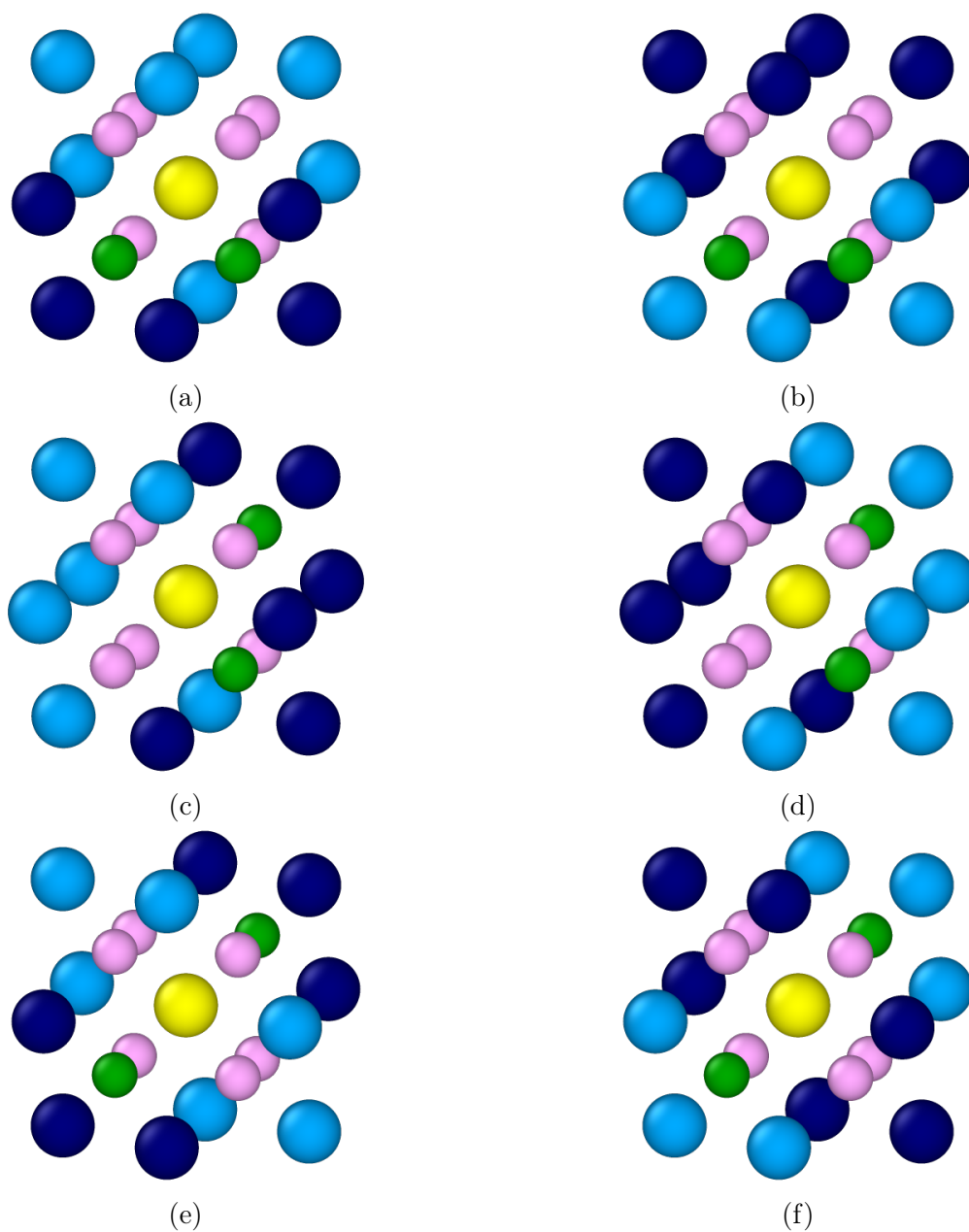


FIGURE 4.7 – Configurations cationiques premiers voisins correspondant aux énergies de formation extrémales des BSD : (a), (c) et (e) sont les configurations associées aux énergies de formation les plus basses des BSD1, BSD2 et BSD3 respectivement. (b), (d) et (f) sont les configurations associées aux énergies de formation les plus hautes des BSD1, BSD2 et BSD3 respectivement. En jaune est représentée la lacune cationique, en vert les lacunes d’oxygène formant le BSD, en bleu clair les atomes d’uranium et en bleu foncé les atomes de plutonium.

## 4.2.2 Influence de la teneur globale en plutonium

Les figures 4.8a et 4.8b exposent l'influence de la teneur globale en Pu dans la supercellule considérée sur l'énergie de formation du BSD1 dans  $(U,Pu)O_2$ . Pour cela, les données calculées sont présentées en fonction du nombre de Pu premiers voisins de la lacune cationique sur la figure 4.8a, et en fonction du nombre de Pu premiers voisins d'une lacune d'oxygène sur la figure 4.8b. Les mêmes grandeurs sont affichés les figures 4.9a et 4.9b pour le BSD2, et sur les figures 4.10a et 4.10b pour le BSD3. Les étiquettes «  $UO_2$  » et «  $PuO_2$  » correspondent aux résultats obtenus quand il n'y a que U ou des Pu respectivement au-delà des premiers voisins de la lacune cationique.

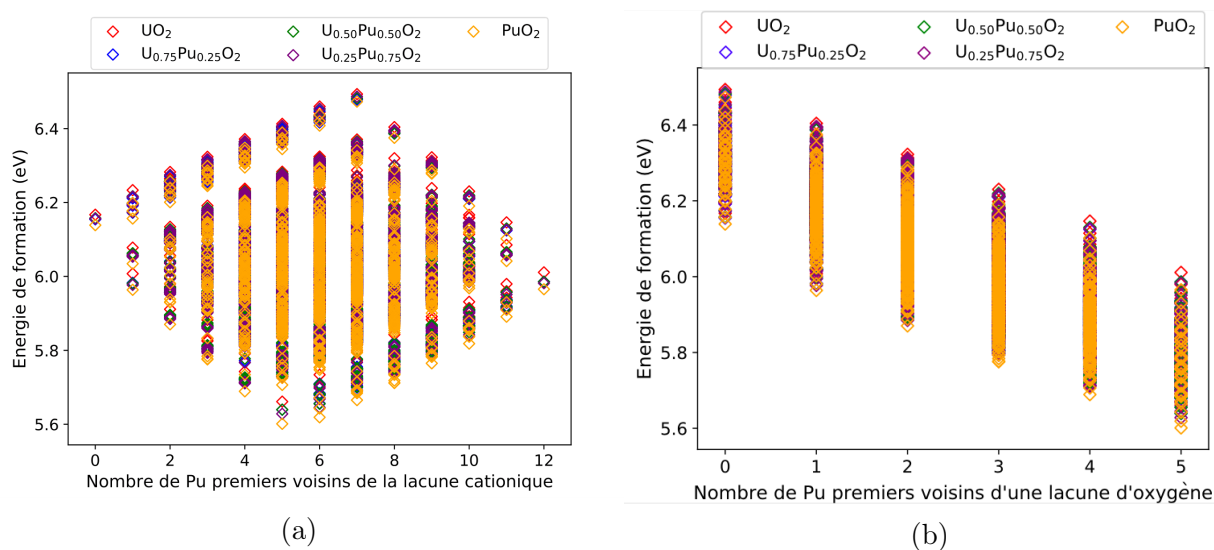


FIGURE 4.8 – Energie de formation du BSD1 en fonction du nombre de Pu premiers voisins de la lacune cationique (a) et en fonction du nombre de Pu premiers voisins d'une lacune d'oxygène (b) pour différentes teneurs en Pu globales.

L'ensemble de ces figures montrent qu'il n'y a pas d'effet significatif de la teneur en Pu sur l'énergie de formation des BSD dans  $(U,Pu)O_2$ . Pour une configuration cationique premiers voisins donnée, on remarque que :

- la teneur en Pu globale dans la supercellule peut faire varier l'énergie de formation d'une valeur maximum de 0,1 eV pour le BSD2 et le BSD3, et de 0,05 eV dans le cas du BSD1.
- l'énergie de formation du BSD1 et du BSD3 calculée avec uniquement des U (marqueurs rouges) et uniquement des Pu (marqueurs orange) au-delà de la première sphère de coordinance cationique donnent toujours respectivement l'énergie de formation minimum et maximum pour chaque configuration cationique premier voisin donnée.
- l'énergie de formation des BSD ne suit pas une tendance claire en fonction de la teneur en Pu globale. Selon la configuration cationique premiers voisins, l'énergie de formation obtenue avec 25 % Pu au-delà des premiers voisins est parfois plus élevée ou moins élevée que dans les cas des autres teneurs en Pu considérées (50 % et 75 %).

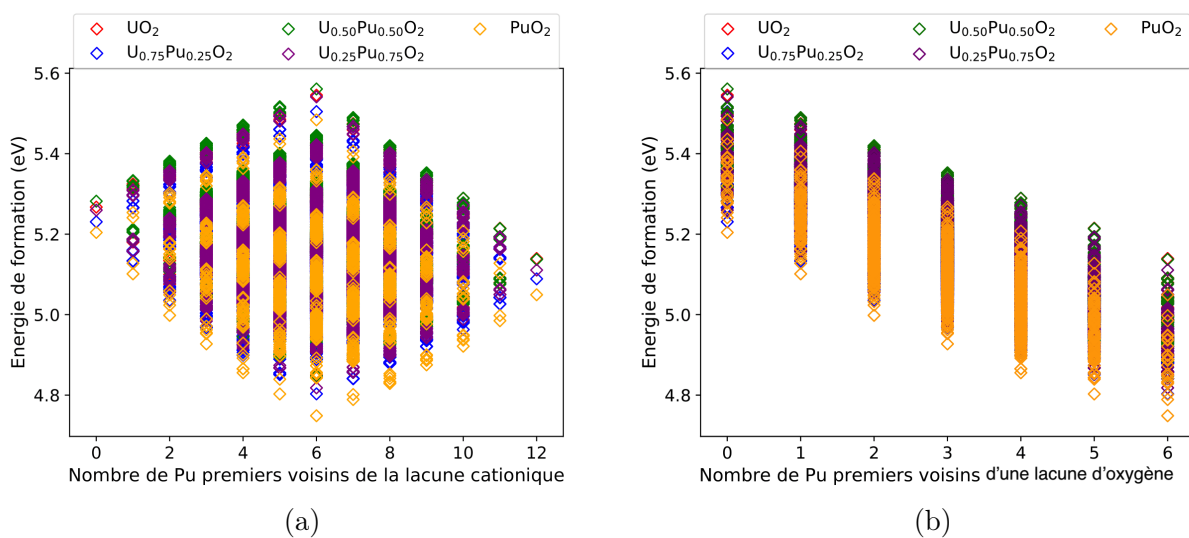


FIGURE 4.9 – Energie de formation du BSD2 en fonction du nombre de Pu premiers voisins de la lacune cationique (a) et en fonction du nombre de Pu premiers voisins d’une lacune d’oxygène (b) pour différentes teneurs en Pu globales.

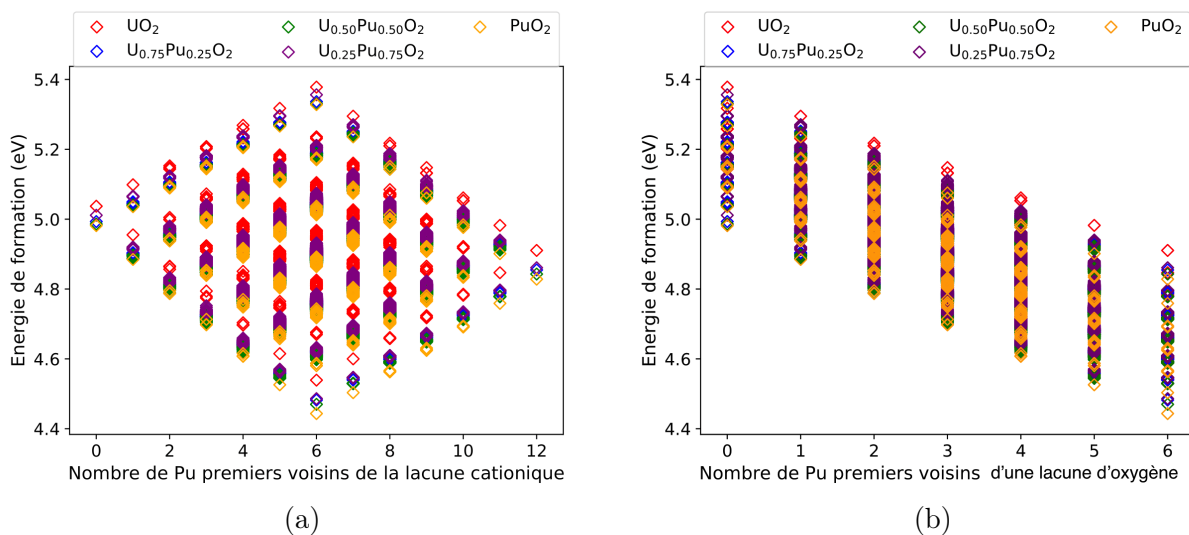


FIGURE 4.10 – Energie de formation du BSD3 en fonction du nombre de Pu premiers voisins de la lacune cationique (a) et en fonction du nombre de Pu premiers voisins d’une lacune d’oxygène (b) pour différentes teneurs en Pu globales.

### 4.3 Détermination en potentiels empiriques de l'influence du désordre résidant jusqu'à la deuxième sphère de coordinance des défauts de Schottky

Dans la sous-partie 4.1, il a été montré que le nombre de calculs à effectuer pour connaître précisément l'influence du désordre chimique jusqu'aux deuxièmes voisins autour d'un défaut de Schottky sur son énergie de formation est très élevé. Il existe en effet 262122 manières de répartir les atomes de U et de Pu sur les deux premières sphères de coordinance d'une lacune cationique, en raison des 18 sites cationiques présents sur ces deux sphères. Cependant, cette quantité de calcul est considérablement réduite, tout en restant exhaustive, si l'on considère le cas particulier où les symétries du système sont prises en compte. Par conséquent, dans cette sous-partie, uniquement le cas du BSD3 avec la prise en compte des symétries sera traitée, c'est-à-dire lorsqu'il n'y a que des atomes d'U – ou uniquement de Pu – sur le sous-réseau *cf*c au-delà des deux premières sphères de coordinance – *i.e.* quand l'étude systématique est appliquée dans une supercellule d' $\text{UO}_2$  – ou de  $\text{PuO}_2$ . Dans le tableau 4.2, il est reporté qu'il n'existe plus que 22668 configurations non équivalentes dans ce cas précis.

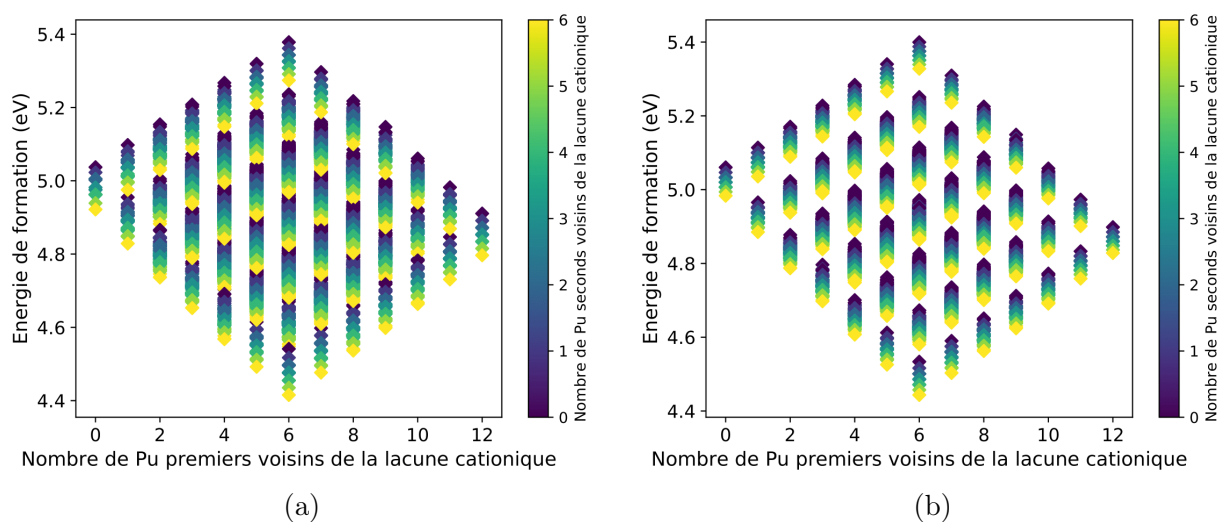


FIGURE 4.11 – Énergie de formation du BSD3 en fonction du nombre de Pu premiers voisins de la lacune cationique avec (a) uniquement des U et (b) uniquement des Pu au-delà de la deuxième sphère de coordinance cationique. Les codes couleurs font référence au nombre de Pu seconds voisins de la lacune cationique.

La figure 4.11 expose les résultats de calcul, avec le potentiel CRG, d'énergie de formation du BSD3 pour les 22668 configurations possibles, dans le cas où l'étude systématique est appliquée dans une boîte d' $\text{UO}_2$  (Fig. 4.11a) et de  $\text{PuO}_2$  (Fig. 4.11b). Les résultats sont affichés en fonction du nombre de Pu premiers voisins de la lacune cationique, et chaque donnée est associée à un code couleur spécifiant le nombre de Pu seconds voisins de la lacune cationique (compris entre 0 et 6, car 6 cations appartiennent à la deuxième sphère

de coordinance cationique d'une lacune cationique). Le premier résultat important porte sur l'agrandissement de l'intervalle d'énergie  $\Delta E_{\max}$  comprenant toutes les énergies de formation qui est égal à 0,97 eV et 0,96 eV respectivement sur les figures 4.11a et 4.11b. Ces valeurs de  $\Delta E_{\max}$  sont plus grandes d'environ 0,10 eV que dans le cas de l'étude systématique appliquée à la première sphère présentée précédemment. De plus, ces figures montrent que plus il y a d'atomes de Pu seconds voisins de la lacune cationique du BSD3, plus l'énergie de formation de ce défaut diminue : l'ajout de cations  $\text{Pu}^{4+}$  en position second voisin de la lacune cationique a donc tendance à stabiliser le BSD3.

La figure 4.12 montre les résultats obtenus en fonction du nombre de Pu sur les deux premières sphères de coordinance (compris entre 0 et 18 car la première sphère contient 12 cations et la deuxième 6). En bleu sont montrés les résultats obtenus dans le cas où l'étude systématique est appliquée dans une supercellule d' $\text{UO}_2$  et en jaune quand elle est appliquée dans une supercellule de  $\text{PuO}_2$ . Cette figure montre que pour une configuration cationique figée jusqu'au seconds voisins de la lacune cationique, la teneur en Pu globale n'influe que de 0,06 eV environ sur la valeur de l'énergie de formation du BSD3. Ce résultat montre donc un effet très faible de la teneur en Pu globale sur cette propriété du BSD3 dans  $(\text{U,Pu})\text{O}_2$ .

Pour résumer, on a remarqué que, d'après le potentiel CRG, plus on ajoute de Pu en position premier voisin des lacunes d'oxygène du BSD, et plus on ajoute de Pu en position second voisin de la lacune cationique, plus les BSD dans le MOX sont stables.

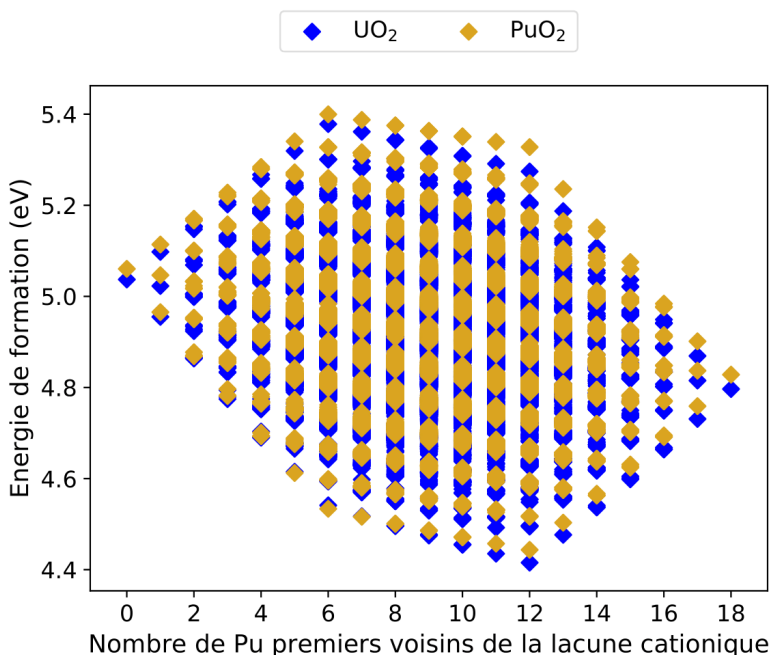


FIGURE 4.12 – Énergie de formation du BSD3 en fonction du nombre de Pu sur les deux premières sphères de coordinance cationique de la lacune cationique avec uniquement des U (marqueurs bleus) et uniquement des Pu (marqueurs jaunes) au-delà de la deuxième sphère de coordinance cationique.



## 4.4 Validation par calcul DFT de l'intervalle d'énergie évalué en potentiels empiriques

Dans cette dernière partie du chapitre 4, le but est de valider les prédictions des calculs réalisés avec le potentiel CRG, dans le cadre de l'approche couplée DFT/potentiels empiriques employée dans la présente thèse. Ainsi, nous avons choisi de reproduire en DFT les calculs d'énergie de formation pour les configurations premiers voisins associées aux énergie de formation maximum et minimum (entourées sur la figure 4.13), d'après nos précédents résultats en potentiels interatomiques empiriques. Nous avons donc en premier lieu sélectionné deux configurations cationiques premiers voisins pour chaque défaut de Schottky, pour un total de six configurations. Chacune de ces configurations seront appelées BSD-max et BSD-min dans la suite de ce chapitre. Mais aussi, les configurations cationiques premiers voisins contenant uniquement des atomes d'uranium et uniquement des atomes de plutonium ont été sélectionnées. Dans un premier temps, les paramètres des calculs de DFT+ $U$  réalisés seront détaillés, puis les résultats obtenus seront présentés et discutés. La grandeur qui sera notamment comparée est  $\Delta E_{\max} = E_f(\text{BSD-max}) - E_f(\text{BSD-min})$ , avec  $E_f(\text{BSD-max})$  [ $E_f(\text{BSD-min})$ ] l'énergie de formation d'un BSD dont la lacune cationique a pour premiers voisins la configuration BSD-max [BSD-min] (Fig. 4.7) obtenue en DFT et avec le potentiel CRG.

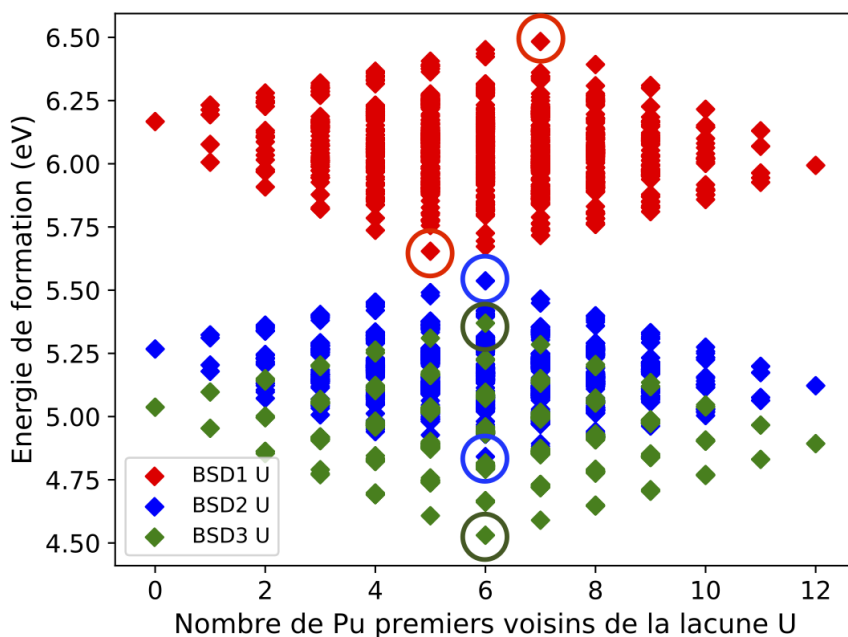


FIGURE 4.13 – Energies de formation calculées en CRG dans le cadre de l'étude systématique appliquée dans une supercellule d' $\text{UO}_2$ . Les données entourées sont les énergies de formation maximale et minimale qui ont été recalculées par la DFT+ $U$ .

### 4.4.1 Procédure de calcul

Les calculs numériques des énergies de formation des défauts de Schottky ont été réalisés avec le code Vienna Ab initio Simulation Package (VASP) [205, 206] en appliquant l'approximation du gradient généralisé (GGA). Deux fonctionnelles ont été utilisées : la fonctionnelle d'échange corrélation Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [207] et la fonctionnelle vdW-optPBE [46]. Cette dernière introduit la prise en compte des interactions de van der Waals dans le cadre de la GGA. Une base d'ondes planes avec une énergie de coupure de 500 eV est considérée pour décrire les électrons de valence. Le formalisme PAW (*Projected-Augmented Wave*) est appliqué pour modéliser le comportement des électrons près du noyau. Les fortes corrélations des électrons  $5f$  dans U et Pu sont prises en compte en ajoutant un terme de Hubbard ( $+U$ ) dans l'Hamiltonien [53]. Pour cela, l'approche de Liechtenstein [54] a été employée, les paramètres  $U$  et  $J$  pour les cations  $U^{4+}$  sont fixés à 4,50 et 0,54 eV respectivement [56]. Pour les cations  $Pu^{4+}$ ,  $U$  est fixé à 4,00 eV et  $J$  à 0,70 eV en accord avec l'étude de Jomard *et al.* [60].

Les calculs ont été effectués avec des boîtes de simulations de 324 atomes ( $3 \times 3 \times 3$ ) qui ont été générées de la manière suivante. Tout d'abord, une supercellule d' $UO_2$  et une de  $PuO_2$  ont été construites, que l'on appellera dans la suite de cette sous-partie les « supercellules de référence ». Ensuite, les cations premiers voisins provenant des configurations cationiques sélectionnées ont été insérés dans les supercellules d' $UO_2$  et de  $PuO_2$ . Plus précisément, les cations premiers voisins du cation situé à la position  $(1/2; 1/3; 1/2)$  en coordonnées réduites (cation en jaune sur les figures 4.14a et 4.14b) dans les boîtes d' $UO_2$  et de  $PuO_2$  ont été remplacés par chaque configuration sélectionnée (cations en rouge sur les figures 4.14a et 4.14b). Ainsi, une boîte de simulation a été générée pour une configuration cationique premiers voisins donnée et une supercellule de référence donnée. Cette procédure a été appliquée pour chaque configuration cationique premiers voisins sélectionnée.

L'ensemble des calculs ont été réalisés en relaxant la forme de la boîte, son volume, et les positions atomiques, avec la méthode du contrôle des matrices d'occupation [33] et sans prise en compte de contraintes de symétrie. Le critère de convergence a été fixé à  $10^{-7}$  eV/atomes pour les cycles électroniques auto-cohérents. Les simulations ont été relancées jusqu'à ce que les forces appliquées sur les atomes soient minimisées jusqu'à  $10^{-4}$  eV/Å. Pour des supercellules de 324 atomes, les tests de convergence réalisés au préalable ont montré qu'il est suffisant de prendre en compte uniquement le point  $\Gamma$  de la zone de Brillouin pour modéliser l'espace réciproque.

### 4.4.2 Résultats avec la fonctionnelle PBE

Dans cette sous-partie sont présentés les résultats des calculs d'énergie de formation par la DFT+ $U$  en appliquant la fonctionnelle PBE [45] (PBE+ $U$ ). Les graphes 4.15 et 4.16 exposent les valeurs obtenues dans le cas où les configurations cationiques premiers voisins ont été insérées dans une supercellule d' $UO_2$  (Fig. 4.14a) et de  $PuO_2$  (Fig. 4.14b) respectivement.

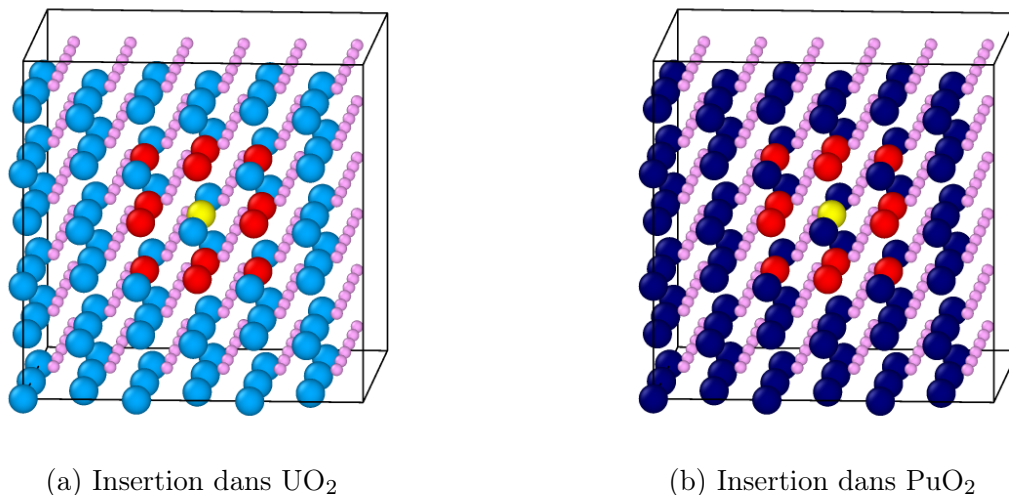


FIGURE 4.14 – Illustration de boîtes de 324 atomes générées dans le cadre de la validation en DFT de l'étude systématique. En bleu foncé sont représentés les  $\text{Pu}^{4+}$ , en bleu clair les  $\text{U}^{4+}$  et en rose les anions  $\text{O}^{2-}$ . L'atome en jaune représente le site cristallographique choisi pour insérer la lacune cationique constituant les défauts de Schottky. Les atomes en rouge représentent les douze cations  $\text{U}^{4+}/\text{Pu}^{4+}$  premiers voisins de la lacune cationique.

Sur les figures 4.15 et 4.16, les énergies de formation des BSD1 sont en rouge, des BSD2 en bleu et des BSD3 en vert. Les résultats provenant des calculs avec le potentiel CRG sont exposés en marqueurs pleins, les résultats en DFT sont associés aux marqueurs vides. Les marqueurs carrés sont associés aux énergies de formation calculées dans  $\text{UO}_2$  (Fig. 4.15) et de  $\text{PuO}_2$  (Fig. 4.16). Les marqueurs étoiles correspondent aux énergies de formations calculées avec les configurations BSD-max (Figs. 4.7b, 4.7d, 4.7f, voir sous-partie 4.2.1) tandis que les marqueurs ronds sont les résultats pour le cas des configurations BSD-min (Figs. 4.7a, 4.7c, 4.7e, voir sous-partie 4.2.1). Sur la figure 4.15 (4.16), les marqueurs diamants correspondent aux énergies de formation quand il n'y a que des atomes de Pu (U) sur la première sphère de coordination cationique et que des U (Pu) au-delà des premiers voisins cationiques.

La figure 4.15 montre que les énergies de formation des BSD dans  $\text{UO}_2$  calculées en DFT sont bien plus faibles que celles calculées avec le potentiel CRG. Cependant, la DFT retrouve la même hiérarchie des BSD en termes de stabilité ( $E_f(\text{BSD1}) > E_f(\text{BSD2}) > E_f(\text{BSD3})$ ) que celle observée avec le potentiel CRG. Par ailleurs, nos résultats de calculs DFT+ $U$  sont en bon accord avec les calculs de DFT+ $U$  de Dorado [171] et de Burr *et al.* [208]. Néanmoins, des écarts subsistent entre nos résultats et ceux de ces auteurs. Les calculs de Dorado suggèrent que le BSD2 est plus favorable que le BSD3 dans  $\text{UO}_2$  alors que nos résultats montrent la tendance inverse. Ce désaccord est lié à la taille des supercellules utilisée lors des simulations : Dorado [171] a utilisé une supercellule de 96 atomes tandis que nos calculs ont été réalisés sur une boîte de simulation de 324 atomes. Burr *et al.* [208] ont en effet calculé les énergies de formation à la fois dans une supercellule de 96 atomes et de 324 atomes. Les auteurs ont montré non seulement que les énergies de formation des BSD dans  $\text{UO}_2$  diminuent en augmentant le volume de la boîte, mais aussi que le BSD3

devient plus stable que le BSD2. De plus, les calculs de Dorado ont été réalisés en prenant en compte les symétries de la densité de charge, contrairement aux calculs effectués dans la présente thèse, ce qui explique aussi les légers écarts observés entre les résultats de l'auteur et les nôtres. Par ailleurs, face à la difficile convergence des calculs DFT+ $U$ , Burr *et al.* ont fixé des critères de convergence plus faibles que dans la présente thèse, et les composantes des forces exercées sur les atomes n'ont été minimisées qu'à  $10^{-3}$  eV/Å. C'est pourquoi les énergies de formation calculées dans la présente thèse sont plus faibles que celles calculées par Burr *et al.* dans une supercellule d' $\text{UO}_2$  possédant 324 atomes. Ainsi, en prenant en compte les différences de paramètres fixés en entrée de nos calculs, de ceux Dorado *et al.* et Burr *et al.*, nos résultats des énergies de formation des BSD dans  $\text{UO}_2$  sont en bon accord avec ceux de ces auteurs.

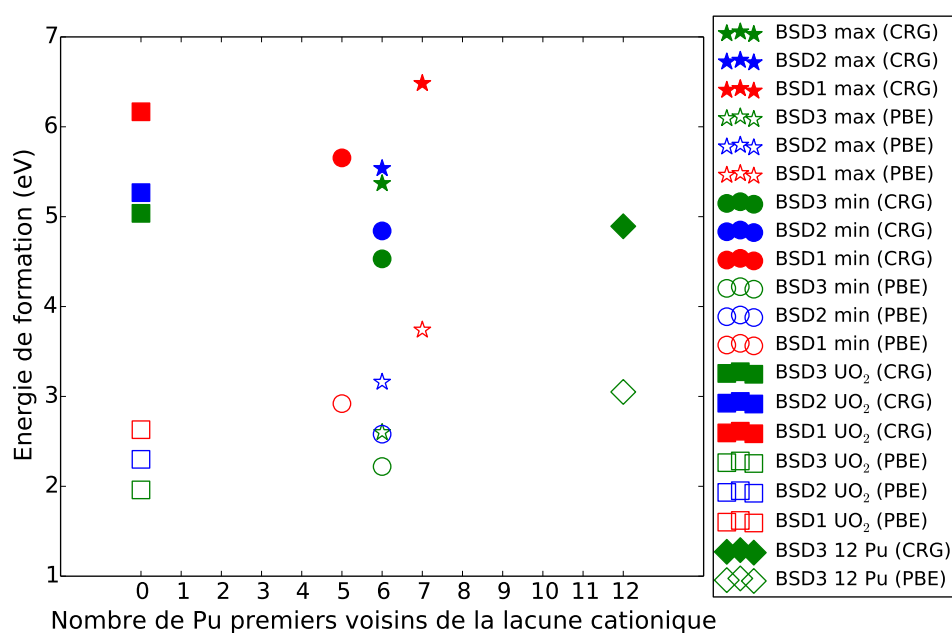


FIGURE 4.15 – Comparaison des valeurs d'énergie de formation des BSD obtenues en DFT+ $U$  (PBE+ $U$ ) et avec le potentiel CRG, dans le cas avec uniquement des uranium au-delà des premiers voisins cationiques de la lacune cationique.

Sur la figure 4.16, les valeurs des énergies de formation des BSD dans  $\text{PuO}_2$  déterminées en PBE+ $U$  dans notre étude sont plus faibles que nos résultats obtenus en potentiels interatomiques empiriques, mais en meilleur accord que pour le cas d' $\text{UO}_2$  (Fig. 4.15). De plus, nos calculs de structure électronique dans les supercellules de 324 atomes sont en accord satisfaisant avec ceux de Cheik Njifon [15], effectués avec une supercellule de 96 atomes. Les écarts entre nos calculs d'énergie de formation des défauts dans  $\text{PuO}_2$  et ceux de Cheik Njifon sont liées à la taille de la supercellule.

Par ailleurs, au regard des calculs d'énergie de formation pour les configurations BSD-max et BSD-min, un bon accord entre nos calculs DFT et en potentiels empiriques est établi concernant l'intervalle d'énergie  $\Delta E_{\text{max}}$  qui séparent les valeurs obtenues pour BSD1-min et

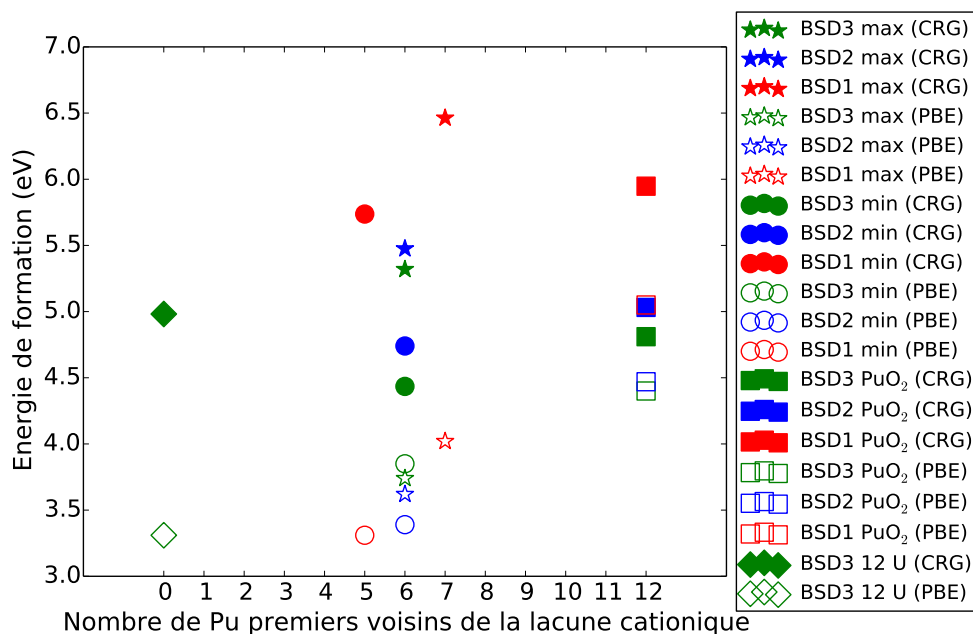


FIGURE 4.16 – Comparaison des valeurs d'énergie de formation des BSD obtenues en DFT+U (PBE+U) et avec le potentiel CRG, dans le cas avec uniquement des plutonium au-delà des premiers voisins cationiques de la lacune cationique.

BSD1-max, mais aussi pour l'intervalle d'énergie entre les énergies de formation de BSD2-max et BSD2-min dans le cas de l'insertion dans UO<sub>2</sub> (Fig. 4.15). Pour ce qui est du BSD3, l'intervalle  $\Delta E_{\max}$  est plus faible d'après la DFT+U (0,38 eV) que celui observé en potentiels empiriques (0,84 eV). Cependant, le rapport entre les intervalles  $\Delta E_{\max}(\text{DFT})/\Delta E_{\max}(\text{CRG})$  obtenu en DFT sur celui avec le potentiel CRG est proche à celui des rapports entre les énergies de formation du BSD3  $E_{\text{F}}(\text{DFT})/E_{\text{F}}(\text{CRG})$  (rapport de 0,45 pour les intervalles  $\Delta E_{\max}$  et rapport de 0,39 pour les énergies de formation). Par ailleurs, les données produites en DFT+U ne permettent pas de valider les prédictions faites par les potentiels empiriques concernant le BSD3 avec uniquement des plutonium au-delà des premiers voisins cationiques (Fig. 4.16), pour lequel les calculs DFT montrent que l'énergie de formation du BSD3 avec en premiers voisins la configuration cationique BSD3-max est légèrement inférieure à celle calculée avec la configuration BSD3-min, en contradiction avec les résultats du potentiel CRG. Ces écarts peuvent avoir plusieurs origines. L'une d'entre elle repose sur la pertinence de la fonctionnelle PBE utilisée lors de ces calculs DFT qui serait peut-être moins adaptée qu'une autre pour cette étude. Pour vérifier cela, nous avons reproduit les calculs DFT mais cette fois-ci avec la fonctionnelle vdW-optPBE [46].

### 4.4.3 Résultats avec la fonctionnelle vdW-optPBE

Les calculs DFT qui ont été réalisés précédemment avec la fonctionnelle PBE, ont été reproduit avec la fonctionnelle vdW-optPBE [46]. Cette fonctionnelle permet de prendre en compte plus précisément les effets de corrélation que la fonctionnelle PBE, en ajoutant la contribution des interactions de van der Waals. Les résultats obtenus avec la fonctionnelle vdW-optPBE sont présentés sur les figures 4.17 et 4.18.

Premièrement, les énergies de formation calculées avec la fonctionnelle vdW-optPBE sont plus élevées que celles avec la fonctionnelle PBE. Cet écart est notamment significatif pour  $\text{UO}_2$  : une différence de presque 1,5 eV est observée, ce qui rapproche les énergies de formation des résultats du potentiel CRG. De plus, nos résultats de DFT+ $U$  sont en accord avec les données produites par Vathonne [172] à l'aide de la même méthode et de la même fonctionnelle. Quelques écarts subsistent entre nos données et celle de l'auteur, liés aux différentes tailles de boîtes utilisées – 96 atomes dans l'étude de Vathonne contre 324 dans la présente thèse – et à la prise en compte des symétries de la densité de charge dans le cas de l'étude de Vathonne contrairement à nos calculs.

Concernant les énergies de formation dans  $\text{PuO}_2$  (marqueurs carrés sur la figure 4.18), les énergies de formation calculées avec la fonctionnelle vdW-optPBE sont proches des résultats obtenus avec la fonctionnelle PBE, et sont toutes en bon accord avec les résultats de Cheik Njifon [15].

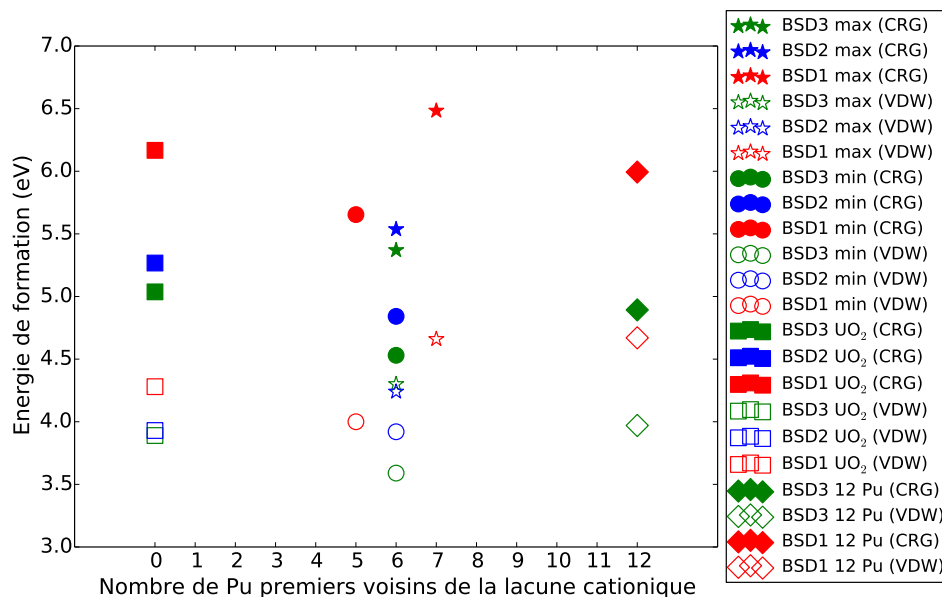


FIGURE 4.17 – Comparaison des valeurs d'énergie de formation du BSD obtenues en DFT+ $U$  (vdW-optPBE+ $U$ ) et avec le potentiel CRG, dans le cas avec uniquement des uranium au-delà des premiers voisins cationiques de la lacune cationique.

Par ailleurs, sur la figure 4.17, nos résultats de calcul de structure électronique sont en accord satisfaisant avec nos simulations en potentiels empiriques, bien que, pour une

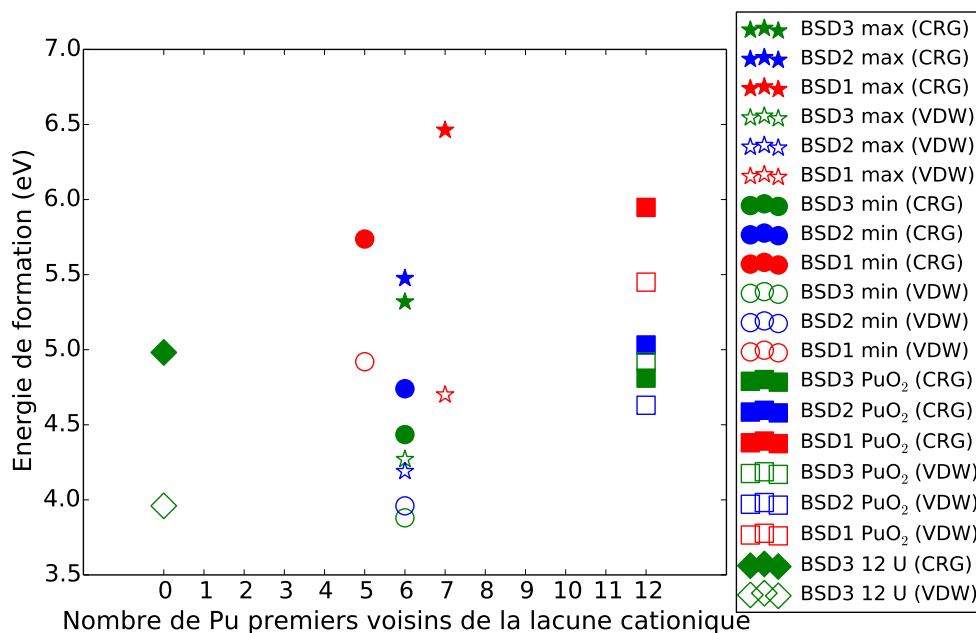


FIGURE 4.18 – Comparaison des valeurs d’énergie de formation du BSD obtenues en DFT+ $U$  (vdW-optPBE+ $U$ ) et avec le potentiel CRG, dans le cas avec uniquement des plutonium au-delà des premiers voisins cationiques de la lacune cationique.

configuration donnée, les données calculées en DFT soient toujours plus faibles que celles déterminées avec le potentiel CRG. Les intervalles d’énergie  $\Delta E_{\max}$  déterminés par la DFT et le potentiel CRG sont similaires, sauf dans le cas du BSD2 où  $\Delta E_{\max}$  est plus faible d’après la DFT (0,32 eV) que d’après le potentiel CRG (0,70 eV). Cependant, les rapports  $\Delta E_{\max}(\text{DFT})/\Delta E_{\max}(\text{CRG})$  sont similaires aux rapports  $E_{\text{F,BSD}}(\text{DFT})/E_{\text{F,BSD}}(\text{CRG})$ , qui sont, pour chaque BSD, égaux à environ 0,40. Ces résultats de calcul DFT obtenus avec la fonctionnelle vdW-optPBE sont en meilleur accord avec les calculs du potentiel CRG par rapport à ceux déterminés à l’aide de la fonctionnelle PBE. Sur la figure 4.18, les intervalles  $\Delta E_{\max}$  pour le BSD2 et le BSD3 sont plus faibles que ceux trouvés avec le potentiel CRG, mais les résultats sont en meilleur accord avec le potentiel CRG que ce qui a été obtenu avec les calculs PBE+ $U$ . Cependant, l’énergie de formation avec la configuration BSD1-max est plus faible que celle avec la configuration BSD1-min contrairement aux calculs avec le potentiel CRG.

En conclusion, les résultats obtenus en PBE+ $U$  sont en moins bon accord avec les données calculées avec le potentiel CRG (aussi bien pour les énergies de formation du BSD3 dans un environnement « UO<sub>2</sub> » que « PuO<sub>2</sub> » au-delà de la première sphère de coordinance) que les données produites par les calculs de structure électronique appliquant la fonctionnelle vdW-optPBE+ $U$ .

Cependant, nos résultats avec la fonctionnelle vdW-optPBE+ $U$  montrent un accord qui peut être amélioré. Pour cela, plusieurs voies sont possibles : le potentiel CRG ne prédit peut-être pas convenablement l’effet du désordre sur les énergies de formation de ce défaut,

soit les calculs DFT peuvent être améliorés en prenant en compte par exemple le couplage spin-orbite dans les calculs.

## 4.5 Discussion

Les calculs en potentiels interatomiques empiriques effectués dans ce chapitre ont permis d'établir précisément et de manière exhaustive l'effet de l'environnement chimique cationique jusqu'aux seconds voisins des défauts de Schottky sur leur énergie de formation. Cette étude permet de fournir une première valeur de l'intervalle d'énergie lié au désordre chimique cationique comprenant toutes les énergies de formation possibles en fonction de la répartition des U et Pu autour d'un défaut. Il est nécessaire de poursuivre cette analyse en déterminant l'influence du désordre liés aux troisièmes voisins cationiques. Or, il est possible qu'un autre potentiel interatomique prédise une influence du désordre différente de celle observée dans la présente thèse. Bien que le potentiel CRG soit le plus utilisé dans la littérature pour l'étude des combustibles oxydes mixtes, le potentiel de Potashnikov [80, 81] fournit lui aussi des données fiables et proches des résultats expérimentaux. Il serait donc pertinent de réaliser l'étude systématique présentée dans ce chapitre avec le potentiel de Potashnikov et comparer les résultats avec les données obtenues dans la présente thèse via le potentiel CRG.

Des calculs DFT sur des configurations ciblées ont été réalisés sur la base des résultats obtenus avec le potentiel CRG visant à valider l'intervalle d'énergie maximal dans lequel sont comprises les énergies de formation des BSD dans le MOX. Bien que des accords entre les résultats de DFT et de potentiels empiriques aient été établis concernant l'intervalle d'énergie  $\Delta E_{\max}$ , il serait pertinent de réaliser des calculs additionnels sur d'autres configurations afin de vérifier qu'il n'existe pas de configurations qui fournissent des énergies de formation dont les valeurs seraient situées en dehors de l'intervalle  $\Delta E_{\max}$ . Les intervalles  $\Delta E_{\max}$  sont en effet parfois plus faibles que ceux trouvées en DFT. Ainsi, il est difficile d'affirmer avec certitude que le potentiel CRG a déterminé les véritables configurations premiers voisins produisant les énergies de formation maximales et minimales.

## 4.6 Conclusion

Le but de ce chapitre était de déterminer précisément, à l'aide de l'approche couplée DFT/potentiels interatomiques empiriques, l'intervalle d'énergie comprenant toutes les énergies de formation des défauts de Schottky dans le MOX (U,Pu)O<sub>2</sub> en fonction du désordre chimique sur les premiers et seconds voisins. Pour cela, plusieurs centaines de milliers de calculs ont été entrepris avec le potentiel CRG dans un premier temps pour explorer de manière systématique les énergies de formation en fonction de toutes les configurations possibles jusqu'aux seconds voisins autour des BSD. Le potentiel CRG a prédit que les énergies de formation en fonction des différentes configurations cationiques premiers voisins des BSD sont comprises dans un intervalle d'énergie  $\Delta E_{\max}$  aux alentours de 0,7 eV pour le BSD2



et aux alentours de 0,85 eV pour le BSD1 et le BSD3. Cet intervalle s'élève à 0,97 eV dans le cas du BSD3 quand la prise en compte du désordre chimique sur la deuxième sphère de coordinance cationique est prise en compte. De plus, le potentiel CRG a permis de mettre en évidence trois effets des cations  $\text{Pu}^{4+}$  sur l'énergie de formation des BSD :

- l'ajout de  $\text{Pu}^{4+}$  en position premiers voisins d'une lacune d'oxygène stabilise les BSD.
- moins il y a de  $\text{Pu}^{4+}$  en position seconds voisins des deux lacunes d'oxygène, plus le BSD est stable.
- l'ajout de  $\text{Pu}^{4+}$  en position seconds voisins de la lacune cationique stabilise les BSD.

Par ailleurs, les résultats des calculs en potentiels empiriques ont montré qu'il n'y avait pas d'effet significatif de la teneur en Pu globale sur l'énergie de formation des défauts de Schottky.

La connaissance de  $\Delta E_{\text{max}}$  est d'une importance majeure pour améliorer la prédictivité des codes simulant le combustible à l'échelle macroscopique. Les énergies de formation sont utilisées en entrée des modèles de diffusion des gaz de fission implémentés dans les codes de performance. La prise en compte de  $\Delta E_{\text{max}}$  dans ces modèles devrait permettre d'améliorer leur précision, et par extension celle des codes de performance. Néanmoins, il est à présent nécessaire d'effectuer une analyse statistique sur la base des données produites en potentiels empiriques durant la présente thèse, afin de prendre en compte la probabilité d'occurrence de chaque configuration cationique – et donc de chaque énergie de formation – autour d'un défaut ponctuel dans un échantillon de MOX.

Les potentiels interatomiques empiriques ont représenté un intérêt majeur, car la vaste quantité de calcul entrepris grâce à cette méthode est impossible à reproduire en DFT à cause de son temps de calcul très coûteux. De plus, ils ont permis de réduire le problème à une dizaine de calculs DFT – au lieu de plusieurs dizaines de milliers – pour valider l'intervalle d'énergie  $\Delta E_{\text{max}}$  comprenant les énergies de formation des défauts ponctuels dans le MOX. Dans la présente thèse, nous nous sommes concentrés sur les défauts de Schottky, mais il serait effectivement important de réaliser une étude similaire pour d'autres défauts ponctuels, tels que les lacunes et les interstitiels.



# Chapitre 5

## Calcul de la capacité calorifique du combustible MOX (U,Pu)O<sub>2</sub>

La connaissance précise et fiable de la capacité calorifique d'un combustible est cruciale pour étudier sa performance et la sûreté en réacteur. Cette propriété thermodynamique influe notamment sur la conductivité thermique et sur la température au sein du combustible. De plus, le  $C_p$  apparaît explicitement dans l'équation de la chaleur de Fourier, sur laquelle se base l'analyse thermique implémentée dans les codes de performance.

Dans l'introduction et dans la partie 2.5.2, il a été mentionné que cette propriété du MOX est au cœur d'un débat dans la littérature. Plusieurs études expérimentales [19, 20, 21, 22, 23] réalisées sur UO<sub>2</sub> ont montré l'existence d'une transition de phase, dite de Bredig, à haute température, soutenues par des calculs en potentiels empiriques [26, 28]. Mais d'autres auteurs ne sont pas d'accord quant à l'existence de cette transition de phase. Par ailleurs, les potentiels empiriques suggèrent une absence de la teneur en Pu en-dessous de 2000 K contrairement à la majorité des mesures expérimentales. Ce manque de consensus est lié principalement à la complexité de mesurer cette propriété. Les données expérimentales sont souvent entachées d'une large incertitude, principalement à cause des fortes fluctuations d'échanges de chaleur et de la difficulté à contrôler le rapport O/M. Mais aussi, la capacité calorifique est une grandeur dérivée de l'enthalpie, c'est pourquoi de nombreux auteurs l'ont déterminée en mesurant l'enthalpie, puis en ajustant une loi d'enthalpie sur leurs données, et enfin déduit la capacité calorifique en dérivant leur loi. Cette procédure peut fausser la capacité calorifique trouvée en fonction de la loi analytique choisie.

Face à la dispersion des résultats disponibles dans la littérature scientifique, la présente thèse cherche à établir un consensus entre les calculs en potentiels empiriques et la DFT, en déterminant la capacité calorifique avec ces deux méthodes de simulations atomistiques, et ce, sans dériver de loi d'enthalpie ajustée sur des données. Le but principal est d'apporter des éléments de réponse convaincant pour tenter de mettre un terme au débat à la fois sur la transition de Bredig à haute température ( $T > 2000$  K) et sur l'absence d'effet de la teneur en Pu à basse température ( $T < 2000$  K). Comme les résultats de calculs par simulation

atomistique se sont avérés convaincants, une loi analytique décrivant la capacité calorifique du MOX en fonction de la température et de la teneur en Pu a été ajustée sur nos données. Le but de cette tâche est de tester l'effet de la transition de Bredig sur les simulations du comportement de l'élément combustible dans les codes de performance.

## 5.1 Calcul en potentiels interatomiques empiriques

### 5.1.1 Procédure de calcul

Les calculs ont été réalisés avec le potentiel CRG via la dynamique moléculaire classique implémentée dans le code LAMMPS (version du 12 décembre 2018). Des boîtes de simulation de 2592 atomes ont été utilisées. Dans le cas du MOX, des supercellules contenant 25 %, 50 % et 75% de plutonium ont été générées en distribuant aléatoirement les atomes d'uranium et de plutonium au sein du sous-réseau *cfc*. La taille de la supercellule choisie a été déterminée en étudiant la convergence des calculs en fonction du volume de la boîte. Cette analyse est expliquée en détail dans l'annexe A.2.

Takoukam-Takoundjou *et al.* [28] ont montré que l'utilisation de supercellules de 2592 atomes de MOX (U,Pu)O<sub>2</sub> générées en distribuant aléatoirement les cations U<sup>4+</sup> et Pu<sup>4+</sup> est une méthode fiable pour déterminer les propriétés thermodynamiques du MOX. Les auteurs ont en effet démontré, à l'aide de simulations de type Monte Carlo, que le désordre chimique cationique n'a pas d'effet significatif sur le calcul de ces propriétés. L'incertitude liée au désordre chimique a été déterminée dans la présente thèse (voir Annexe A.1).

Avant chaque simulation de dynamique moléculaire, une minimisation de l'énergie totale des supercellules à l'aide de l'algorithme de la plus forte pente (*steepest descent*) est effectuée. Après cette relaxation, les dynamiques sont lancés dans l'ensemble isobare-isotherme (NPT) avec un barostat de Nosé-Hoover. La deuxième loi de Newton est intégrée à partir de l'algorithme de Verlet avec un pas de temps fixé à  $\delta t = 2$  fs. Les conditions aux limites périodiques sont appliquées pour s'émanciper des effets de surface. Enfin, les forces coulombiennes sont calculées dans l'espace réciproque à l'aide de la méthode de sommation d'Ewald.

La procédure pour calculer la capacité calorifique d'UO<sub>2</sub>, de PuO<sub>2</sub> et du MOX est la suivante. Chaque simulation est effectuée en chauffant la boîte d'atomes de 1000 K jusqu'à la température de fusion du composé avec un pas de température de 50 K. Les températures de fusion sont égales à 3100 K pour UO<sub>2</sub> et 2800 K pour PuO<sub>2</sub> avec le potentiel CRG [26]. Récemment, Galvin *et al.* ont trouvé une relation linéaire concernant la température de fusion du MOX en fonction de la teneur en Pu  $y$ . Par conséquent, les températures de fusion de U<sub>1-y</sub>Pu<sub>y</sub>O<sub>2</sub> ont été déduites par la loi de mélange suivante :

$$T_F(\text{U}_{1-y}\text{Pu}_y\text{O}_2) = 3100 - 300y \quad (5.1)$$

ce qui donne 2875 K pour U<sub>0,25</sub>Pu<sub>0,75</sub>O<sub>2</sub>, 2950 K pour U<sub>0,50</sub>Pu<sub>0,50</sub>O<sub>2</sub> et 3025 K pour U<sub>0,75</sub>Pu<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub>.

Pour chaque température, la dynamique dure 300 ps et les 60 premières picosecondes sont considérées comme un temps d'équilibration. Ainsi, les quantités physiques (température  $T$  et enthalpie  $H$ ) à une température donnée  $T$  sont calculées en moyennant les valeurs obtenues durant les 240 picosecondes entre la fin de l'équilibration et la fin de la dynamique à la température  $T$ . Par conséquent, une simulation entière dure entre 14 et 15 ns en fonction du composé considéré. Par exemple, la simulation pour  $\text{UO}_2$  est plus longue que celle pour  $\text{PuO}_2$  car sa température de fusion est plus élevée.

Une fois que la simulation est terminée, la capacité calorifique à une température  $T$  est calculée à partir des données d'enthalpie et de température moyennées telle que :

$$C_p(T) = \frac{\Delta H}{\Delta T} \quad (5.2)$$

avec  $\Delta H$  et  $\Delta T$  respectivement les différences d'enthalpie et de température telles que :

$$\Delta H = H(T_+) - H(T_-) \quad (5.3)$$

$$\Delta T = T_+ - T_- \quad (5.4)$$

$$T_{\pm} = T \pm \frac{\Delta T}{2} \quad (5.5)$$

La valeur de  $\Delta T$  a été fixée telle que  $\Delta T = 150$  K pour les raisons expliquées dans l'annexe A.3.

### 5.1.2 Comparaison des résultats pour $\text{UO}_2$ avec les mesures expérimentales

L'incrément d'enthalpie d' $\text{UO}_2$  calculé jusqu'à la température de fusion avec le potentiel CRG est comparé à la recommandation expérimentale de Fink sur la figure 5.1. Que ce soit d'après cette recommandation ou d'après les résultats des calculs en potentiels empiriques, l'enthalpie suit un comportement quasi-linéaire jusqu'à 2000 K. Par ailleurs, les valeurs calculées sont en bon accord la corrélation de Fink jusqu'à 1200 K. Au-delà de cette température, le potentiel CRG fournit des valeurs plus faibles que les recommandations expérimentales, notamment dans la gamme de température entre 2000 K et la température de fusion. À partir de 2500 K, la pente d'enthalpie de la recommandation de Fink croît en effet de manière significative, bien plus que nos résultats en potentiels empiriques. De plus, les points de simulation déterminés en potentiels empiriques redessinent un comportement linéaire entre 2900 K et la température de fusion.

Sur la figure 5.2 sont comparés nos résultats en potentiels empiriques de capacité calorifique, les mesures expérimentales de Pavlov *et al.* [23], le modèle construit par les mêmes auteurs, et la recommandation expérimentale de la capacité calorifique proposée par Fink. Les résultats de calcul de  $C_p$  sont obtenus à partir des données d'enthalpie de la figure 5.1 en appliquant la formule (5.2). Les résultats de calculs en potentiels empiriques sont en ac-

cord avec les mesures de Pavlov *et al.*, en prenant en compte nos incertitudes – voir Annexe A – et celles des mesures expérimentales. Cependant, nos valeurs calculées ont tendance à sous-estimer la capacité calorifique d'UO<sub>2</sub> en phase solide par rapport aux données et aux recommandations expérimentales.

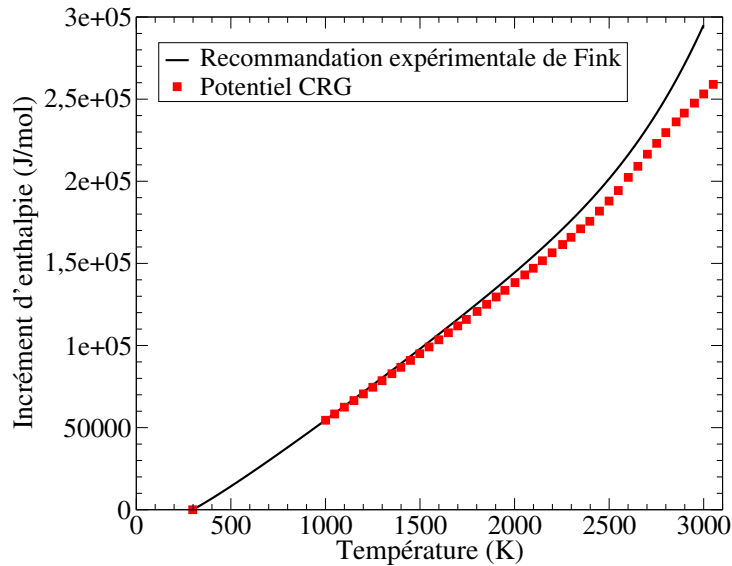


FIGURE 5.1 – Incréments d'enthalpie  $\Delta H = H(T) - H(298, 15 \text{ K})$  d'UO<sub>2</sub> calculés avec le potentiel CRG (carrés pleins rouges) et d'après la recommandation expérimentale de Fink [17] (trait plein noir).

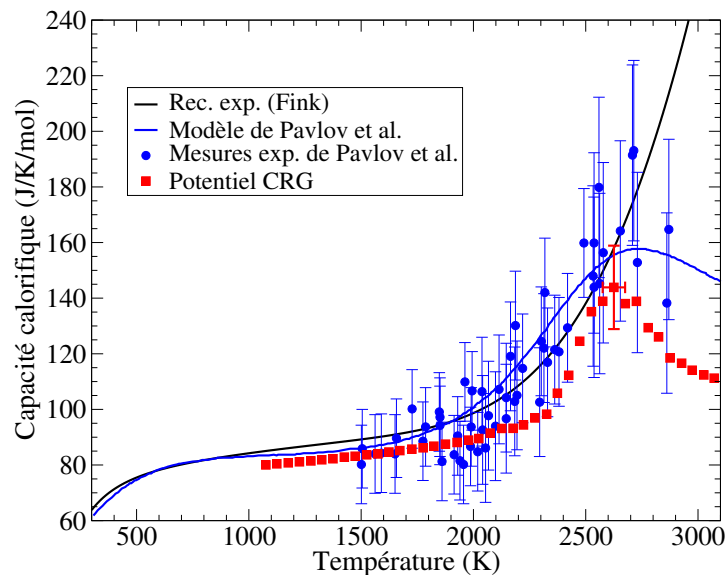


FIGURE 5.2 – Capacité calorifique d'UO<sub>2</sub> calculée avec le potentiel CRG (carrés pleins rouge), mesurée expérimentalement (marqueurs ronds bleus) [23] et provenant de la recommandation de Fink (trait plein noir) [17].

Un pic de capacité calorifique est dévoilé par nos calculs, les mesures expérimentales ainsi que le modèle de Pavlov *et al.*, contrairement à la recommandation de Fink qui propose une capacité calorifique monotone. Dans la partie 2.5.2, il a été expliqué que ce pic est suspecté d'être la signature de la transition de Bredig, dont le mécanisme est expliqué dans cette même partie. Le maximum de capacité calorifique est atteint à  $2625 \text{ K} \pm 15 \text{ K}$ , tandis que Pavlov *et al.* l'ont observé à  $2715 \pm 15 \text{ K}$ . Par ailleurs, nos résultats montrent une transition de Bredig complète dans la phase solide, c'est-à-dire que la capacité calorifique retrouve un comportement linéaire avant la fusion, contrairement au modèle de Pavlov *et al.* qui inclut un maximum, mais un comportement moins piqué et une transition de Bredig incomplète.

### 5.1.3 Influence de la teneur en plutonium

Sur la figure 5.3, les calculs d'incrément d'enthalpie du MOX  $\text{U}_{1-y}\text{Pu}_y\text{O}_2$ , pour des teneurs en Pu  $y$  comprise entre 0 et 1, effectués en dynamique moléculaire classique, sont en accord satisfaisant avec les recommandations expérimentales jusqu'à 1200 K, comme pour  $\text{UO}_2$ . Au-delà de cette température, nos données de simulation sous-estiment les corrélations de Fink d' $\text{UO}_2$  et de  $\text{PuO}_2$ , notamment au-delà de 2600 K. Dans le cas de  $\text{PuO}_2$ , nos résultats montrent des valeurs plus faibles que la recommandation de Fink sur toute la gamme de température étudiée. Cette sous-estimation est liée à l'absence d'effet de la teneur en Pu sur cette propriété jusqu'à 2200 K, d'après nos calculs.

La figure 5.4 expose les résultats de capacité calorifique du MOX  $\text{U}_{1-y}\text{Pu}_y\text{O}_2$  ( $y$  compris entre 0 et 1) obtenus à partir de nos données d'enthalpie. Jusqu'à 1900 K, aucune influence significative de la teneur en Pu n'est observée d'après nos calculs, contrairement à ce que suggèrent les recommandations de Fink. Cet effet est en accord avec les études de Takoukam-Takoundjou *et al.* [28] et de Cooper *et al.* [26]. De même que dans le cas d' $\text{UO}_2$ , un pic de capacité calorifique est observé au-delà de 2000 K pour  $\text{PuO}_2$  et le MOX toute teneur confondue. Ainsi, nos résultats avec le potentiel CRG montrent l'existence de la transition de Bredig dans le MOX et dans  $\text{PuO}_2$ . Notre méthode de calcul de  $C_p$  par différence finie (Eq. 5.2) donne des résultats en très bon accord avec la formule des fluctuations d'énergie utilisée par Takoukam-Takoundjou *et al.* [28] et la loi dérivée de Cooper *et al.* [26]. L'effet de la teneur en Pu d'après nos résultats est claire : plus la teneur en Pu croît, plus la transition de Bredig surgit tôt en termes de températures. De plus, la hauteur et l'amincissement du pic augmentent avec la teneur en Pu. Cet effet est en accord avec la relation empirique  $T_B \approx 0,8 T_F$  qui spécifie que la transition de Bredig a lieu à la température  $T_B$ , proportionnelle à la température de fusion  $T_F$ .

La transition de Bredig et l'absence de l'effet de la teneur en Pu sont deux effets qui n'ont jamais été inclus dans des corrélations de capacité calorifique. Ainsi, les codes de performances utilisent des lois de  $C_p$  ayant le même comportement que la recommandation de Fink, où l'effet de la teneur en Pu est traduit mathématiquement via des lois de mélange à partir des expressions analytiques pour  $\text{UO}_2$  et  $\text{PuO}_2$ .

Par ailleurs, l'effet de l'écart à la stoechiométrie  $x = 2-\text{O}/\text{M}$  dans le MOX est générale-

ment pris en compte en ajoutant une contribution égale à  $C_{p,x} = -xC_p(\text{O}_2)$ . La sous-partie suivante montre que le potentiel CRG indique une influence bien différente de l'écart à la stœchiométrie.

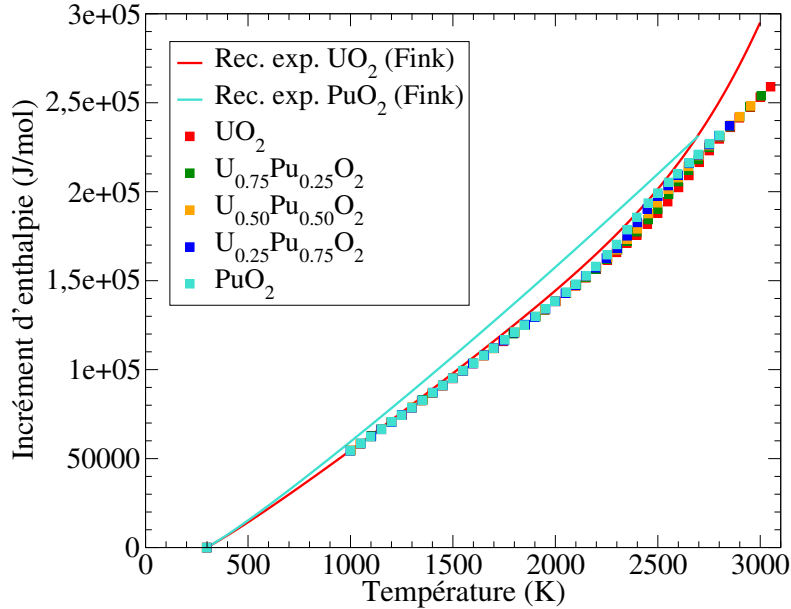


FIGURE 5.3 – Incréments d'enthalpie  $\Delta H = H(T) - H(298, 15 \text{ K})$  du MOX calculés avec le potentiel CRG et comparés aux recommandations expérimentales de Fink [16] pour  $\text{UO}_2$  et  $\text{PuO}_2$ .

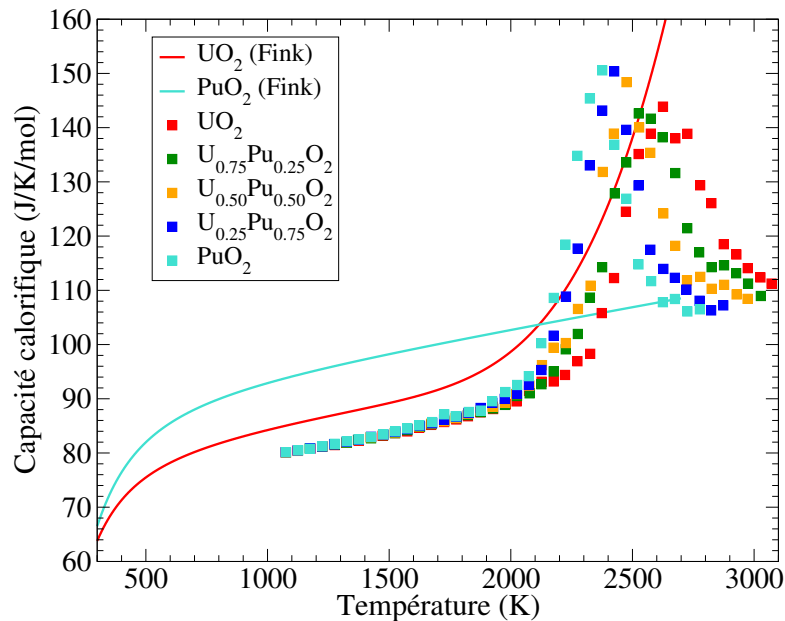


FIGURE 5.4 – Capacité calorifique du MOX calculée avec le potentiel CRG et comparée aux recommandations expérimentales de Fink [16] pour  $\text{UO}_2$  et  $\text{PuO}_2$ .



### 5.1.4 Influence de l'écart à la stœchiométrie

Pour calculer les propriétés du MOX sous-stœchiométrique, les interactions des ions  $\text{Pu}^{3+}$ , liés à la création des lacunes d'oxygène [15, 119], avec les autres espèces doivent être prises en compte. C'est pourquoi dans cette sous-partie, la capacité calorifique a été calculée avec le potentiel CRG ré-optimisé par Takoukam-Takoundjou *et al.* [29] pour l'étude du MOX sous-stœchiométrique.

Les boîtes de simulations ont été générées en retirant aléatoirement des ions  $\text{O}^{2-}$  et en remplaçant les deux ions  $\text{Pu}^{4+}$  les plus près de chaque lacune d'oxygène par des ions  $\text{Pu}^{3+}$ , en accord avec les calculs DFT de Cheik Njifon [15]. Par ailleurs, le potentiel CRG ré-optimisé par Takoukam-Takoundjou *et al.* ne permet pas l'étude d' $\text{UO}_2$  sous-stœchiométrique, car les interactions avec  $\text{U}^{3+}$  ne sont pas prises en compte dans ce potentiel interatomique. C'est pourquoi seuls les calculs sur  $(\text{U,Pu})\text{O}_{2-x}$  et  $\text{PuO}_{2-x}$  sont présentés.

La capacité du MOX sous-stœchiométrique en fonction du rapport O/M est exposée sur les figures 5.6 et 5.5. Pour une teneur en Pu et un rapport O/M donnés, les calculs ont été réalisés sur une seule boîte d'atomes. Dans l'annexe A.4, il est montré que la répartition des ions  $\text{Pu}^{3+}$  et des lacunes d'oxygène n'ont pas d'influence notable sur la capacité calorifique du MOX sous-stœchiométrique. En dessous de 1800 K, une absence d'effet du rapport O/M est constatée pour toutes les teneurs confondues. Ainsi, l'écart à la stœchiométrie à une influence significative sur la capacité calorifique du MOX uniquement au niveau de la transition de Bredig, de même que pour la composition chimique. Toutefois, quand le rapport O/M diminue, la hauteur du pic de capacité calorifique est réduite, comme on peut le constater sur les figures 5.6 et 5.5. Dans le cas du MOX avec 75 % de Pu, on remarque que le pic est toujours atteint à la même température. Concernant les autres teneurs en Pu, le maximum peut varier en fonction des différentes stœchiométries – pour une composition donnée –, mais ces écarts sont compris dans nos incertitudes de calculs. Par conséquent, ces écarts sont trop peu significatifs pour être attribués à un effet réel du rapport O/M : nous concluons que ces légers effets sont le fruit des incertitudes de nos calculs, et que le rapport O/M n'a pas d'effet sur la température de Bredig, *i.e.* la température pour laquelle la capacité calorifique maximale est atteinte. Le rapport O/M n'a visiblement pas d'influence sur la largeur du pic de capacité calorifique. De plus, pas d'effet significatif n'est observé dans le domaine de température post-transition de Bredig.

L'effet du rapport O/M dévoilé dans cette sous-partie n'a jamais été mis en évidence par les mesures expérimentales. Les auteurs ayant établi des corrélations de capacité calorifique ont généralement pris en compte l'influence du rapport O/M en ajoutant une contribution dépendant de la capacité calorifique du dioxygène et de l'écart à la stœchiométrie  $x$  telle que  $x = 2 - \text{O/M}$ , appliquée pour toutes les températures et toutes les teneurs en Pu.

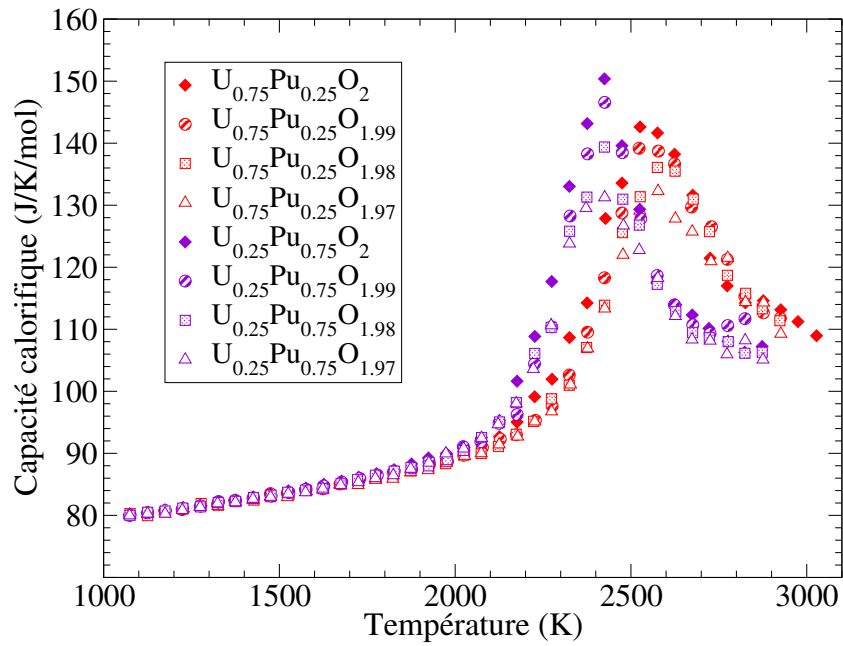


FIGURE 5.5 – Capacité calorifique du MOX sous-stœchiométrique contenant 25 % et 75 % en fonction du rapport O/M.

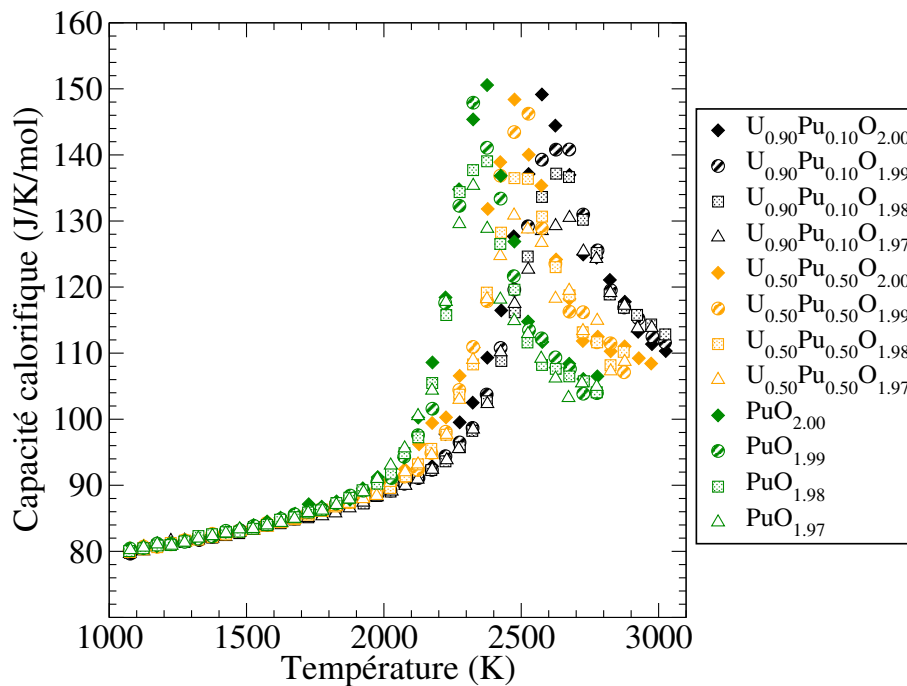


FIGURE 5.6 – Capacité calorifique de  $PuO_{2-x}$  et du MOX sous-stœchiométrique contenant 10 % et 50 % en fonction du rapport O/M.

## 5.2 Proposition d'une loi de capacité calorifique du MOX

Dans cette partie est présentée la loi de capacité calorifique  $C_p(T, y)$  dépendant de la température  $T$  et de la teneur en Pu  $y$ , optimisée sur les données exposées dans la sous-partie 5.1.3 concernant l'effet de la teneur en Pu.

L'effet du rapport O/M dans la loi n'a pas été terminée dans cette présente thèse car les calculs exposés dans la sous-partie 5.1.4 ont été obtenus suite à la récente étude de Takoukam-Takoundjou *et al.* [29].

### 5.2.1 Choix d'une expression mathématique

Pour construire une loi de capacité calorifique  $C_p(T, y)$  prenant en compte la transition de Bredig, et utilisable dans les codes de performance, il est nécessaire de choisir une expression mathématique capable de prendre en compte l'élargissement et le décalage du maximum du pic, dévoilés par nos points de simulation, en fonction de la teneur  $y$  et de la température  $T$ . Les fonctions lorentziennes (aussi connues sous le nom de distribution de Cauchy ou de distributions de Breit-Wigner) sont pertinentes pour reproduire le pic de la transition de Bredig car elles possèdent des propriétés dont la loi a besoin pour être efficacement ajustée sur nos données de dynamique moléculaire. Les fonctions lorentziennes sont en effet des fonctions piquées dont les paramètres décrivent explicitement et indépendamment la hauteur et la largeur à mi-hauteur du pic, mais aussi la position de son maximum. Néanmoins, les fonctions lorentziennes ne sont pas appropriées pour décrire la capacité calorifique du MOX dans les gammes de température avant et après la transition de Bredig. Par conséquent, des fonctions gaussiennes ont été ajoutées dans l'expression mathématique de la loi pour corriger les fonctions lorentziennes dans ces domaines de température. En conclusion, la formule analytique choisie dans cette présente étude pour caractériser la capacité calorifique du MOX est la suivante :

$$C_p(T, y) = \prod_{i=1}^3 L_i(T, y) + \sum_{i=1}^2 G_i(T, y) + G_3(T) + A_0 \quad (5.6)$$

avec  $L_i(T, y)$  trois fonctions lorentziennes :

$$L_i(T, y) = \left[ 1 + \left( \frac{T - A_i + yP_{ML}}{B_i - yW_i} \right)^2 \right]^{-1} \quad (5.7)$$

et  $G_1(T, y)$ ,  $G_2(T, y)$ ,  $G_3(T)$  trois gaussiennes paramétrées. La fonction  $G_3(T)$  est indépendante de la teneur en plutonium car elle affecte principalement le domaine de température en-dessous de 2000 K où les calculs de DM n'ont pas montré d'effet de la teneur en Pu :

$$G_i(T, y) = \frac{g_i - yP_{HG}}{\sigma_i\sqrt{2\pi}} \exp \left[ - \left( \frac{T - \mu_i + yP_{MG}}{\sigma_i\sqrt{2}} \right)^2 \right] \quad (5.8)$$

$$G_3(T) = \frac{g_3}{\sigma_3\sqrt{2\pi}} \exp \left[ - \left( \frac{T}{\sigma_3\sqrt{2}} \right)^2 \right] \quad (5.9)$$

La loi présentée dans cette étude contient 21 paramètres dont les valeurs sont reportées dans le tableau 5.1. Notons que les paramètres  $W_1$  et  $W_3$  (Eq. 5.7) sont nuls pour les raisons suivantes. Le paramètre  $P_{HL}$  dans l'équation 5.6 est introduit pour prendre en compte l'effet de la teneur en Pu  $y$  à la fois sur la hauteur et sur la largeur des fonctions lorentziennes et donc sur le pic de capacité calorifique. Les paramètres  $W_i$  ( $i = 1, 2, 3$ ) permettent d'inclure l'influence de la teneur en Pu uniquement sur la largeur du pic. Le paramètre  $P_{HL}$  n'était pas suffisant pour reproduire avec une précision acceptable la transition de Bredig en fonction de la teneur en Pu. Par conséquent, le paramètre  $W_2$  a été ajouté pour améliorer la précision de la loi proposée : il a été remarqué qu'il n'était pas nécessaire de rajouter les paramètres  $W_1$  et  $W_3$  pour reproduire l'élargissement du pic avec la teneur en Pu.

L'avantage de la forme mathématique choisie pour la loi  $C_p(T, y)$  est qu'elle devrait être facilement réajustable. Par exemple, si de futures mesures expérimentales aboutissent à montrer des températures différentes de celles que nous avons choisies, seules les fonctions gaussiennes  $G_1(T, y)$  et  $G_2(T, y)$  devraient avoir besoin d'être réajustées. De plus, pour inclure l'effet de l'écart à la stœchiométrie, nous proposons d'inclure des paramètres additionnels dans les fonctions lorentziennes pour prendre en compte la diminution de la hauteur du pic.

## 5.2.2 Procédure d'optimisation des paramètres

Les valeurs des paramètres de la loi (5.6) ont été obtenues à l'aide d'une méthode d'optimisation afin de minimiser l'erreur de la loi proposée par rapport aux données de simulation. Pour cela, la méthode des moindres carrés via l'algorithme de Levenberg-Marquadt (LM) implémenté dans le code *open source* gnuplot a été utilisée. Le principe de cette méthode est de minimiser une grandeur appelée « somme pondérée des résidus carrés » que l'on note  $\chi^2$  (Eq. 5.10). La méthode repose sur une procédure itérative : les paramètres sont optimisés à chaque itération, et l'algorithme s'arrête quand un critère de convergence  $\Delta\chi_n^2 = \chi_n^2 - \chi_{n-1}^2$ , avec  $n$  la  $n$ -ième itération, est atteint. Dans cette présente thèse, le critère de convergence est fixé à  $\Delta(\chi_n^2) = 10^{-5}$ .

$$\chi^2(\theta) = \sum_{i=1}^N \omega_i [x_i - f(T_i, y_i, \theta)]^2 \quad (5.10)$$

où  $N$  est le nombre de valeurs de  $C_p$  dans notre base de données,  $x_i$  les valeurs de  $C_p$  de notre base de données calculées en dynamique moléculaire,  $f(T_i, y_i, \theta)$  les valeurs l'expression

mathématique de notre modèle analytique  $C_p(T, y)$  à deux variables dépendant d'un jeu de paramètre  $\theta$ , et  $\omega_i$  sont les poids de nos données  $x_i$ , fixés à 1 J/K/mol. Notons que les valeurs calculées avec le potentiel CRG à 300 K lors de simulation Monte Carlo par Takoukam-Takoundjou *et al.* [28] ont été ajoutées à notre base de données afin d'être sûr que notre loi est valable jusqu'à 300 K.

À la fin de la procédure, l'erreur de la loi par rapport à nos données de simulation a été déduite en calculant la moyenne quadratique (valeur RMS) à partir de la valeur finale  $\chi^2(\theta) = 261,288 \text{ J}^2/\text{K}^2/\text{mol}^2$  :

$$\text{RMS} = \sqrt{\frac{\chi^2(\theta)}{\text{NDF}}} = 1,23 \quad (5.11)$$

avec NDF le nombre de degrés de liberté tels que  $\text{NDF} = N - N_{\text{paramètres}} = 173$  dans cette présente étude. Notre loi contient 21 paramètres reportés dans le tableau 5.1 et 194 données calculées ont été introduites dans la base de données.

TABLE 5.1 – Liste des paramètres de la loi proposée (Eq. 5.6) dont les valeurs ont été obtenues à l'aide de la procédure d'optimisation.

$A$	394,463 J/K/mol
$A_0$	94,3685 J/K/mol
$A_1$	3153,08 K
$A_2$	2569,79 K
$A_3$	-385,648 K
$B_1$	346,453 K
$B_2$	196,911 K
$B_3$	2860,89 K
$W_1$	0 K
$W_2$	56,0974 K
$W_3$	0 K
$P_{HL}$	85,5332 J/K/mol
$P_{ML}$	239,033 K
$\sigma_1$	82,1144 K
$\sigma_2$	657,563 K
$\sigma_3$	1766,34 K
$\mu_1$	2879,62 K
$\mu_2$	2186,82 K
$g_1$	-698,193 J/mol
$g_2$	4404,14 J/mol
$g_3$	-81993,5 J/mol
$P_{MG}$	358,457 K
$P_{HG}$	893,671 J/mol

### 5.2.3 Caractéristiques de la loi de capacité calorifique proposée

La figure 5.7 montre les courbes de  $C_p$  obtenue avec notre loi, en fonction de la température et de la teneur en Pu, ainsi que les données de dynamique moléculaire sur lesquelles la loi a été ajustée. Dans le tableau 5.2 sont regroupés les valeurs maximales de capacité calorifique fournies par notre loi, ainsi que les températures pour lesquelles elles sont atteintes. D'après la littérature, ces maxima surviennent à la température de Bredig  $T_B = 0,8 T_F$  [19, 21] avec  $T_F$  la température de fusion. Par ailleurs, d'autres études [209, 210] ont montré que le pic de la transition de Bredig s'amorce à la température  $T_S = 2/3 T_F$ .

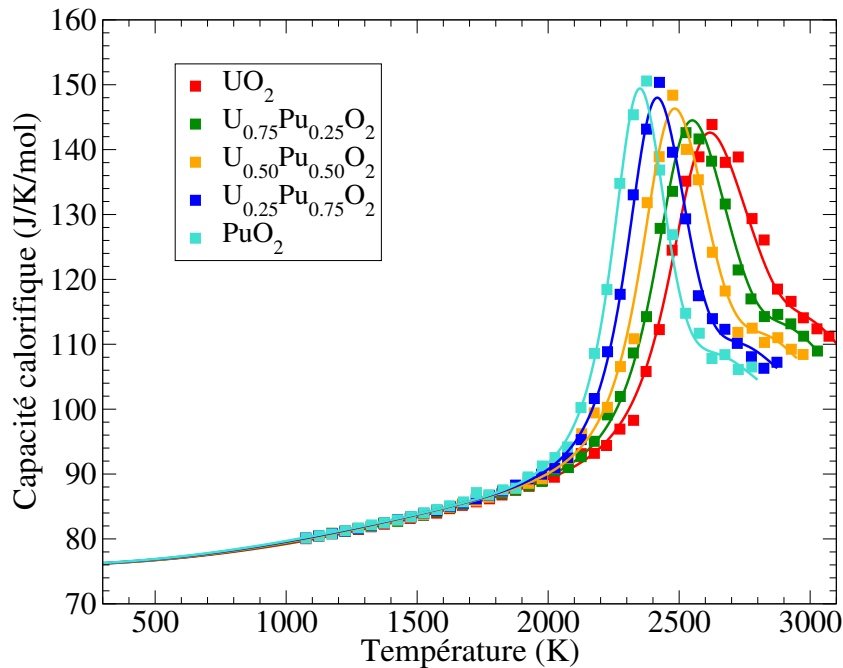


FIGURE 5.7 – Loi de capacité calorifique proposée dans la présente thèse (traits pleins) avec les données calculs en potentiels empiriques (marqueurs carrés) sur lesquelles la loi a été ajustée.

Les valeurs de rapport  $T_B/T_F$ , déduites avec notre loi et les températures de fusion considérées dans cette étude, sont proches de 0,84, ce qui est en accord satisfaisant avec la valeur empirique de 0,8 provenant des études expérimentales antérieures sur le dioxyde d'uranium. Toutefois, ceci signifie que notre loi prédit les extrema de capacité calorifique avec un léger décalage de 100 K environ par rapport à ces précédentes études. De plus, ce décalage est amplifié quand la teneur en Pu diminue. Notre loi analytique suggère que la position du maximum du pic se décale linéairement en fonction de la teneur en Pu : une diminution de  $T_B$  de 67 K environ est trouvée quand la teneur en Pu augmente de 25 %, tandis que la relation  $T_B = 0,8 T_F$  suggère un décalage de 60 K.

Le tableau 5.2 montre les valeurs de  $T_s$  définissant le début du pic de la transition de Bredig. Sur la figure 5.7, on peut voir que le pic de capacité calorifique s'amorce dans l'intervalle de température compris entre 1800 K et 2000 K selon la teneur en Pu. En comparant

ce domaine de température avec les valeurs de  $T_S$  fournies par la loi, on se rend compte que la loi est en bon accord avec la relation empirique  $T_S = 2/3 T_F$ . Par ailleurs, les valeurs de  $T_S$  reportées révèlent une augmentation linéaire de  $T_S$  de 50 K en diminuant la teneur en Pu de 25 %.

Les valeurs de capacité calorifique maximales reportées dans le tableau 5.2 sont comprises entre 140 J/K/mol et 150 J/K/mol et augmentent de 1,675 J/K/mol en moyenne en augmentant la teneur en Pu de 25 %.

TABLE 5.2 – Températures et valeurs de capacité calorifique caractéristiques de la transition de Bredig données par notre loi proposée. Les valeurs de  $T_B/T_F$  sont obtenues en utilisant les valeurs de  $T_B$  données par notre loi.

Composés	$T_F$ considérée dans cette étude (K)	$T_B = 0.8T_F$ (K)	$T_B$ d'après la loi proposée	$T_B/T_F$	Capacité calorifique maximum (J/K/mol)	$T_S = 2/3T_F$ (K)
UO <sub>2</sub>	3100	2480	2618	0,84	142,7	2066,7
U <sub>0.75</sub> Pu <sub>0.25</sub> O <sub>2</sub>	3025	2420	2550	0,84	144,5	2016,7
U <sub>0.50</sub> Pu <sub>0.50</sub> O <sub>2</sub>	2950	2360	2483	0,83	146,3	1966,7
U <sub>0.25</sub> Pu <sub>0.75</sub> O <sub>2</sub>	2875	2300	2417	0,84	148,0	1916,7
PuO <sub>2</sub>	2800	2240	2350	0,84	149,4	1866,7

Concernant le cas du dioxyde d'uranium, notre loi prédit une température  $T_B = 2618 \pm 50$  K. Cette valeur est en bon accord avec la valeur expérimentale de Pavlov *et al.* [23] s'élevant à  $2715 \pm 100$  K. Par ailleurs, le maximum de capacité calorifique est de  $142,7 \pm 15$  J/K/mol d'après notre loi, ce qui est plus faible que le résultat des mesures expérimentales, notamment celle de Pavlov *et al.* [23]. Cependant, en prenant en compte les incertitudes de calcul et de mesures, on peut conclure que la loi est en accord avec l'étude de Pavlov *et al.* qui sont les plus récentes à ce jour concernant le  $C_p$  du dioxyde d'uranium. Dans cette présente étude, les incertitudes de calculs sont liées à l'effet du désordre chimique cationique (propre au MOX), à la taille de la boîte de simulation choisie (propre à la simulation atomistique), et aux incertitudes statistiques (propres à la dynamique moléculaire et à la manière dont nous avons calculé le  $C_p$ ).

Dans le but de prouver la robustesse et la précision de la loi proposée dans cette présente thèse, le  $C_p$  du MOX a été calculé pour des teneurs proches de 10 % et 30 % de Pu, et les résultats ont été comparés à la loi qui vient d'être introduite. La comparaison est illustrée sur la figure 5.8. Les deux teneurs en Pu considérées ici sont proches de celles que l'on peut trouver dans un MOX utilisé en REP et en RNR respectivement. Les données calculées en dynamique moléculaire n'ont pas été utilisées pour ajuster la loi. Or, la figure 5.8 met en évidence l'accord très satisfaisant entre les calculs de dynamique moléculaire et les valeurs de  $C_p$  correspondant à la loi. Dans le cas du MOX avec une teneur en Pu proche de 10 %, le maximum du pic est sous-estimé par la loi, mais cet écart est compris dans nos incertitudes de calcul.

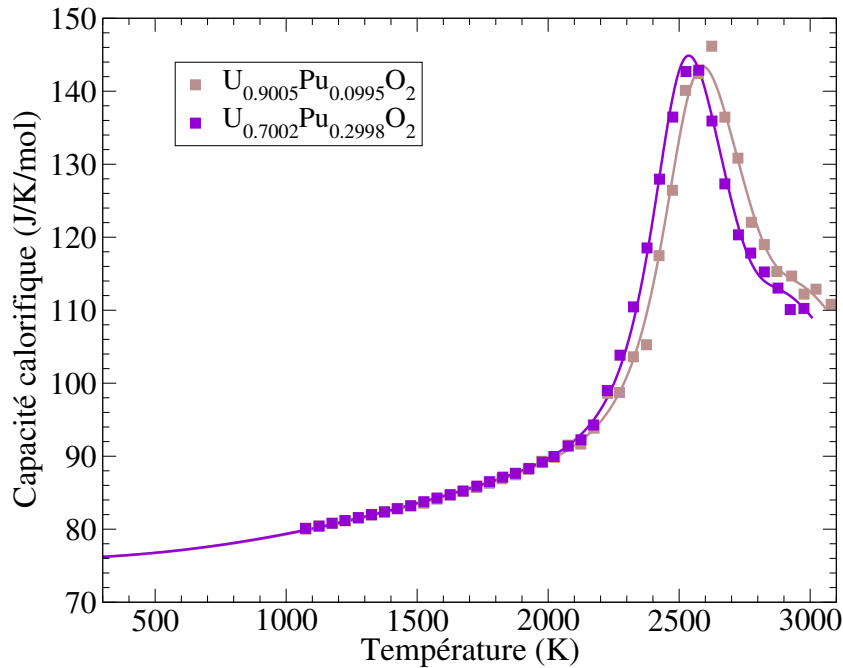


FIGURE 5.8 – Capacité calorifique du MOX avec 9,95 % de Pu (marron) et 29,98 % (violet) calculée en dynamique moléculaire (marqueurs pleins) et d'après notre loi (traits pleins).

## 5.3 Calcul par les méthodes de structure électronique

Aucun calcul DFT de la capacité calorifique des oxydes d'actinides au-delà de 2000 K n'est disponible dans la littérature. C'est pourtant entre 2000 K et la température de fusion que la transition de Bredig a été observée expérimentalement dans  $UO_2$  [19, 20, 21, 22, 23]. Par conséquent, il est nécessaire de vérifier l'existence de la transition de Bredig dans  $UO_2$  par les calculs DFT, et ainsi confirmer nos calculs avec le potentiel CRG et les mesures expérimentales. Le but de cette partie est aussi de confirmer la prédiction concernant l'effet de la teneur en Pu sur cette propriété thermodynamique, et l'existence de la transition de Bredig dans le MOX et dans  $PuO_2$ .

### 5.3.1 Procédure de calcul

Les calculs de structure électronique sont effectués avec le code Vienna Ab initio Simulation Package (VASP) [205, 206]. Le formalisme PAW (*Projected-Augmented Wave*) est employé pour modéliser le comportement des électrons près du noyau. Une base d'ondes planes avec une énergie de coupure de 500 eV est considérée pour décrire les électrons de valence. L'approximation du gradient généralisé (GGA) est appliquée par l'utilisation de la fonctionnelle d'échange-corrélation de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [207]. Les fortes corrélations des électrons  $5f$  dans U et Pu sont prises en compte en ajoutant un terme de Hubbard ( $+U$ ) dans l'Hamiltonien [53]. Pour cela, l'approche de Liechtenstein [54] a été employée, les



paramètres  $U$  et  $J$  pour les cations  $U^{4+}$  sont fixés à 4,50 et 0,54 eV respectivement. Pour les cations  $Pu^{4+}$ ,  $U$  est fixé à 4,00 eV et  $J$  à 0,70 eV en accord avec l'étude de Jomard *et al.* [60].

Toutes les simulations sont effectuées avec des boîtes de simulations de 96 atomes. Dans le cas du MOX, les supercellules ont été générées par la méthode SQS via le code ATAT [93]. L'ordre antiferromagnétique  $1k$  a été considéré en accord avec l'étude en DFT de Cheik Njifon *et al.* [42]. Pour tous les systèmes, les minimisations d'énergie totale ont été réalisées en relaxant la forme de la boîte, son volume, et les positions atomiques, avec la méthode du contrôle des matrices d'occupation des orbitales corrélées [33] et sans prise en compte de contraintes de symétrie. Les forces entre les ions sont évaluées à l'aide du théorème d'Hellman-Feynmann [211] et l'algorithme de Davidson [212] est utilisé lors des minimisations pour chaque pas d'itération électronique.

Les calculs de minimisation d'énergie à 0 K ont été réalisées avec un critère de convergence de  $10^{-7}$  eV/atomes pour les cycles électroniques auto-cohérents. Pour ces calculs, une grille  $2 \times 2 \times 2$  de points  $k$  est générée avec la méthode de Monkhorst-Pack [213] pour échantillonner la zone de Brillouin de l'espace réciproque.

Les simulations de dynamique moléculaire *ab initio* (AIMD+ $U$ ) sont très coûteuses en temps de calcul. Ainsi, un compromis est établi entre efficacité et précision : les calculs sont réalisés uniquement au point  $\Gamma$  de la zone de Brillouin (grille de points  $k$   $1 \times 1 \times 1$ ) et le critère de convergence des pas électroniques est abaissé à  $10^{-5}$  eV/atomes. Les calculs d'AIMD+ $U$  sont menés dans l'ensemble isobare-isotherme (NPT). La température et la pression sont contrôlées à l'aide du thermostat de Langevin et du barostat de Parinello-Rahman respectivement. Les paramètres associés avec le thermostat et le barostat sont de  $10 \text{ ps}^{-1}$  pour le coefficient de friction lié aux degrés de liberté des atomes,  $20 \text{ ps}^{-1}$  pour le coefficient de friction associé aux degrés de liberté du réseau, et de 1000 u pour la masse fictive liée aux degrés de liberté du réseau. Le pas de temps est fixé à 2 fs et l'algorithme de Verlet [114] est employé pour intégrer les équations du mouvement.

À partir de l'ensemble de ces paramètres, la capacité calorifique est calculée à l'aide de la procédure suivante. Dans un premier temps, les boîtes de simulations sont minimisées à 0 K. Ensuite, les boîtes relaxées résultantes sont employées au sein de simulations d'AIMD+ $U$  de 200 K jusqu'à 3000 K. Entre 200 K et 2000 K, la température est augmentée par pas de 300 K et les dynamiques à chaque température durent entre 14 et 15 ps. Les cinq premières picosecondes sont considérées comme un temps d'équilibration et ne sont donc pas pris en compte dans les moyennes statistiques. À partir de 2300 K, le pas de température est abaissé à 150 K et les dynamiques durent entre 30 et 35 ps. Dans cette gamme de température, les temps d'équilibration peuvent atteindre 15 ps. De même que lors de nos calculs en potentiels empiriques dans la partie 5.1, l'enthalpie à chaque température  $T$  est calculée en moyennant les données calculées entre la fin du temps d'équilibration et la fin de la dynamique à la température  $T$ . Enfin, la capacité calorifique est calculée à partir des données moyennées à

l'aide de l'équation (5.2), réécrite ci-dessous :

$$C_p = \frac{\Delta H}{\Delta T} \quad (5.12)$$

La valeur de  $\Delta T$  est de 300 K pour les valeurs de  $C_p$  entre 200 et 2000 K. À partir de 2000 K,  $\Delta T$  est abaissé à 150 K.

### 5.3.2 Capacité calorifique de $\text{UO}_2$ et de $\text{PuO}_2$

Les résultats de calculs DFT de capacité calorifique de  $\text{UO}_2$  sont comparés sur la figure 5.9 à nos calculs en potentiels empiriques, aux mesures expérimentales de Pavlov *et al.* [23] et à la recommandation expérimentale de Fink [16]. La transition de Bredig est observée d'après nos calculs DFT en accord avec les mesures les plus récentes et nos calculs avec le potentiel CRG. On constate quelques écarts concernant les caractéristiques du pic associé à cette transition de phase, notamment sur son amplitude. Le maximum de capacité calorifique atteint 290 J/K/mol vers 2500 K d'après nos calculs DFT, 142 J/K/mol vers 2600 K d'après nos calculs avec le potentiel CRG et 190 J/K/mol vers 2700 K d'après les mesures de Pavlov *et al.*. En prenant en compte les incertitudes de nos calculs et des mesures, on peut toutefois établir un accord satisfaisant entre nos résultats de simulations à l'échelle des atomes et les données expérimentales. Ceci permet d'affirmer l'existence de la transition de Bredig entre 2500 K et 2700 K dans  $\text{UO}_2$ .

Sur la figure 5.10 sont montrés les résultats des calculs DFT de capacité calorifique des dioxydes d'uranium et de plutonium. Ces données de simulation sont confrontées avec nos précédents calculs avec le potentiel CRG et les recommandations expérimentales de Fink. La figure 5.10 met en évidence l'absence d'effet de la teneur en plutonium jusqu'à 2000 K, ce qui confirme les observations faites dans la sous-partie 5.1. Les capacités calorifiques de  $\text{UO}_2$  et de  $\text{PuO}_2$  sont en effet similaires à cette température. Entre 300 K et 1600 K, nos calculs DFT sont en très bon accord avec nos calculs en potentiels empiriques. De plus, les résultats de la DFT dans le cas d' $\text{UO}_2$  sont aussi en très bon accord avec la recommandation de Fink entre 600 K et 1600 K. En revanche, comme les résultats des simulations DFT ne montrent pas d'effet de la teneur en Pu, contrairement aux corrélations de Fink, les données de calculs *ab initio* sur  $\text{PuO}_2$  sont plus faibles que les recommandations expérimentales.

Que ce soit pour  $\text{UO}_2$  ou  $\text{PuO}_2$ , la transition de Bredig est observée par les calculs DFT, confirmant les résultats avec le potentiel CRG. L'intensité du pic est bien plus élevée d'après les calculs DFT par rapport à la loi proposée et aux données en potentiels empiriques. De plus, entre 1900 K et 2200 K, juste avant le pic, des valeurs plus élevées ont été obtenues en DFT par rapport aux calculs en potentiels empiriques. Une explication à cela pourrait reposer sur des effets électroniques pris en compte explicitement en DFT alors qu'ils ne sont inclus qu'implicitement dans les potentiels empiriques.

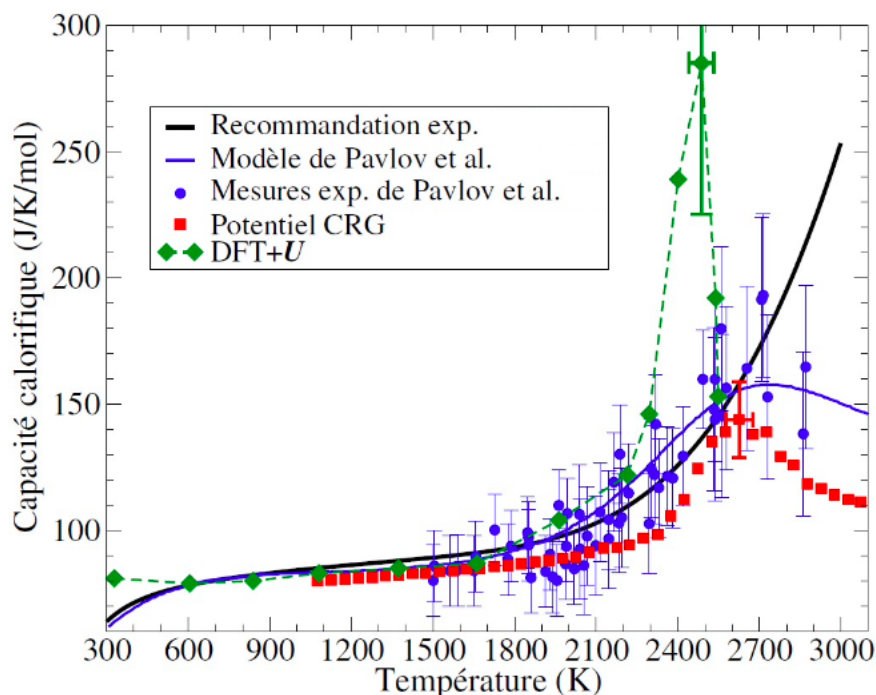


FIGURE 5.9 – Capacité calorifique de  $\text{UO}_2$  calculée en DFT (vert) et en potentiels empiriques (rouge) dans cette présente étude, et comparée avec les mesures expérimentales de Pavlov *et al.* (bleu) [23] et à la recommandation expérimentales de Fink (noir) [16].

Pour  $\text{PuO}_2$ , le maximum du pic de capacité calorifique est atteint à  $T_B = 2365 \pm 50$  K. La position du maximum trouvée en DFT est proche de la valeur proposée en potentiel empirique et par la loi proposée dans cette présente étude. La température  $T_B$  est en effet égale à 2350 K d'après notre loi, et à 2375 K d'après nos calculs avec le potentiel CRG (voir Tableau 5.2). En prenant en compte les incertitudes de calcul, ces trois températures  $T_B$  sont en accord satisfaisant. Bien que la largeur du pic soit similaire en DFT et en potentiels empiriques, la hauteur du pic est bien plus grande en DFT.

Sur la figure 5.10, la DFT ne confirme pas l'effet de la teneur en Pu sur l'amplitude du pic observé avec le potentiel CRG. L'intensité du pic pour  $\text{UO}_2$  est en effet trouvée comme étant plus élevée que celle de  $\text{PuO}_2$  d'après les méthodes de structure électronique. Ce désaccord est probablement lié aux incertitudes de calcul et à la prise en compte explicite des effets électroniques en DFT contrairement aux potentiels empiriques. Il est important de noter que les incertitudes de calcul au niveau du maximum du pic sont particulièrement élevées en dynamique moléculaire *ab initio* à cause des simulations relativement courtes effectuées avec cette méthode du fait de son temps de calcul très coûteux. Ainsi, les enthalpies ont été calculées en effectuant des moyennes sur une quantité relativement faible de données, ayant pour conséquence d'augmenter significativement les incertitudes statistiques.

Bien que la DFT ait permis de produire des données de capacité calorifique satisfaisantes pour  $\text{UO}_2$  et  $\text{PuO}_2$ , *i.e.* en bon accord avec les mesures expérimentales disponibles, et de valider nos calculs en potentiels empiriques, les résultats pour le MOX ne sont pas encore

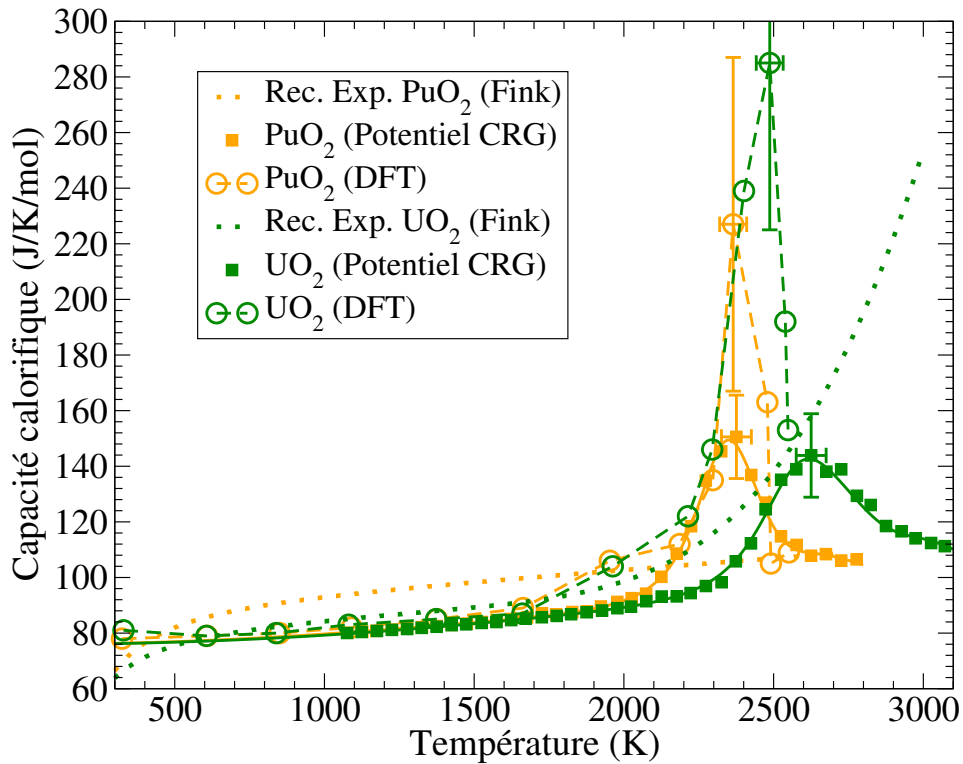


FIGURE 5.10 – Capacité calorifique de UO<sub>2</sub> (vert) et PuO<sub>2</sub> (orange) calculée en DFT (cercles) et en potentiels empiriques (carrés pleins) dans cette présente étude, proposée par notre loi (traits pleins) et par les recommandations expérimentales de Fink (pointillés).

concluants comme nous l'expliquons dans la sous-partie suivante.

### 5.3.3 Capacité calorifique du MOX (U,Pu)O<sub>2</sub>

La figure 5.11 compare les résultats de capacité calorifique du MOX contenant 25 %, 50 %, 75 % de Pu calculées en DFT et en potentiels empiriques. Les calculs DFT sont en bon accord avec les potentiels empiriques jusqu'à 600 K. Au-delà de cette température, une très vaste dispersion des résultats est observée, empêchant d'établir un accord avec nos calculs en potentiels empiriques. Plusieurs raisons pourraient expliquer cette dispersion, listées ci-dessous :

- Les volumes des boîtes SQS sont peut-être trop faibles pour être utilisées avec fiabilité en dynamique moléculaire *ab initio*. En dynamique moléculaire classique ou *ab initio*, les propriétés thermodynamiques calculées dépendent du mouvement d'ensemble de tous les atomes. Les trajectoires de chaque atome peuvent suivre de multiples directions possibles pour une température donnée, et la trajectoire de chaque atome impacte celles des autres atomes. Ainsi, si la boîte est trop petite, la statistique n'est pas assez grande pour modéliser avec fiabilité ce mouvement d'ensemble de tous les atomes. Ceci

est encore plus vrai dans le cas du MOX, où en plus d'une statistique liée au nombre d'atomes, il faut aussi prendre en compte une statistique assez grande pour prendre en compte le désordre chimique. Ceci pourrait expliquer qu'une boîte de 96 atomes est suffisante pour des simulations de dynamique moléculaire sur  $\text{UO}_2$  et  $\text{PuO}_2$  et non pour le MOX. L'effet de la taille de la boîte sur les résultats de simulations AIMD a été montré par Bocharov *et al.* [214] récemment.

- Les temps de simulations effectuées dans la présente thèse ne sont peut-être pas assez long. Il se pourrait en effet qu'au bout d'un certain temps de simulation, l'énergie du système fluctue autour d'une valeur plus proche de la valeur « réelle ». Le désordre chimique du MOX pourrait être à l'origine d'un temps d'équilibration plus long, mais cela est moins probable du fait que cet effet n'est pas significatif en dynamique moléculaire classique.
- L'influence du couplage spin-orbite a peut-être plus d'influence sur les calculs de dynamique moléculaire dans le MOX que dans les dioxydes d'uranium et de plutonium.

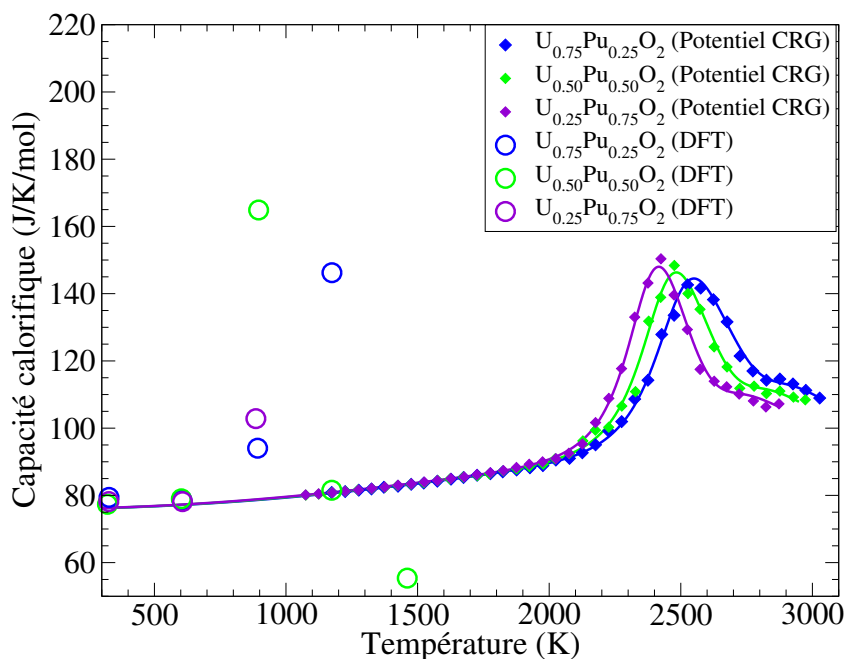


FIGURE 5.11 – Capacité calorifique du MOX calculée en DFT (cercles) et en potentiels empiriques (losanges pleins) dans cette présente étude et proposée par notre loi (traits pleins).

## 5.4 Discussion

Concernant le dioxyde d'uranium, les résultats de l'approche couplée DFT/potentiels empiriques démontrent l'existence d'un pic de capacité calorifique, associé à la transition de Bredig, en accord avec plusieurs mesures expérimentales. Toutefois, du fait de certaines

incertitudes de nos calculs de dynamique moléculaire *ab initio*, il existe une marge d'amélioration pour déterminer les caractéristiques de cette transition de phase sur le  $C_p$  d' $\text{UO}_2$ , *i.e.* la position du pic, sa hauteur et sa largeur. Il est important de noter en effet que plusieurs approximations ont été faites pour mettre en œuvre les calculs DFT, notamment une grille de points  $k$  relativement petite par rapport au faible volume des boîtes de simulations étudiées (96 atomes), mais aussi un critère de convergence plus faible ( $10^{-5}$  eV/atomes) que celui utilisé dans les minimisations à 0 K ( $10^{-7}$  eV). Par ailleurs, nos calculs DFT ne sont pas les seuls à être entachés d'incertitudes, car selon le potentiel interatomique utilisé, les caractéristiques de la transition de Bredig peuvent varier, voire ne pas exister. Les calculs avec le potentiel de Potashnikov [80] montrent par exemple un pic de capacité calorifique atteint à une température plus proche de celle observée d'après nos simulations DFT. A contrario, les potentiels de Morelon et de Basak observent une transition de Bredig plus tardivement en termes de température que nos résultats avec le potentiel CRG [80].

Les calculs sur  $\text{PuO}_2$  et sur le MOX  $(\text{U,Pu})\text{O}_2$  ont montré l'existence d'une transition de Bredig à haute température (au-delà de 1800 K), ce qui n'a jamais été observé expérimentalement pour ces composés. Les calculs DFT et avec le potentiel CRG montrent tout deux une absence d'effet de la teneur en Pu sur la capacité calorifique du MOX à basse température. Concernant  $\text{PuO}_2$ , un accord satisfaisant a été trouvé entre nos calculs DFT et avec le potentiel CRG. Ces deux résultats mettent en valeur l'intérêt de l'approche couplée DFT/potentiels empiriques pour cette étude. Toutefois, les résultats de capacité calorifique du MOX en DFT ne permettent pas de valider les données obtenues avec le potentiel CRG. Pour y remédier, il se pourrait que des simulations sur des boîtes SQS de 324 atomes permettent de réduire la dispersion des résultats en augmentant la précision des calculs. Les temps de calcul seraient très longs : d'après les tests effectués dans cette présente thèse, il faut compter environ 60 000 heures cpu pour une dynamique de 1 ps à 300 K. À titre de comparaison, avec des boîtes de 96 atomes, des dynamiques de 2 à 3 fois plus longues peuvent être effectuées pour un même temps de calcul à cette température.

Par ailleurs, l'étude de l'effet du rapport O/M sur la capacité calorifique du MOX et de  $\text{PuO}_2$  a été analysée avec le potentiel CRG. À cause des temps de calcul trop coûteux, ces calculs n'ont pas été reproduits en DFT. C'est de plus une tâche très délicate car de fortes incertitudes subsistent au niveau du pic de la transition de Bredig. Or, la validation en DFT est cruciale dans cette gamme de température. En revanche, la DFT pourrait valider l'absence d'effet du rapport O/M sur le  $C_p$  de  $\text{PuO}_{2-x}$  jusqu'à 1800 K observée avec le potentiel CRG, mais les simulations pourraient être encore plus coûteuse en temps de calcul car l'équilibration peut être plus longs dans le cas des composés sous-stœchiométriques.

Enfin, les calculs avec le potentiels CRG ont montré un effet clair de la teneur en Pu sur la capacité calorifique du MOX qui a permis d'ajuster une loi analytique sur les données calculées. Cette loi peut être ré-ajustée pour y inclure l'effet de l'écart à la stœchiométrie  $x$ .

## 5.5 Conclusion

Les méthodes de simulation atomistique ont permis dans la présente thèse de déterminer les effets de la teneur en Pu et du rapport O/M sur la capacité calorifique du combustible MOX (U,Pu)O<sub>2</sub>. Bien qu'une loi analytique a été ajustée seulement sur les données obtenues avec le potentiel CRG, l'approche couplée DFT/potentiels empiriques a été d'un intérêt crucial. Les calculs DFT ont en effet permis de valider les données obtenues en potentiels empiriques pour UO<sub>2</sub> et PuO<sub>2</sub> et ainsi de confirmer la pertinence d'une loi de  $C_p$  prenant en compte explicitement la transition de Bredig à haute température et l'absence d'effet de la teneur en Pu à basse température. Or, aucune corrélation de cette propriété thermodynamique du MOX dans la littérature n'inclut ces phénomènes physiques. C'est pourquoi, dans le cadre de cette thèse, la loi de  $C_p$  développée a été testée dans des simulations d'un code de performance qui simule le comportement thermomécanique du MOX à l'échelle macroscopique en réacteur. Les résultats de ces tests sont présentés dans le chapitre suivant.





## Chapitre 6

# Étude de l'effet de la nouvelle loi de capacité calorifique du MOX proposée dans les simulations GERMINAL

Le combustible MOX (U,Pu)O<sub>2</sub> est une solution envisagée par la France pour appliquer le multi-recyclage du plutonium provenant du combustible utilisé dans les réacteurs REP. Mais le MOX est aussi le combustible de référence pour les réacteurs RNR de IV<sup>e</sup> Génération permettant de recycler le plutonium extrait du combustible utilisé. Dans un réacteur, le combustible se présente sous la forme de pastilles cylindriques que l'on empile à l'intérieur d'un tube mince constituant le gainage. Dans le cas des réacteurs RNR, l'élément combustible est désigné par « aiguille » combustible. Au CEA, GERMINAL V2 est le code de performance développé pour simuler le comportement thermomécanique sous irradiation de l'aiguille combustible MOX dans les réacteurs RNR à caloporteur sodium (RNR-Na). Un code de performance a besoin, entre autres, de lois de comportement comme données d'entrée des calculs, dont la capacité calorifique du combustible MOX. La loi de capacité calorifique ( $C_p$ ) intégrée dans GERMINAL est une loi de mélange construite à partir des recommandations expérimentales similaires à celles de Fink [16] pour UO<sub>2</sub> et de PuO<sub>2</sub>. Cette loi actuellement implémentée dans GERMINAL ne prend ni en compte la transition de Bredig, ni l'absence d'effet de la teneur en Pu en-dessous de 2000 K. Dans la sous-partie 2.5.2, il a été expliqué qu'aucune loi de capacité calorifique proposée dans la littérature n'a pris en compte la transition de Bredig qui a été négligée à cause de la dispersion des résultats expérimentaux. En outre, la plupart font état d'une influence de la teneur, comme celle actuellement intégrée dans GERMINAL.

Le but de ce chapitre est de montrer l'influence que peuvent avoir les phénomènes à basse et haute température, décrits par la loi de  $C_p$  proposée dans cette présente thèse, sur des simulations GERMINAL. Pour cela, la loi proposée a été intégrée dans ce code de performance, et testée par des simulations de transitoire de puissance. Ces expériences ont été menées dans le réacteur de recherche CABRI situé sur le centre de Cadarache.

## 6.1 Présentation de l'analyse thermique dans GERMINAL

Dans GERMINAL, l'aiguille combustible est modélisée par une représentation axisymétrique « 1D1/2 ». Ceci signifie que l'aiguille est divisée en tranches axiales, et chacune d'elle inclut un certain nombre de pastilles de MOX empilées ainsi que le gainage entourant les pastilles. Pour déterminer l'évolution des quantités physiques dans chaque tranche, un maillage radial 1D des pastilles combustibles, du jeu combustible-gaine, et de la gaine est utilisé.

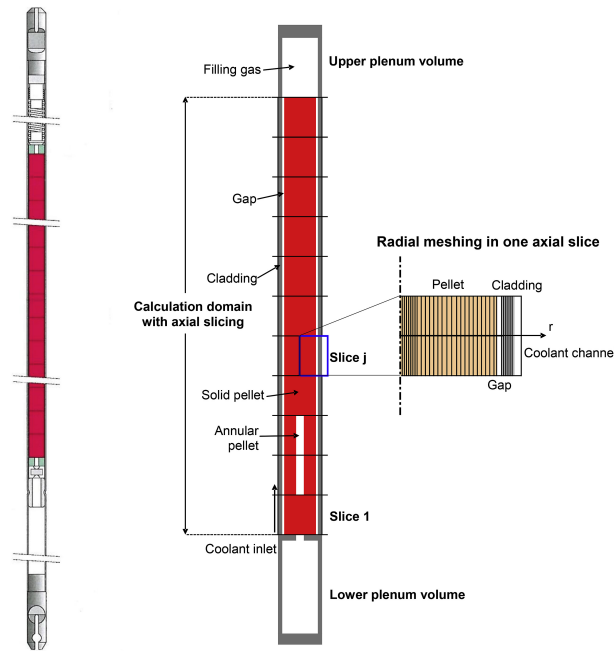


FIGURE 6.1 – Représentation 1D1/2 de l'aiguille combustible utilisée dans GERMINAL [1].

L'analyse thermique se base sur des calculs d'éléments finis, à l'aide de l'outil CAST3M [215]. La température dans l'aiguille combustible est déterminée en discrétisant l'équation de la chaleur de Fourier :

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla \cdot (\lambda \nabla T) + S \quad (6.1)$$

avec  $\rho$  la densité du matériau ( $\text{kg}/\text{m}^3$ ),  $C_p$  la capacité calorifique ( $\text{J}/\text{kg}/\text{K}$ ),  $T$  la température,  $\lambda$  la conductivité thermique ( $\text{W}/\text{m}/\text{K}$ ) et  $S$  la densité de puissance volumique ( $\text{W}/\text{m}^3$ ). Dans GERMINAL, la corrélation de Philipponneau [174] pour la conductivité thermique du MOX, ajustée sur des mesures expérimentales, a été implémentée.

L'analyse thermique transitoire est capable de simuler des conditions accidentelles. Dans des conditions transitoires, le caloporteur n'extrait pas instantanément la chaleur libérée par les réactions de fission. Le combustible accumule la chaleur dégagée et la possibilité qu'il puisse fondre doit être prise en compte. Pour cela, la fraction liquide  $x_{\text{liq}}$  à une température  $T$  donnée est déterminée à partir des températures de solidus  $T_{\text{sol}}$  et de liquidus  $T_{\text{liq}}$  telle que :

$$\begin{cases} \text{si } T \leq T_{\text{sol}} & x_{\text{liq}} = 0 \\ \text{si } T_{\text{sol}} < T < T_{\text{liq}} & x_{\text{liq}} = (T - T_{\text{sol}})/(T_{\text{liq}} - T_{\text{sol}}) \\ \text{si } T \geq T_{\text{liq}} & x_{\text{liq}} = 1 \end{cases} \quad (6.2)$$

Les propriétés thermodynamiques, comme la capacité calorifique, au sein des pastilles de MOX, sont évaluées dans GERMINAL par des lois biphasiques, à savoir des lois de mélange des propriétés en phases solide et liquide. Dans le cas de la capacité calorifique, un troisième terme introduisant la chaleur latente est ajouté à cette loi de mélange, donnant au final la relation suivante :

$$C_p = (1 - x_{\text{liq}})C_{p_{\text{sol}}} + x_{\text{liq}}C_{p_{\text{liq}}} + x_{\text{liq}}(1 - x_{\text{liq}})\frac{6L}{T_{\text{liq}} - T_{\text{sol}}} \quad (6.3)$$

avec  $C_p$  la capacité calorifique de l'oxyde biphasique,  $L$  la chaleur latente,  $x_{\text{liq}}$  et  $x_{\text{sol}}$  les fractions liquide et solide dans le MOX,  $C_{p_{\text{liq}}}$  et  $C_{p_{\text{sol}}}$  les capacités calorifiques des phases liquide et solide. La loi de capacité calorifique proposée dans la présente thèse correspond précisément à l'expression de  $C_{p_{\text{sol}}}$ . La formulation de la capacité calorifique  $C_p$  respecte les conditions suivantes :

$$\lim_{\substack{T \rightarrow T_{\text{sol}} \\ T > T_{\text{sol}} \\ \text{ou } T < T_{\text{sol}}}} C_p(T) = C_{p_{\text{sol}}} \quad (6.4)$$

$$\lim_{\substack{T \rightarrow T_{\text{liq}} \\ T > T_{\text{liq}} \\ \text{ou } T < T_{\text{liq}}}} C_p(T) = C_{p_{\text{liq}}} \quad (6.5)$$

$$\int_{T_{\text{sol}}}^{T_{\text{liq}}} C_p(\theta) d\theta = \frac{1}{2} (C_{p_{\text{sol}}} + C_{p_{\text{liq}}}) (T_{\text{sol}} + T_{\text{liq}}) + L \quad (6.6)$$

Ce modèle implémenté dans GERMINAL permet de simuler avec un accord satisfaisant [1] la propagation de la phase liquide dans le combustible observée expérimentalement durant les essais de transitoire de puissance effectués dans le réacteur CABRI. Néanmoins, les simulations GERMINAL visant à reproduire ces essais ont tendance à surestimer légèrement les valeurs expérimentales, en ce qui concerne la propagation radiale du front de fusion dans la pastille ainsi que la marge à la fusion. Ce sont les simulations de ces essais qui ont été reproduites durant la présente thèse, afin de voir si les effets plus physiques introduits dans la loi de  $C_p$  permettent d'affiner les résultats des simulations GERMINAL.

## 6.2 Description des expériences

Dans le cadre de la thèse, quatre essais réalisés dans le réacteur CABRI ont été retenus pour observer l'effet de la loi de capacité calorifique proposée. Ces transitoires de puissance sont l'essai E5 [216], qui correspond à un transitoire RIA (Accident de type Insertion de Réactivité), ainsi que les transitoires MF2, PF1 et PFX qui sont quant à eux des transitoires

RIB (accident de type Remontée Intempestive de Barres). Lors d'un transitoire RIA comme l'essai E5, une très grande quantité d'énergie est déposée dans l'aiguille combustible en un temps très court. Dans le cas de l'essai E5, l'aiguille atteint une puissance linéique maximale de 17 kW/cm en 320 ms. Un transitoire RIB est un transitoire de type rampe de puissance. Dans ces expériences, la puissance linéique maximale atteinte dans l'aiguille combustible est sensiblement plus basse que lors d'un essai RIA (1,3 kW/cm dans le cas de l'essai MF2). Cependant, la durée de l'essai est aussi significativement plus longue (3 minutes dans le cas de l'essai MF2). La cinétique du dépôt d'énergie dans l'aiguille combustible est donc nettement plus lente dans le cas d'un essai RIB.

Les caractéristiques de l'essai E5 [216] sont répertoriées dans le tableau 6.1. Ce test a été réalisé dans le but d'étudier la réponse d'une aiguille combustible dans le cas d'un accident de type RIA, c'est-à-dire quand l'aiguille subit une forte élévation puissance en un court instant. L'essai a été effectué sur une aiguille provenant de l'assemblage OPHELIE6, pré-irradiée au sein du réacteur français PHENIX dans des conditions nominales jusqu'à un taux de combustion (*i.e.* le pourcentage d'atomes ayant subi la fission) de 5 at%. Les pastilles de MOX empilées dans l'aiguille ont une forme annulaire (existence d'un trou central à la fabrication), conduisant à une faible densité de remplissage du combustible dans l'aiguille.

TABLE 6.1 – Caractéristiques principales de l'essai E5 réalisé dans le cadre du programme expérimental CABRI-2 provenant de la référence [216].

Essai	Objectifs	Transitoire de puissance	Résultats principaux
E5	Comportement thermique, comportement des produits de fission et marge à la rupture dans le cas d'un transitoire RIA sur une aiguille combustible à pastilles annulaires	<p>Energie injectée au pic de puissance : 0,64 kJ/g</p> <p>Le graphique illustre le transitoire de puissance. L'axe des ordonnées est la puissance <math>P</math> en W/cm, et l'axe des abscisses est le temps <math>t</math> en mn. La puissance augmente progressivement, atteignant un plateau à 505 W/cm vers 10 mn, puis continue d'augmenter jusqu'à un pic de 660 W/cm à 14 mn. À ce moment, il y a une élévation brutale de la puissance, marquée par une flèche et l'étiquette 'TOP (320 ms)'. Le rapport <math>P_{max}/P_0</math> est noté comme 26.3.</p>	Pas de rupture de la gaine, relâchement de gaz de fission durant le transitoire, fusion partielle avec une redistribution axiale du combustible fondu

Les caractéristiques des essais MF2, PF1 et PFX [217] sont exposées dans le tableau 6.2. Ces essais ont été effectués dans le but d'observer la réponse transitoire d'une aiguille combustible dans le cas d'un accident de type RIB. Les évolutions du chargement mécanique sur la gaine, la marge à la rupture et l'évolution thermique ont été notamment étudiées. L'essai MF2 a servi principalement à évaluer la marge à la rupture de l'aiguille dans le cas d'une large expansion radiale de la fusion dans les pastilles, tandis que les essais PF1 et PFX ont consisté à obtenir des informations sur le comportement de l'aiguille combustible quand la fusion a été légèrement dépassée dans les pastilles combustibles, voire à obtenir une estimation de la puissance à fusion par l'expérience. Ces trois essais RIB sont des ré-irradiations dans CABRI d'aiguille combustible provenant d'un même assemblage combustible SCABARIX, pré-irradié dans PHENIX avec un taux de combustion (environ 7 at.%) plus élevé que dans l'assemblage OPHELIE6 utilisé lors de l'essai E5. Les pastilles ont une forme annulaire, avec

un diamètre de trou central égal à celui des pastilles d'OPHELIE6, mais avec un diamètre externe plus élevé.

TABLE 6.2 – Caractéristiques principales des essais MF2, PF1 et PFX réalisés dans le cadre du programme expérimental CABRI, provenant de la référence [217].

Essai	Objectifs	Transitoire de puissance	Résultats principaux
MF2	Marge à la rupture d'une aiguille à pastille annulaire		Pas de rupture de la gaine, relâchement de gaz de fission durant le transitoire, fusion partielle avec une redistribution axiale du combustible fondu
PF1	Comportement thermique du combustible annulaire dans le cas d'une faible propagation de la fusion dans les pastilles		Pas de rupture de la gaine, relâchement de gaz de fission durant le transitoire, fusion partielle avec une redistribution axiale du combustible fondu
PFX	Comportement thermique du combustible annulaire dans le cas d'une faible initiation de la fusion dans les pastilles		Pas de rupture de la gaine, relâchement de gaz de fission durant le transitoire, initiation de la fusion avec une faible redistribution axiale du combustible fondu

### 6.3 Effet de la loi de $C_p$ proposée sur les simulations de transitoires de puissance

Dans cette partie, les résultats des simulations des essais E5, MF2, PF1 et PFX réalisées en utilisant la loi proposée sont comparés avec ceux obtenus avec la loi de capacité calorifique de référence actuellement implémentée dans GERMINAL. La capacité calorifique a un impact notable sur l'amorçage de la fusion dans un matériau. Or, dans l'industrie nucléaire, il est crucial, pour des raisons de sûreté, de savoir prédire avec précision à quelle température et dans quelles conditions le combustible fond. C'est pourquoi, dans la présente thèse, les résultats GERMINAL obtenus pour des simulations d'essais avec fusion du combustible doivent être analysés pour comprendre l'effet de la loi proposée.

Dans les pastilles combustibles empilées au sein d'une aiguille, un fort gradient de tem-

pérature existe entre le centre des pastilles et leur bord extérieur, lié à la faible conductivité thermique des oxydes d'actinides. Ce gradient thermique se traduit par une température très élevée au centre de la pastille et significativement plus basse sur le bord extérieur : dans une pastille pleine, l'écart peut atteindre  $1300^\circ\text{C}$  sur un rayon de l'ordre de 3 mm. En conditions transitoires avec fusion, la phase liquide apparaît d'abord au centre de la pastille et tend à se propager vers la périphérie. On définit le rayon de solidus comme le rayon jusqu'où la fusion du combustible s'est propagée dans la pastille (à partir du centre de la pastille). Par ailleurs, la marge à la fusion caractérise la différence entre la température maximale dans le combustible et la température de fusion du composé étudié. Ainsi, une valeur de marge à la fusion négative signifie que la température dans la pastille est supérieure à la température de fusion. Dans cette partie, le rayon de solidus et la marge à la fusion, calculés par GERMINAL, sont les deux grandeurs considérées pour comprendre l'effet la loi par rapport à la loi de référence dans GERMINAL. Les résultats sont présentés sous la forme d'évolution au cours du temps, avec pour origine  $t = 0$  le début du transitoire, appelé communément le *top*. Comme expliqué dans la sous-partie 6.1, une aiguille est représentée par différentes tranches axiales dans GERMINAL. Ici, les résultats correspondent aux tranches se situant au milieu des aiguilles (tranche 5 pour l'essai E5 et tranche 10 pour les essais MF2, PF1 et PFX). Cette position correspond au plan de puissance linéique maximale.

### 6.3.1 Effet de la loi sur les résultats de simulation de l'essai E5

La figure 6.2a expose les résultats GERMINAL de marge à la fusion du transitoire E5 avec la loi proposée et avec la loi de référence. La figure 6.2b expose la même comparaison mais dans le cas du rayon de solidus. De plus, le rayon de solidus maximum a été mesuré expérimentalement lors de l'essai E5, il est représenté par un trait rouge en pointillé sur la figure 6.2b.

La figure 6.2a montre que la température maximale atteinte dans le combustible est légèrement retardée lors de la simulation avec la loi proposée par rapport à celle avec la loi de référence. De plus, le maximum de température dépasse le point de fusion de 363 K avec notre loi, tandis le maximum est supérieur à la température de fusion de 262 K avec la loi de référence. Ces tendances sont cohérentes avec les observations faites dans le chapitre 5, soulignant que notre loi propose une capacité calorifique plus faible comparée aux mesures expérimentales, notamment juste avant le point de fusion du fait de la prise en compte de la transition de Bredig et donc de la diminution du  $C_p$  avant la fusion. La capacité calorifique représente l'énergie qu'il faut apporter à un matériau pour augmenter sa température d'un degré, ou autrement dit la capacité d'un matériau à stocker la chaleur qu'on lui injecte. Plus cette propriété est faible, plus le matériau verra sa température augmenter en stockant l'énergie. Ainsi, en considérant que la même énergie est injectée dans le combustible lors des deux simulations (le même scénario est simulé que ce soit avec la loi de référence et avec notre loi), une capacité calorifique plus faible aura pour conséquence que le combustible stockera moins d'énergie, entraînant une montée en température plus rapide jusqu'à la température de solidus – entraînant un point de fusion plus tôt –, mais aussi durant le changement d'état, *i.e.* entre la température de solidus et de liquidus, d'après l'équation 6.3. Par conséquent,

le combustible avec une capacité calorifique plus faible aura stocké moins d'énergie quand il atteindra la température de fusion, et va devoir en stocker davantage en phase liquide. La température maximale atteinte dans le combustible en phase liquide est donc plus élevée et observée plus tard. Mais aussi, la fusion survient plus tôt dans les pastilles. La transition de la phase solide vers la phase liquide sera donc plus rapide, ce qui incite ensuite la phase liquide à atteindre des températures plus élevées. Les valeurs obtenues par les simulations GERMINAL avec la loi de capacité calorifique de référence sont comparées avec les résultats obtenus en remplaçant la loi de référence par celle proposée durant la présente thèse.

La figure 6.2b montre que le rayon de solidus devient non nul légèrement en avance (21,5 ms) avec notre loi par rapport au cas avec la loi de référence, ce qui signifie que la fusion surgit plus tôt dans la pastille dans les simulations qui utilisent notre loi par rapport à celle de référence. De plus, l'expansion de la phase liquide est prédite comme se propageant plus loin dans la pastille : jusqu'à 93,8 % du rayon externe de la pastille dans le cas avec notre loi, contre 88,7 % avec la loi de référence. Ces résultats sont cohérents avec les observations concernant la marge à la fusion et les valeurs de  $C_p$  plus faibles de notre loi par rapport aux mesures expérimentales : considérer une capacité calorifique plus faible qu'une autre dans la phase solide engendre qu'une plus grande quantité de matière est sujette à fondre pour stocker une énergie injectée donnée.

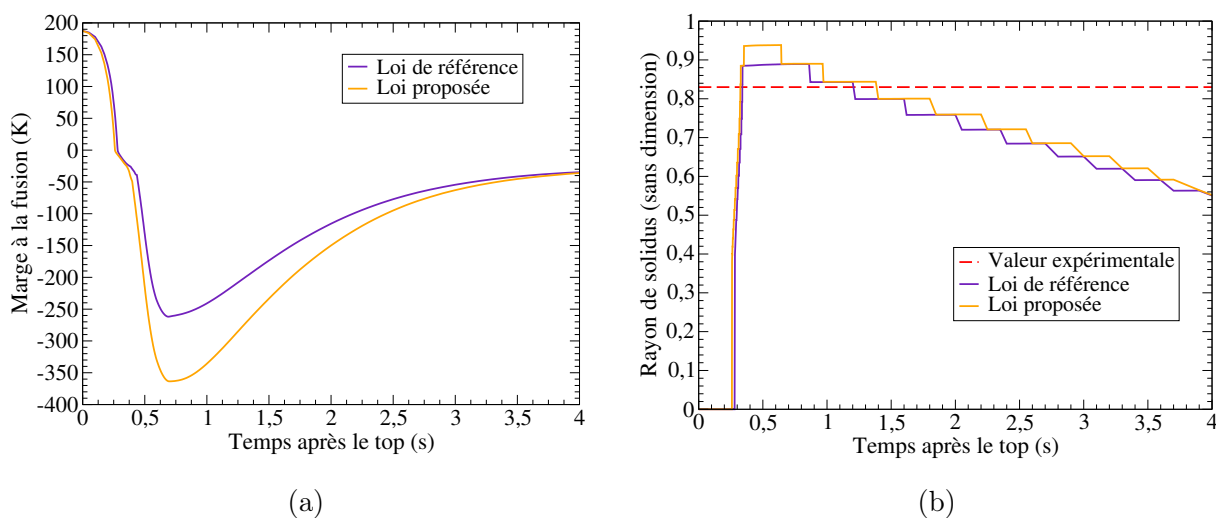


FIGURE 6.2 – Marge à la fusion (a) et rayon de solidus (b) en fonction du temps après le top de l'essai E5. La courbe bleue correspond aux résultats GERMINAL avec la loi de référence. En orange sont présentés les résultats obtenus dans GERMINAL en remplaçant la loi de référence par la loi proposée. En rouge est tracé le rayon de solidus maximum mesuré expérimentalement lors de l'essai E5 dans CABRI.

L'effet observé concernant le rayon de solidus n'est pas celui attendu pour améliorer la précision et le capacité prédictive de GERMINAL pour l'essai E5. La seule quantité physique mesurée à notre disposition est la valeur de rayon de solidus dont la valeur normalisée par rapport au rayon externe s'élève à 83 %. Ainsi, les deux simulations aussi bien avec notre loi qu'avec la loi de référence surestiment cette valeur, mais cette surestimation est encore plus

importante avec l'intégration de la loi que nous proposons. L'explication la plus probable provient des valeurs de capacité calorifique plus faible estimée par notre loi par rapport à celle implémentée actuellement dans GERMINAL, notamment juste avant le point de fusion. Par ailleurs, la surestimation du maximum de rayon de solidus par rapport à la valeur expérimentale est liée au fait que la redistribution axiale de la phase liquide n'est pas modélisée par GERMINAL. Or, cette redistribution a été confirmée par les examens post-irradiatoires de l'essai E5. Par conséquent, dans le modèle implémenté dans GERMINAL, la matière fondue n'est pas redistribuée axialement vers les autres tranches de l'aiguille, ce qui mène à une source de chaleur plus importante au plan de puissance maximal que dans la réalité.

### 6.3.2 Effet de la loi sur les résultats de simulation des essais MF2, PF1 et PFX

Dans le cas des simulations des transitoires RIB, *i.e.* de type rampe de puissance, tels que les essais MF2, PF1 et PFX, les résultats obtenus avec la loi proposée et la loi de référence ne montrent pas de différences significatives entre eux. Pour chaque transitoire, les valeurs de marge à la fusion et de rayon de solidus sont en effet similaires dans les deux cas.

Concernant les marges à la fusion, les différences sont très faibles notamment pour PFX et MF2. Cependant, dans le cas du transitoire PF1, au bout de 100 secondes après le top, on observe un écart d'environ 100 K entre les calculs avec la loi de référence et la loi proposée. Cet effet provient probablement du  $C_p$  plus faible en phase solide avec la loi proposée, qui implique une élévation de la température plus importante lors de la montée au palier du pré-conditionnement qui précède la rampe de puissance.

Pour ce qui est des rayons de solidus, dans le cas de MF2, la fusion apparaît 2,5 s en avance avec la loi proposée et la resolidification survient 0,25 s en avance (Figure 6.3b). Ceci est cohérent avec les effets observés dans le cas de l'essai E5 : la fusion surgit plus tôt. Cependant, la propagation maximum du front de fusion est la même que ce soit avec la loi proposée ou avec la loi de référence. Dans le cas de PF1 (Fig. 6.3d) et de PFX (Fig. 6.3f), la fusion dure moins longtemps dans la pastille, contrairement au cas MF2 et E5. Néanmoins, la resolidification s'effectue plus rapidement avec la loi proposée que celle de référence, encore une fois liée à la cinétique thermique provenant de la nouvelle loi, déjà constatée dans le cas des essais E5 et MF2. Les écarts observés entre les résultats obtenus avec la nouvelle loi et ceux avec la loi de référence sont moins importants pour le cas des transitoires RIB étudiés que ceux du transitoire RIA. Une explication possible à cela proviendrait du fait que la conductivité thermique gouverne l'évolution de la température lors d'un transitoire caractérisé par une cinétique lente, comme dans les RIB. La conductivité thermique ne peut pas jouer ce même rôle dans le cas d'une cinétique rapide, comme le transitoire E5, car le matériau n'a pas le temps d'évacuer la chaleur : l'énergie injectée dans la pastille est stockée. Ainsi, pour une cinétique rapide, c'est la capacité calorifique du combustible qui gouverne l'évolution de sa température.



Le but d'intégrer de nouvelles loi de propriétés physiques des combustibles nucléaires dans les codes de performance est d'améliorer leur pouvoir prédictif et leur précision. Il a été montré que l'introduction de notre loi a bien un effet sur les simulations GERMINAL, mais que les résultats ne sont pas plus proches des mesures expérimentales avec notre loi par rapport à ceux obtenus avec la loi de référence.

Une première explication pourrait être que la loi que nous proposons n'est pas valable, ou qu'elle est moins adéquate que la loi de référence. Or, la pertinence de la loi proposée repose sur une base physique qui prend en compte des interactions entre les atomes et qui conduit à la prédiction de la transition de Bredig et de l'absence d'effet de la teneur en Pu en-dessous de 2000 K. La transition de Bredig n'est pas encore validée expérimentalement dans le cas du MOX, mais elle a été observée dans  $UO_2$  et dans d'autres matériaux cristallisant dans la structure fluorine, comme cela a été expliqué dans la partie 2.5.2. De plus, nos calculs DFT tendent à soutenir l'existence de cette transition de phase et semblent confirmer l'absence d'effet de la teneur en Pu à basse température. Ceci permet de valider la loi proposée, même si elle peut être améliorée. Notre loi a en effet tendance à sous-estimer la capacité calorifique réelle du MOX, d'après les comparaisons avec les mesures expérimentales et nos calculs DFT. De plus, une possible amélioration serait d'y intégrer l'effet de l'écart à la stœchiométrie.

Toutefois, les écarts observés dans les simulations GERMINAL peuvent avoir une autre origine. Le développement d'un code de performance requiert un jeu complet de propriétés physico-chimiques d'un combustible nucléaire. Chacune des lois et des données caractérisant ces propriétés est entachée d'incertitudes, mais elles créent ensemble une compensation d'erreurs. Par conséquent, dans notre cas, en modifiant uniquement la loi de capacité calorifique, une compensation d'erreurs a été brisée. C'est pourquoi nous pensons qu'en modifiant dans GERMINAL d'autres lois de propriétés thermodynamiques du MOX (conductivité thermique, température de fusion, dilatation thermique, etc.), en plus de la capacité calorifique, par l'introduction de corrélations plus récentes avec de meilleurs fondements physiques, les prédictions de GERMINAL pourraient être améliorées et être en meilleur accord avec les résultats expérimentaux.

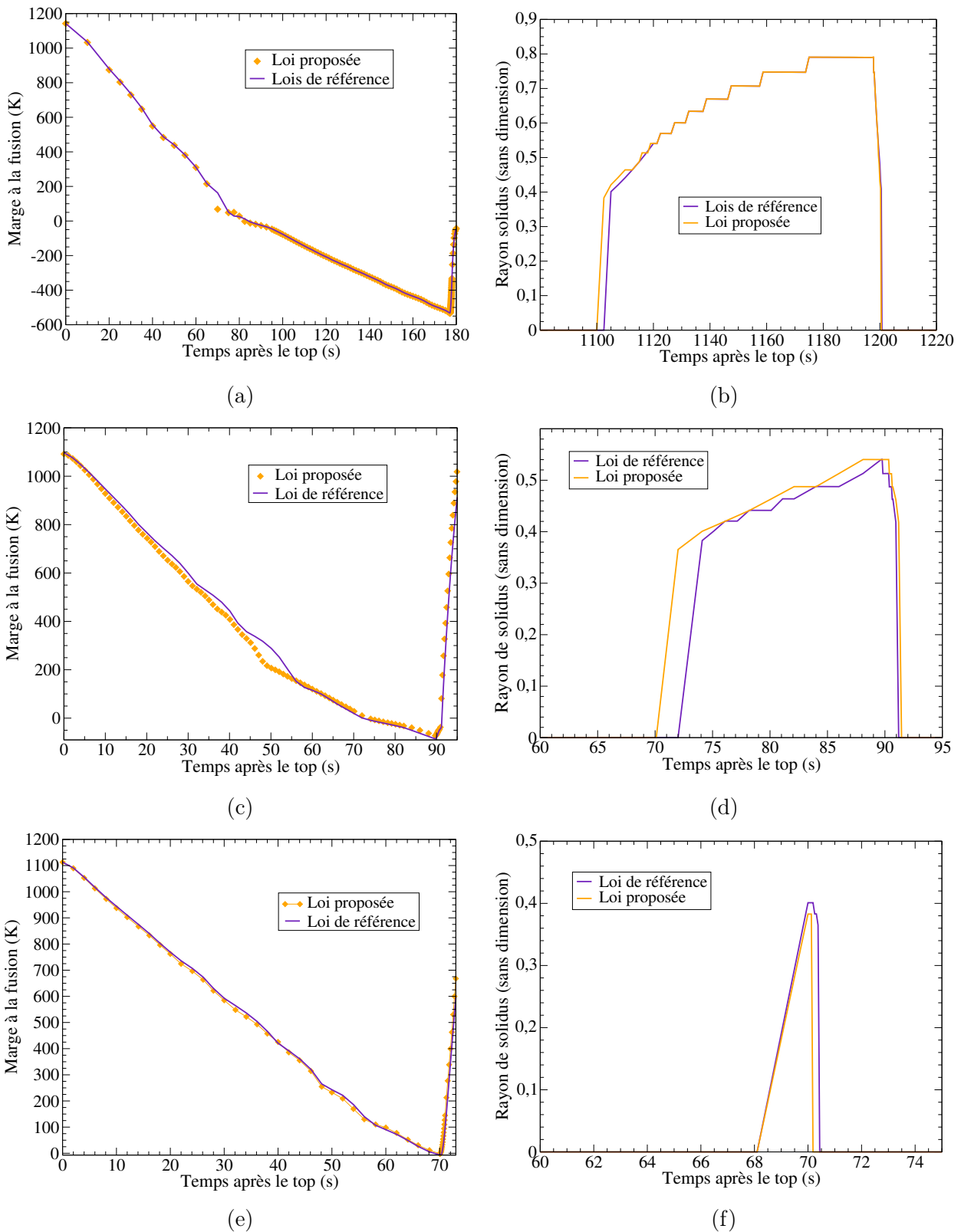


FIGURE 6.3 – (a), (c), (e) : Marge à la fusion en fonction du temps après le top de l’essai MF2, PF1 et PFX respectivement. (b), (d), (f) : Rayon de solidus pour l’essai MF2, PF1 et PFX respectivement. Résultats avec la loi de  $C_p$  de référence (en violet) et avec la nouvelle loi de  $C_p$  (en orange).

## 6.4 Effet de la loi couplée à d'autres corrélations de propriétés thermodynamiques du MOX

Modifier une loi de propriété thermodynamique utilisée en entrée d'un code de performance ne suffit pas pour améliorer sa précision. Pour y parvenir, il faut apporter un ensemble de lois cohérentes entre elles. C'est pourquoi les simulations de chaque transitoire ont été relancées en remplaçant non seulement la loi de capacité calorifique de référence par la loi que nous proposons, mais aussi la conductivité thermique de Philipponneau par celle de Kato *et al.* [175], plus récente, et les températures de solidus par une loi de mélange, *i.e.* en meilleur accord avec les valeurs calculées avec le potentiel interatomique CRG [190].

Les figures 6.4a et 6.4b montrent respectivement les marges à la fusion et les rayons de solidus obtenus lors de la simulation de l'essai E5, en comparaison avec nos résultats précédents. Ces graphes montrent qu'il est possible, dans le cas de cet essai, de retrouver avec ce jeu de lois des résultats similaires à ceux obtenus avec les lois de référence. Cet effet est lié principalement à l'utilisation de la loi de conductivité thermique de Kato plutôt que celle de la température de fusion qui ne diffère que très légèrement de celle actuellement intégrée dans GERMINAL. La corrélation de conductivité thermique de Kato est en effet significativement plus favorable que celle de référence proposée par Philipponneau [174].

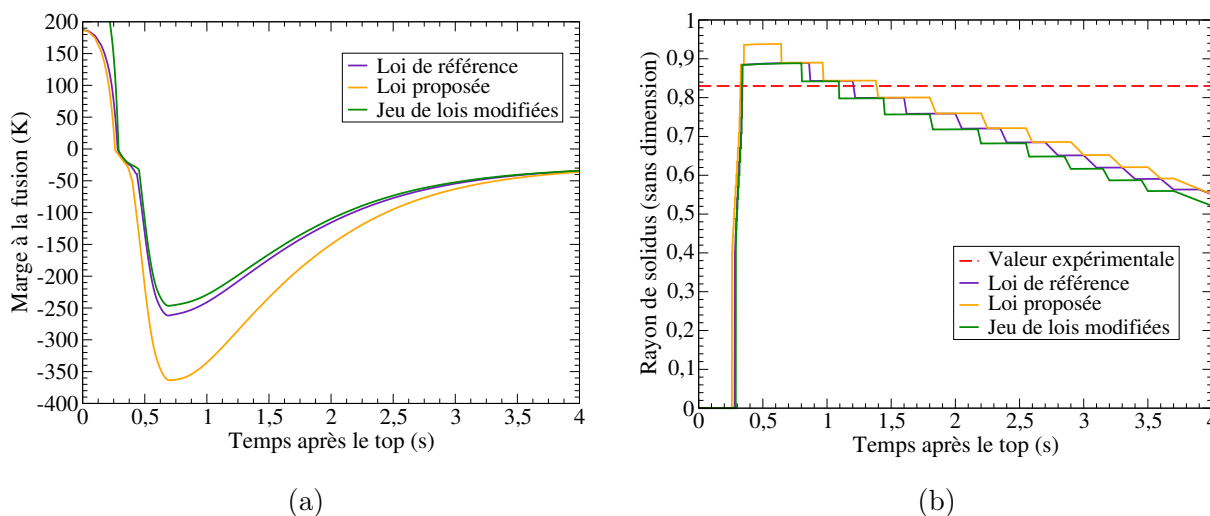


FIGURE 6.4 – Marge à la fusion (a) et rayon de solidus (b) en fonction du temps lors de la simulation de l'essai E5. La courbe bleue correspond aux résultats GERMINAL avec les lois de référence. En orange sont présentés les résultats obtenus dans GERMINAL en remplaçant la loi de  $C_p$  de référence par la loi proposée. En vert est tracée la marge à la fusion lorsque la capacité calorifique est remplacée par la loi proposée, la conductivité thermique par celle de Kato *et al.* [175] et la température de solidus par une loi de mélange. En rouge est tracé le maximum d'expansion de la phase liquide mesuré expérimentalement.

Les figures 6.5a et 6.5b montrent les résultats pour le cas des simulations de l'essai MF2. Les effets observés dans le cas des essais PF1 et PFX sont similaires à ceux sur MF2, c'est

pourquoi seul le cas de l'essai MF2 est présenté dans cette partie. Lors de la simulation de cet essai, on constate la tendance inverse par rapport à ce qui est observé dans le cas de l'essai E5 quand les nouvelles lois de conductivité thermique et de température de solidus sont prises en compte. Plus précisément, la température atteint des valeurs plus élevées dans le combustible (Fig. 6.5a), et la phase liquide se propage plus loin radialement dans la pastille (Fig. 6.5b). Or, on s'attendait à ce que la conductivité thermique de Kato, plus favorable que celle de référence, atténue ces effets au lieu de les renforcer. Une explication possible proviendrait de l'effet de la loi de conductivité thermique sur la simulation avant le transitoire de puissance, c'est-à-dire pendant la phase de pré-irradiation. Les aiguilles combustibles utilisées lors du transitoire E5 présentent un taux de combustion plus faible que celles de l'essai MF2. Ainsi, la correction en fonction du taux de combustion prise en compte dans la loi de Kato est manifestement plus pénalisante que celle adoptée dans la loi de Philipponneau. Concernant les simulations des transitoires PF1 et PFX, les effets similaires à ceux observés dans le cas de MF2 ont été obtenus.

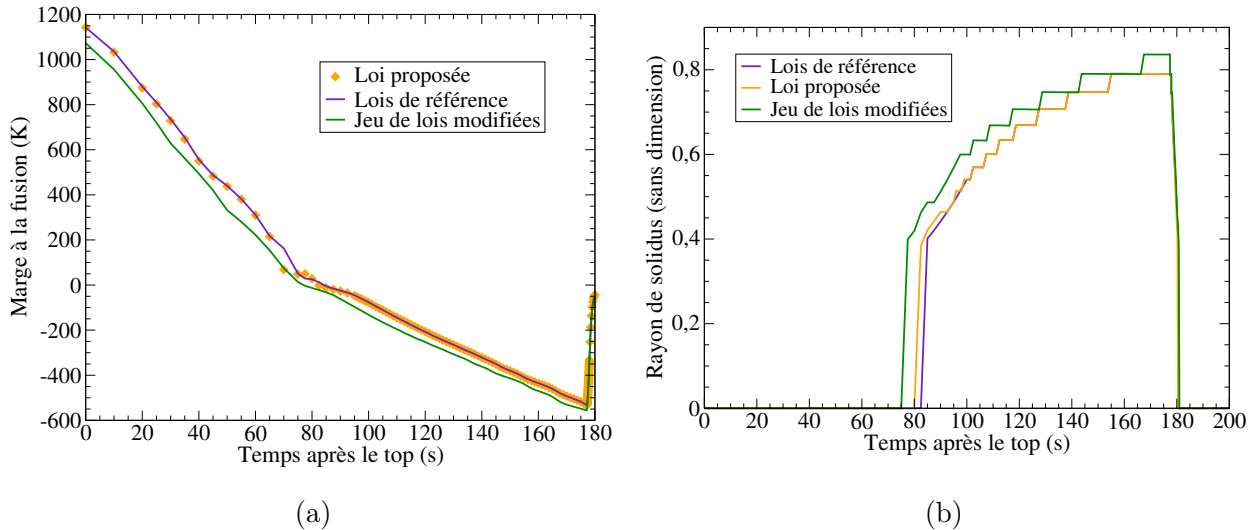


FIGURE 6.5 – Marge à la fusion (a) et rayon de solidus (b) en fonction du temps lors de la simulation de l'essai MF2. La courbe bleue correspond aux résultats GERMINAL avec la loi de référence. En orange sont présentés les résultats obtenus dans GERMINAL en remplaçant la loi de référence par la loi proposée. En vert est tracée la marge à la fusion lorsque la capacité calorifique est remplacée par la loi proposée, la conductivité thermique par celle de Kato *et al.* [175] et la température de solidus par une loi de mélange.

## 6.5 Discussion

Les effets observés de notre loi de capacité calorifique sur les trois transitoires RIB considérés ont montré un effet moins significatif que sur le transitoire RIA. Ce chapitre montre ainsi l'importance de considérer différents types de simulation pour observer l'effet qualitatif et quantitatif d'une loi de capacité calorifique dans un code de performance. Dans la

sous-partie 6.2, il a été expliqué que les transitoires RIB sont des essais caractérisés par une cinétique thermique plus lente que celle des transitoires RIA (comme l’essai E5), c’est-à-dire qu’on dépose moins d’énergie dans un élément combustible sur un intervalle de temps donné. Durant l’essai E5, le dépôt d’énergie dans les pastilles est important et très rapide, ainsi, la chaleur a peu de temps pour être évacuée. Par conséquent, dans ce cas, la capacité à stocker la chaleur, *i.e.* la capacité calorifique, a un rôle de premier plan pour fixer la température dans le combustible. Lors des essais MF2, PF1 et PFX, comme le dépôt d’énergie est parfois moindre et se fait dans tous les cas sur une durée beaucoup plus longue, et sur un intervalle de temps bien plus élevé, ce n’est plus la capacité à stocker la chaleur qui va déterminer la température dans le combustible, mais plutôt sa capacité à la diffuser, *i.e.* par le jeu de sa conductivité thermique. En résumé, notre loi de capacité calorifique a un effet significatif sur les transitoires ayant une cinétique thermique « forte » et « rapide », et peu d’impact sur les transitoires ayant une cinétique « lente ».

La seule intégration de notre loi proposée n’a pas permis d’établir un meilleur accord entre les résultats dans GERMINAL et les mesures expérimentales. Notre loi peut être améliorée en la ré-optimisant sur de nouvelles données provenant de calculs DFT plus précis. Mais aussi, il est possible de rajouter la prise en compte de l’écart à la stœchiométrie sur la capacité calorifique du MOX, en calculant le  $C_p$  du MOX pour différents rapports O/M avec le potentiel empirique optimisé par Takoukam-Takoundjou *et al.* [29]. Cette étude a été amorcée dans le cadre de la présente thèse, mais les premières expressions révisées que nous avons proposées sont trop éloignées des données calculées pour qu’elles soient validées, bien que les premiers résultats soient prometteurs.

## 6.6 Conclusion

L’étude détaillée dans ce chapitre montre l’intérêt de la simulation atomistique, qui a permis de déterminer une loi décrivant une propriété thermodynamique d’un combustible nucléaire, utilisable dans un code de performance. Or, la capacité calorifique est une grandeur difficile à mesurer expérimentalement.

Cette étude a montré qu’il était nécessaire d’apporter un ensemble de lois pour accroître la robustesse d’un code de performance. Dans cette présente thèse, il a été choisi de relancer les simulations effectuées mais en couplant l’intégration de notre loi avec le remplacement de la conductivité thermique et de la température de fusion par des données plus récentes. Ces tests ont permis de montrer qu’il était judicieux de procéder ainsi, en obtenant des résultats similaires aux lois de références dans le cas du transitoire E5. Cependant, une telle tâche est aussi délicate car il est parfois compliqué de comprendre l’effet d’une nouvelle propriété physique qui peut être couplée à de nombreux phénomènes différents. Ce fut le cas lors de l’utilisation d’une nouvelle conductivité thermique dans notre étude, qui avait un impact significatif non seulement sur la phase transitoire mais aussi sur la phase de pré-irradiation.

De plus, d’autres propriétés du MOX utilisées en donnée d’entrée de GERMINAL peuvent être modifiées, telle que la dilatation thermique, en plus de la conductivité thermique et des

températures de solidus comme nous l'avons fait dans la présente thèse. Par ailleurs, le choix de l'expression (6.2) de la fraction liquide  $x_{\text{liq}}$  a un impact direct sur les résultats. Or, cette expression est basée sur une relation empirique valable pour les solutions solides comme le MOX. Cependant, d'autres expressions plus précises existent, comme la règle du levier [218] ou le modèle de Scheil-Gulliver [219], ce dernier étant notamment applicable dans le cas des transitoires présentant de fortes cinétiques thermiques similaires à l'essai E5 de type RIA. Par ailleurs, les effets de la teneur en Pu, de l'écart à la stœchiométrie et du taux de combustion peuvent être mieux pris en compte pour accroître la précision de GERMINAL. Un manque de consensus existe encore aujourd'hui concernant les effets de ces paramètres, notamment concernant l'effet de la teneur en Pu, qui a été mis en avant dans le chapitre 2.

Plusieurs perspectives de ce travail sont à envisager. Nous recommandons de tester la loi de capacité calorifique proposée dans d'autres codes de performance, tel qu'ALCYONE, développé par le CEA, qui simule le comportement du MOX dans les réacteurs REP. Des études supplémentaires doivent être réalisées pour améliorer la précision de la loi, à l'aide de nouveaux calculs DFT et en potentiels empiriques, ce qui permettrait par exemple d'inclure l'effet du rapport O/M. Mais aussi, l'analyse qui a été amorcée dans la partie 6.4 doit être poursuivie pour mieux comprendre avec quelles autres lois notre capacité calorifique doit être associée pour améliorer les capacités prédictives de GERMINAL.

# Conclusion générale

Le travail présenté dans ce manuscrit de thèse avait pour objectif de déterminer précisément les propriétés thermodynamiques et des défauts ponctuels dans le MOX à l'aide d'une approche numérique couplant des calculs de structure électronique et en potentiels interatomiques empiriques. Ces deux méthodes ont permis de calculer la capacité calorifique de  $(\text{U,Pu})\text{O}_2$  et l'énergie de formation des défauts ponctuels dans ce combustible nucléaire. L'intérêt du couplage entre les méthodes de structure électronique et les potentiels interatomiques empiriques est de produire des résultats prenant en compte rigoureusement l'influence du désordre chimique cationique sur les propriétés des combustibles oxydes mixtes  $(\text{U,Pu})\text{O}_2$ , grâce à la prédictivité de la DFT et à la capacité des potentiels empiriques à réaliser de nombreux calculs en un temps raisonnable. Ce couplage est un des aspects originaux de l'étude effectuée : les études de simulation atomistique antérieures traitant le MOX ont utilisé soit uniquement la DFT, soit uniquement les potentiels empiriques, et présentent des limites inhérentes à chacune des méthodes. L'approche couplée a été appliquée à partir de la DFT+ $U$  – pour les calculs de structure électronique – et le potentiel à  $N$  corps CRG – pour les simulations en potentiels empiriques.

Le premier résultat majeur de la thèse est la détermination, grâce à l'approche couplée, de l'effet du désordre chimique dans le sous-réseau cationique jusqu'aux cations seconds voisins de la lacune cationique sur l'énergie de formation des défauts de Schottky (BSD) dans le MOX  $(\text{U,Pu})\text{O}_2$ . Dans le chapitre 3, il a tout d'abord été mis en évidence que les configurations possibles sont beaucoup trop nombreuses pour être explorées de manière systématique avec les méthodes de simulation atomistique, notamment à cause des temps de calcul requis pour une telle tâche. Le travail présenté dans ce chapitre avait alors pour but de trouver la distance  $R_D$  autour d'un défaut ponctuel à partir de laquelle le désordre chimique n'a plus d'effet significatif sur son énergie de formation, afin de réduire le nombre de configurations à explorer. Pour cela, une procédure originale de génération de supercellules a été mise au point, permettant la création d'une base de données constituée de quelques milliers de boîtes de simulation dites « composites » générées à partir de supercellules ordonnées et désordonnées. L'énergie de formation des défauts de Schottky a été calculée dans l'ensemble de ces boîtes de simulation à l'aide des potentiels interatomiques empiriques. Une telle quantité de calculs est en effet inatteignable avec les méthodes de structure électronique au regard des ressources numériques actuelles. Les résultats obtenus ont permis de conclure qu'à partir de  $R_D = 7 \text{ \AA}$  autour d'un défaut ponctuel dans le MOX, le désordre chimique cationique n'a plus d'influence significative sur la valeur de son énergie de formation. Autour d'une lacune

cationique (anionique), trois (quatre) sphères de coordinance cationique ont un rayon inférieur à  $R_D$ . Par conséquent, seule l'ensemble des différentes distributions cationiques dans ces sphères de coordinance nécessitent d'être explorées pour connaître avec précision l'effet du désordre sur l'énergie de formation des défauts ponctuels dans le MOX. Au regard des résultats satisfaisants obtenus en potentiels empiriques, nous suggérons d'appliquer la procédure originale mise au point dans la présente thèse pour d'autres alliages et solutions solides.

Dans le chapitre 4, l'énergie de formation en fonction de toutes les configurations cationiques possibles jusqu'aux cations seconds voisins de la lacune cationique des défauts de Schottky a été calculée avec le potentiel CRG. Cette tâche a représenté plusieurs centaines de milliers de calculs de minimisation d'énergie et a permis d'évaluer l'influence du désordre cationique sur l'énergie de formation des défauts de Schottky dans le MOX. Il a été observé l'intervalle des énergies de formation  $\Delta E_{\max}$  peut s'étendre jusqu'à 1 eV. Par ailleurs, l'ensemble des données produites a mis en évidence la nécessité d'effectuer une analyse statistique sur les résultats des calculs en potentiels empiriques. Une telle analyse permettrait de construire des lois probabilistes pour les appliquer dans les modèles aux échelles supérieures décrivant la diffusion des gaz de fission. L'étude systématique devra dans le futur être appliquée pour d'autres défauts ponctuels, comme la lacune d'oxygène. Sur la base des résultats obtenus en potentiels interatomiques empiriques, une dizaine de calculs d'énergie de formation a ensuite été effectuée en DFT. Ce petit nombre de calculs – comparé aux plusieurs milliers effectués en potentiel empiriques – s'est concentré sur quelques configurations pertinentes permettant de vérifier les prédictions faites par le potentiel CRG quant à l'intervalle d'énergie  $\Delta E_{\max}$ . Les simulations de DFT+ $U$  menées dans ce chapitre n'ont pas toujours permis de valider les résultats du potentiel CRG. Les résultats de calculs d'énergie de formation avec la fonctionnelle PBE et avec le potentiel CRG diffèrent notamment pour le cas des défauts de Schottky BSD avec uniquement des cations  $\text{Pu}^{4+}$  au-delà des premiers voisins cationiques des BSD. En revanche, un accord satisfaisant a pu être établi concernant le cas avec uniquement des cations  $\text{U}^{4+}$  au-delà de la première sphère de coordinance, en particulier par les simulations réalisées avec la fonctionnelle vdW-optPBE. Ce chapitre a donc permis de montrer l'intérêt et la pertinence de l'approche couplée DFT/potentiels empiriques pour calculer les propriétés des défauts ponctuels, fondamentales pour l'étude du transport atomique. L'approche couplée a aussi été appliquée pour le calcul des propriétés thermodynamiques dans le cadre de la présente thèse.

Les résultats des calculs de capacité calorifique  $C_p$  du MOX  $(\text{U,Pu})\text{O}_2$  par l'approche couplée ont été présentés dans le chapitre 5. Le  $C_p$  a été calculé d'une part à l'aide du potentiel CRG de 1000 K jusqu'à la température de fusion pour plusieurs teneurs en Pu différentes, et d'autre part à l'aide de la DFT+ $U$  seulement pour le cas d' $\text{UO}_2$  et de  $\text{PuO}_2$ . Dans les deux cas, les calculs ont été réalisés via des simulations de dynamique moléculaire. Les calculs en potentiels empiriques ont montré un clair effet de la teneur en Pu uniquement au-delà de 1800 K, où un pic de capacité calorifique est observé, en accord avec des études antérieures en potentiels empiriques et avec les mesures expérimentales les plus récentes concernant le dioxyde d'uranium. Ce pic est associé à une transition de phase dite de Bredig qui n'a jamais été mesurée expérimentalement dans le cas du  $\text{PuO}_2$  ou du MOX  $(\text{U,Pu})\text{O}_2$ . L'existence de



la transition de Bredig a aussi été mis en évidence par les calculs de DFT+ $U$  réalisés dans cette présente thèse dans le cas d' $\text{UO}_2$  et de  $\text{PuO}_2$ , confirmant ainsi les prédictions du potentiel CRG. Ceci représente une avancée majeure, car aucun calcul DFT sur les oxydes d'actinides n'avait été mené au-delà de 2000 K jusqu'à cette présente étude. De plus, ce résultat permet d'asseoir l'intérêt de l'approche couplée DFT/potentiels empiriques, qui a déjà montré sa pertinence pour les propriétés des défauts ponctuels. En outre, une expression mathématique de la capacité calorifique  $C_p$  décrite en fonction de la température et de la teneur en plutonium a pu être ajustée sur les données obtenues en potentiels empiriques et validée par la DFT. C'est la première fois qu'une loi de capacité calorifique du MOX prend en compte la transition de Bredig, mais aussi l'absence d'effet de la teneur en Pu en-dessous de 1800 K. L'intérêt d'une telle loi repose sur la possibilité de l'utiliser en donnée d'entrée d'un code de performance simulant l'évolution du comportement d'un élément combustible sous irradiation.

L'étude présentée dans le chapitre 6 avait pour but de déterminer l'effet de la loi de capacité calorifique proposée sur les simulations réalisées avec le code de performance GERMINAL, dédié au combustible MOX pour les réacteurs RNR-Na. Pour cela, la loi de  $C_p$  proposée dans la présente thèse a été implémentée dans GERMINAL puis a été testée lors de simulations de transitoire de puissance, dans lesquelles la capacité calorifique joue un rôle prépondérant. La comparaison des résultats avec ceux obtenus avec la loi de capacité calorifique de référence montre que la nouvelle loi a un impact significatif sur les marges à la fusion et sur les rayons de solidus calculés lors de simulations de transitoires présentant des caractéristiques dites « extrêmes », c'est-à-dire quand le combustible est soumis à de fortes élévations/baisses de température en un intervalle de temps très court. En revanche, quand la température varie lentement, peu de différences sont observées entre les résultats des simulations GERMINAL obtenus avec les deux lois de capacité calorifique.

Pour résumer, le couplage DFT/potentiels interatomiques empiriques s'est montré pertinent pour calculer avec fiabilité la capacité calorifique du MOX et l'énergie de formation des défauts ponctuels dans ce combustible. D'une part, les potentiels interatomiques empiriques ont permis de calculer la capacité calorifique du MOX sur un large domaine de température et sur la gamme entière de teneur en plutonium, mais aussi l'énergie de formation des défauts de Schottky pour toutes les configurations cationiques premiers et seconds voisins possibles. D'autre part, la DFT a permis de vérifier et de valider les prédictions faites par le potentiel CRG concernant l'ensemble des propriétés visées. Grâce à ce couplage, des données et des lois utilisables en entrée de codes de performance ou de modèle de diffusion des gaz de fission ont été produites.

Le couplage DFT/potentiels interatomiques empiriques présente toutefois des limites. La première concerne la taille des supercellules utilisées. Avec le potentiel CRG, les boîtes de simulations de MOX ( $\text{U,Pu}$ ) $\text{O}_2$  doivent contenir au moins 1500 atomes pour produire des résultats prédictifs, tandis qu'en DFT, les tailles des supercellules employées sont beaucoup plus faibles (une centaine d'atomes) en raison des ressources de calcul nécessaires pour ce type de méthode. Comme la taille des boîtes de simulation a un effet sur les résultats, les écarts entre les boîtes utilisées en potentiels empiriques et en DFT impactent les comparaisons des

résultats obtenus avec les deux méthodes. De plus, il a été mis en évidence que l’approche couplée que nous avons proposée n’a pas pu explorer suffisamment l’espace des configurations, notamment pour l’étude de l’influence du désordre cationique lié aux troisièmes voisins d’un défaut de Schottky. Il est donc nécessaire d’employer d’autres méthodes pour cette tâche.

Les résultats obtenus et les limites rencontrées pendant la thèse amènent à de nombreuses perspectives. Concernant l’énergie de formation des défauts ponctuels, des méthodes d’apprentissage automatique seront utilisées, en plus de la simulation atomistique, au sein d’une prochaine thèse au LM2C, pour déterminer l’influence du désordre sur l’énergie de formation des défauts ponctuels jusqu’aux troisièmes voisins cationiques, en se basant sur les données produites durant la présente étude. Plus précisément, la *Mixture Density Networks* sera employée pour établir dans un premier temps un modèle probabiliste des énergies de formation en fonction du nombre d’atomes de plutonium autour des défauts de Schottky à partir de la base de données produites grâce au potentiel CRG dans la présente thèse. Dans un second temps, la méthode sera utilisée pour prédire l’influence du désordre lié aux troisièmes voisins cationiques sur l’énergie de formation des défauts de Schottky, sur la base du modèle probabiliste établi au préalable. Pour s’assurer de la prédictivité du modèle établi à l’aide de la *Mixture Density Networks*, des calculs d’énergie de formation pour quelques configurations cationiques troisièmes voisins seront effectués avec le potentiel CRG. Cette méthode devra aussi être appliquée pour d’autres défauts ponctuels, en particulier la lacune d’oxygène.

En outre, dans le chapitre 3, l’énergie de formation des défauts a été calculée dans des configurations ordonnées, désordonnées, mais aussi présentant un désordre intermédiaire. Les résultats de ces calculs avec le potentiel CRG montrent que l’ordre chimique autour des défauts ponctuels a une influence sur leur énergie de formation. C’est pourquoi nous suggérons d’étudier l’évolution des énergies de formation des défauts en fonction du désordre, qui peut être quantifié dans les supercellules par différentes grandeurs, dont la valeur de la fonction objectif (Eq. 1.38 de la section 1.3.3) utilisée par la méthode SQS [92] mais aussi d’autres paramètres d’ordre [220, 221]. Trouver une relation entre désordre et énergie de formation permettrait de définir un critère pour explorer de manière représentative l’espace des configurations.

Par ailleurs, il est essentiel de comprendre l’effet du désordre chimique sur les propriétés de transport atomique dans le MOX. Ces données sont en effet cruciales pour la précision des modèles de diffusion des gaz de fission. Nous proposons de réaliser une exploration systématique, similaire à celle effectuée dans le chapitre 4 pour l’énergie de formation, en calculant à l’aide de la méthode NEB [108, 109], l’énergie de migration des espèces atomiques – l’atome d’oxygène dans un premier temps – suivant différentes directions en fonction de toutes les configurations cationiques premiers voisins autour de sa position initiale. Pour une espèce chimique et une direction données, cela représentent 4096 calculs NEB. Au regard des temps de calcul que représenterait cette tâche avec le potentiel CRG, il serait possible d’étudier de manière systématique quelques mécanismes de diffusion. Les mécanismes associées aux énergies de migration minimales et maximales pourraient être ensuite validées par des calculs NEB en DFT+ $U$ . Une telle étude peut être aussi réalisée avec la méthode ART [111, 112, 113], pour observer l’influence des premiers voisins cationiques d’un atome

sur son chemin de migration. Le but de l'étude du transport atomique dans les combustibles nucléaires est de parvenir à déterminer le plus précisément possible les coefficients de diffusion des espèces chimiques constituant le MOX, mais aussi des produits de fission, au sein de ce combustible. Ces données sont cruciales pour les modèles qui alimentent les codes de performance des combustibles du CEA. La diffusion atomique dans  $(U,Pu)O_2$  sera étudiée à l'aide des méthodes ART et NEB dans le cadre d'une thèse au sein du LM2C.

Concernant les propriétés thermodynamiques, malgré les avancées faites durant la présente thèse, des améliorations à nos calculs de dynamique moléculaire *ab initio* peuvent être apportées. Pour cela, l'utilisation de supercellules plus grandes dans ces simulations est une voie d'amélioration de ces calculs. Ceci serait possible à l'aide de la méthode BigDFT – basée sur la prise en compte des orbitales localisées et qui permet un temps de calcul linéaire en fonction du nombre d'atomes – que le LM2C envisage d'utiliser très prochainement. De plus, une autre thématique importante est l'étude en DFT de l'influence de l'écart à la stœchiométrie  $x$  (ou du rapport O/M tel que  $O/M = 2 - x$ ) sur la capacité calorifique du MOX. En réacteur, la stœchiométrie d'un combustible oxyde est en effet amenée à varier, ce qui peut impacter notablement ses performances.

Enfin, il est à noter que pour la première fois, une loi de propriété thermodynamique d'un combustible déterminée à partir de résultats obtenus par la simulation à l'échelle atomique a été implémentée et testée dans un code de performance de la plateforme PLEIADES de simulation du comportement des combustibles sous irradiation. Cette étude montre qu'il est nécessaire de poursuivre l'affinement des modèles implémentés dans les codes de cette plateforme à partir de la recherche fondamentale, autant par la simulation atomistique que par les mesures expérimentales. Cela permettra de déterminer les évolutions des propriétés physiques des combustibles et modéliser de façon plus mécaniste les phénomènes élémentaires se produisant sous irradiation. La loi de capacité calorifique proposée peut tout d'abord être améliorée, en y ajoutant par exemple la prise en compte de l'effet de l'écart à la stœchiométrie, étudiée durant la présente thèse, et ceux des dégâts d'irradiation. L'influence de ces derniers sur les propriétés thermodynamiques sera traitée dans le cadre d'une prochaine thèse au LM2C. Pour conclure, l'approche couplée développée et testée dans cette thèse devra être appliquée pour déterminer d'autres propriétés cruciales, telles que les propriétés de transport atomique des produits de fission, la conductivité thermique et la température de fusion des combustibles nucléaires.



# Bibliographie

- [1] Marc LAINET, Bruno MICHEL, Jean-Christophe DUMAS, Michel PELLETIER et Isabelle RAMIÈRE : GERMINAL, a fuel performance code of the PLEIADES platform to simulate the in-pile behaviour of mixed oxide fuel pins for sodium-cooled fast reactors. *Journal of Nuclear Materials*, 516:30–53, avril 2019.
- [2] Isabelle GUÉNOT-DELAHAIE, Jérôme SERCOMBE, Thomas HELFER, Patrick GOLDBRONN, Éric FÉDÉRICI, Thomas LE JOLU, Aurore PARROT, Christine DELAFOY et Christian BERNAUDAT : Simulation of reactivity-initiated accident transients on UO<sub>2</sub>-M5 fuel rods with ALCYONE V1.4 fuel performance code. *Nuclear Engineering and Technology*, 50(2):268–279, mars 2018.
- [3] Vincent MARELLE, Patrick GOLDBRONN, Clément INTROINI, Stéphane BERNAUD, Antoine BOULORÉ, Michel CASELLA, Clara FILLAUX, Jérôme JULIEN, Katherine MER-NKONGA et Laurence NOIROT : Validation of PLEIADES/ALCYONE 2.0 fuel performance code. *In Jeju, South Korea*, 2017.
- [4] T. TRUPHÉMUS, R.C. BELIN, J.-C. RICHAUD et J. ROGEZ : Phase Equilibria in the Uranium-Plutonium-Oxygen Ternary Phase Diagram at (U<sub>0.55</sub>,Pu<sub>0.45</sub>)O<sub>2-x</sub> and (U<sub>0.45</sub>,Pu<sub>0.55</sub>)O<sub>2-x</sub>. *Procedia Chemistry*, 7:521–527, 2012.
- [5] Thibaut TRUPHÉMUS, Renaud C. BELIN, Jean-Christophe RICHAUD, Muriel REYNAUD, Marie-Annick MARTINEZ, Isabelle FÉLINES, Antoine ARREDONDO, Audrey MIARD, Thierry DUBOIS, Frédéric ADENOT et Jacques ROGEZ : Structural studies of the phase separation in the UO<sub>2</sub>-PuO<sub>2</sub>-Pu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ternary system. *Journal of Nuclear Materials*, 432(1-3):378–387, janvier 2013.
- [6] Renaud C. BELIN, Michal STRACH, Thibaut TRUPHÉMUS, Christine GUÉNEAU, Jean-Christophe RICHAUD et Jacques ROGEZ : In situ high temperature X-Ray diffraction study of the phase equilibria in the UO<sub>2</sub>-PuO<sub>2</sub>-Pu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system. *Journal of Nuclear Materials*, 465:407–417, octobre 2015.
- [7] Michal STRACH, Dario MANARA, Renaud C. BELIN et Jacques ROGEZ : Melting behavior of mixed U-Pu oxides under oxidizing conditions. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 374:125–128, mai 2016.
- [8] Romain VAUCHY, Anne-Charlotte ROBISSON, Philippe BIENVENU, Ingrid ROURE, Fiqiri HODAJ et Philippe GARCIA : Oxygen self-diffusion in polycrystalline uranium-plutonium mixed oxide U<sub>0.55</sub>Pu<sub>0.45</sub>O<sub>2</sub>. *Journal of Nuclear Materials*, 467:886–893, décembre 2015.

- [9] Masashi WATANABE, Masato KATO et Takeo SUNAOSHI : Oxygen self-diffusion in near stoichiometric (U,Pu)O<sub>2</sub> at high temperatures of 1673-1873 K. *Journal of Nuclear Materials*, 542:152472, décembre 2020.
- [10] G. RIEMER et H. L. SCHERFF : Plutonium diffusion in hyperstoichiometric mixed uranium-plutonium dioxides. *Journal of Nuclear Materials*, 39(2):183–188, 1971.
- [11] R. LINDNER, D. REIMANN et F. SCHMITZ : Diffusion in Mixed U/Pu Oxides. Rapport technique, International Atomic Energy Agency (IAEA), 1967.
- [12] F. SCHMITZ et A. MARAJOWSKY : Autodiffusion du plutonium dans (U,Pu)O<sub>2-x</sub>, rôle du potentiel d'oxygène et de la teneur en plutonium. *In Proceedings Symp. Thermodyn. Nucl. Mater. I.*, pages 457–468, 1975.
- [13] H. MATZKE : Lattice disorder and metal self-diffusion in non-stoichiometric UO<sub>2</sub> and (U,Pu)O<sub>2</sub>. *Le Journal de Physique Colloques*, 34(9):C9–317, 1973.
- [14] Sébastien NOYAU : *Etude des phénomènes d'autodiffusion et d'interdiffusion du plutonium dans les céramiques de type (U,Pu)O<sub>2</sub>*. Thèse de doctorat, Université de Limoges, 2012.
- [15] Ibrahim CHEIK NJIFON : *Modélisation des modifications structurales, électroniques et thermodynamiques induites par les défauts ponctuels dans les oxydes mixtes à base d'actinides (U,Pu)O<sub>2</sub>*. Thèse de doctorat, Aix-Marseille Université, 2018.
- [16] J. K. FINK : Enthalpy and heat capacity of the actinide oxides. *International Journal of Thermophysics*, 3(2):165–200, juin 1982.
- [17] J. K. FINK : Thermophysical properties of uranium dioxide. *Journal of Nuclear Materials*, 279(1):1–18, mars 2000.
- [18] Juan J. CARBAJO, Gradyon L. YODER, Sergey G. POPOV et Victor K. IVANOV : A review of the thermophysical properties of MOX and UO<sub>2</sub> fuels. *Journal of Nuclear Materials*, 299(3):181–198, décembre 2001.
- [19] J. RALPH et G. J. HYLAND : Empirical confirmation of Bredig transition in UO<sub>2</sub>. *Journal of Nuclear Materials*, 132(1):76–79, 1985.
- [20] Michael T. HUTCHINGS : High-temperature studies of UO<sub>2</sub> and ThO<sub>2</sub> using neutron scattering techniques. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2*, 83(7): 1083, 1987.
- [21] J. P. HIERNAUT, G. J. HYLAND et C. RONCHI : Premelting transition in uranium dioxide. *International Journal of Thermophysics*, 14(2):25, 1993.
- [22] C. RONCHI et G. J. HYLAND : Analysis of recent measurements of the heat capacity of uranium dioxide. *Journal of Alloys and Compounds*, 213-214:159–168, octobre 1994.
- [23] T. R. PAVLOV, M. R. WENMAN, L. VLAHOVIC, D. ROBBA, R. J. M. KONINGS, P. VAN UFFELEN et R. W. GRIMES : Measurement and interpretation of the thermophysical properties of UO<sub>2</sub> at high temperatures : The viral effect of oxygen defects. *Acta Materialia*, 139:138–154, octobre 2017.
- [24] A. S. DWORKIN et M. A. BREDIG : Diffuse transition and melting in fluorite and antiferite type of compounds. Heat content of potassium sulfide from 298 to 1260°K. *The Journal of Physical Chemistry*, 72(4):1277–1281, avril 1968.

- [25] M. W. D. COOPER, M. J. D. RUSHTON et R. W. GRIMES : A many-body potential approach to modelling the thermomechanical properties of actinide oxides. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 26(10):105401, mars 2014.
- [26] M. W. D. COOPER, S. T. MURPHY, M. J. D. RUSHTON et R. W. GRIMES : Thermo-physical properties and oxygen transport in the (U,Pu)O<sub>2</sub> lattice. *Journal of Nuclear Materials*, 461:206–214, juin 2015.
- [27] M. W. D. COOPER, S. C. MIDDLEBURGH et R. W. GRIMES : Modelling the thermal conductivity of (U<sub>x</sub>Th<sub>1-x</sub>)O<sub>2</sub> and (U<sub>x</sub>Pu<sub>1-x</sub>)O<sub>2</sub>. *Journal of Nuclear Materials*, 466:29–35, novembre 2015.
- [28] Cyrille TAKOUKAM-TAKOUNDJOU, Emeric BOURASSEAU et Véronique LACHET : Study of thermodynamic properties of U<sub>1-y</sub>Pu<sub>y</sub>O<sub>2</sub> MOX fuel using classical molecular Monte Carlo simulations. *Journal of Nuclear Materials*, 534:152125, juin 2020.
- [29] C. TAKOUKAM-TAKOUNDJOU, E. BOURASSEAU, M. J. D. RUSHTON et V. LACHET : Optimization of a new interatomic potential to investigate the thermodynamic properties of hypo-stoichiometric mixed oxide fuel U<sub>1-y</sub>Pu<sub>y</sub>O<sub>2-x</sub>. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 32(50):505702, décembre 2020.
- [30] C. BERTHINIER, C. RADO, C. CHATILLON et F. HODAJ : Thermodynamic assessment of oxygen diffusion in non-stoichiometric UO<sub>2±x</sub> from experimental data and Frenkel pair modeling. *Journal of Nuclear Materials*, 433(1-3):265–286, février 2013.
- [31] Boris DORADO, Bernard AMADON, Michel FREYSS et Marjorie BERTOLUS : DFT+U calculations of the ground state and metastable states of uranium dioxide. *Physical Review B*, 79(23), juin 2009.
- [32] Boris DORADO, Michel FREYSS et Guillaume MARTIN : GGA+U study of the incorporation of iodine in uranium dioxide. *The European Physical Journal B*, 69(2):203–209, mai 2009.
- [33] Boris DORADO, Gérald JOMARD, Michel FREYSS et Marjorie BERTOLUS : Stability of oxygen point defects in UO<sub>2</sub> by first-principles DFT+U calculations : Occupation matrix control and Jahn-Teller distortion. *Physical Review B*, 82(3), juillet 2010.
- [34] Boris DORADO, Philippe GARCIA, Gaëlle CARLOT, Carine DAVOISNE, Mathieu FRACZKIEWICZ, Bertrand PASQUET, Michel FREYSS, Carole VALOT, Guido BALDINOZZI, David SIMÉONE et Marjorie BERTOLUS : First-principles calculation and experimental study of oxygen diffusion in uranium dioxide. *Physical Review B*, 83(3), janvier 2011.
- [35] Boris DORADO, Bernard AMADON, Gérald JOMARD, Michel FREYSS et Marjorie BERTOLUS : Comment on "Interplay of defect cluster and the stability of xenon in uranium dioxide from density functional calculations". *Physical Review B*, 84(9), septembre 2011.
- [36] Boris DORADO, David A. ANDERSSON, Christopher R. STANEK, Marjorie BERTOLUS, Blas P. UBERUAGA, Guillaume MARTIN, Michel FREYSS et Philippe GARCIA : First-principles calculations of uranium diffusion in uranium dioxide. *Physical Review B*, 86(3), juillet 2012.

- [37] Boris DORADO et Philippe GARCIA : First-principles DFT+U modeling of actinide-based alloys : Application to paramagnetic phases of  $\text{UO}_2$  and (U,Pu) mixed oxides. *Physical Review B*, 87(19), mai 2013.
- [38] Michel FREYSS, Thierry PETIT et Jean-Paul CROCOMBETTE : Point defects in uranium dioxide : Ab initio pseudopotential approach in the generalized gradient approximation. *Journal of Nuclear Materials*, 347(1-2):44–51, décembre 2005.
- [39] Martin-Stéphane TALLA-NOUTACK, Grégory GENESTE, Gérald JOMARD et Michel FREYSS : First-principles investigation of the bulk properties of americium dioxide and sesquioxides. *Physical Review Materials*, 3(3):035001, mars 2019.
- [40] Martin-Stéphane TALLA-NOUTACK, Michel FREYSS, Gérald JOMARD et Grégory GENESTE : Electron polarons and donor point defects in americium dioxide  $\text{AmO}_2$ . *Physical Review B*, 101:024108, 2020.
- [41] Martin-Stéphane TALLA-NOUTACK, Gérald JOMARD, Michel FREYSS et Grégory GENESTE : Structural, electronic and energetic properties of uranium-amerium mixed oxides  $\text{U}_{1-y}\text{Am}_y\text{O}_2$  using DFT+U calculations. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 31(48):485501, décembre 2019.
- [42] Ibrahim Cheik NJIFON, Marjorie BERTOLUS, Roland HAYN et Michel FREYSS : Electronic Structure Investigation of the Bulk Properties of Uranium-Plutonium Mixed Oxides (U,Pu) $\text{O}_2$ . *Inorganic Chemistry*, 57(17):10974–10983, septembre 2018.
- [43] I. CHEIK NJIFON et E. TORRES : Phonons and thermophysical properties of  $\text{U}_{1-y}\text{Pu}_y\text{O}_2$  mixed oxide (MOX) fuels. *Journal of Nuclear Materials*, 537:152158, août 2020.
- [44] P. HOHENBERG et W. KOHN : Inhomogeneous Electron Gas. *Physical Review*, 136(3B):B864–B871, novembre 1964.
- [45] John P. PERDEW et Yue WANG : Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Physical Review B*, 45(23):13244–13249, juin 1992.
- [46] Jiří KLIMEŠ, David R. BOWLER et Angelos MICHAELIDES : Chemical accuracy for the van der Waals density functional. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 22(2):022201, janvier 2010.
- [47] Paolo SANTINI, Stefano CARRETTA, Giuseppe AMORETTI, Roberto CACIUFFO, Nicola MAGNANI et Gerard H. LANDER : Multipolar interactions in f -electron systems : The paradigm of actinide dioxides. *Reviews of Modern Physics*, 81(2):807–863, juin 2009.
- [48] Antoine GEORGES, Gabriel KOTLIAR, Werner KRAUTH et Marcelo J. ROZENBERG : Dynamical mean-field theory of strongly correlated fermion systems and the limit of infinite dimensions. *Reviews of Modern Physics*, 68(1):13–125, janvier 1996.
- [49] M. LÜDERS, A. ERNST, M. DÄNE, Z. SZOTEK, A. SVANE, D. KÖDDERITZSCH, W. HERGERT, B. L. GYÖRFFY et W. M. TEMMERMAN : Self-interaction correction in multiple scattering theory. *Physical Review B*, 71(20):205109, mai 2005.
- [50] Carlo ADAMO et Vincenzo BARONE : Toward reliable density functional methods without adjustable parameters : The PBE0 model. *The Journal of Chemical Physics*, 110(13):6158–6170, avril 1999.



- [51] Jochen HEYD, Gustavo E. SCUSERIA et Matthias ERNZERHOF : Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential. *The Journal of Chemical Physics*, 118(18): 8207–8215, mai 2003.
- [52] Ionut D. PRODAN, Gustavo E. SCUSERIA et Richard L. MARTIN : Covalency in the actinide dioxides : Systematic study of the electronic properties using screened hybrid density functional theory. *Physical Review B*, 76(3), juillet 2007.
- [53] Vladimir I. ANISIMOV, Jan ZAAANEN et Ole K. ANDERSEN : Band theory and Mott insulators : Hubbard  $U$  instead of Stoner  $I$ . *Physical Review B*, 44(3):943–954, juillet 1991.
- [54] A. I. LIECHTENSTEIN, V. I. ANISIMOV et J. ZAAANEN : Density-functional theory and strong interactions : Orbital ordering in Mott-Hubbard insulators. *Physical Review B*, 52(8):R5467–R5470, août 1995.
- [55] S. L. DUDAREV, G. A. BOTTON, S. Y. SAVRASOV, C. J. HUMPHREYS et A. P. SUTTON : Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide : An LSDA+ $U$  study. *Physical Review B*, 57(3):1505–1509, janvier 1998.
- [56] Akio KOTANI et Haruhiko OGASAWARA : Theory of core-level spectroscopy in actinide systems. *Physica B : Condensed Matter*, 186-188:16–20, mai 1993.
- [57] F. ARYASETIAWAN, M. IMADA, A. GEORGES, G. KOTLIAR, S. BIERMANN et A. I. LIECHTENSTEIN : Frequency-dependent local interactions and low-energy effective models from electronic structure calculations. *Physical Review B*, 70(19), novembre 2004.
- [58] F. ARYASETIAWAN, K. KARLSSON, O. JEPSEN et U. SCHÖNBERGER : Calculations of Hubbard  $U$  from first-principles. *Physical Review B*, 74(12), septembre 2006.
- [59] Matteo COCOCCIONI et Stefano de GIRONCOLI : Linear response approach to the calculation of the effective interaction parameters in the LDA +  $U$  method. *Physical Review B*, 71(3), janvier 2005.
- [60] Gérald JOMARD, Bernard AMADON, François BOTTIN et Marc TORRENT : Structural, thermodynamic, and electronic properties of plutonium oxides from first principles. *Physical Review B*, 78(7):075125, août 2008.
- [61] B. MEREDIG, A. THOMPSON, H. A. HANSEN, C. WOLVERTON et A. van de WALLE : Method for locating low-energy solutions within DFT+ $U$ . *Physical Review B*, 82(19), novembre 2010.
- [62] Hua Y. GENG, Ying CHEN, Yasunori KANETA, Motoyasu KINOSHITA et Q. WU : Interplay of defect cluster and the stability of xenon in uranium dioxide from density functional calculations. *Physical Review B*, 82(9), septembre 2010.
- [63] Denis GRYAZNOV, Eugene HEIFETS et Eugene KOTOMIN : The first-principles treatment of the electron-correlation and spin-orbital effects in uranium mononitride nuclear fuels. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14(13):4482, 2012.
- [64] Adam PAYNE, Xu HE, Eric BOUSQUET, Aldo ROMERO et Guillermo AVEDAÑO-FRANCO : Optimizing the orbital occupation in the multiple minima problem of magnetic materials from the metaheuristic firefly algorithm. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2019.

- [65] P. E. BLÖCHL : Projector augmented-wave method. *Physical Review B*, 50(24):17953–17979, décembre 1994.
- [66] G. KRESSE et D. JOUBERT : From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Physical Review B*, 59(3):1758–1775, janvier 1999.
- [67] Anthony K. RAPPE et William A. GODDARD : Charge equilibration for molecular dynamics simulations. *The Journal of Physical Chemistry*, 95(8):3358–3363, avril 1991.
- [68] B. G. DICK et A. W. OVERHAUSER : Theory of the Dielectric Constants of Alkali Halide Crystals. *Physical Review*, 112(1):90–103, octobre 1958.
- [69] R. A. BUCKINGHAM : The classical equation of state of gaseous helium, neon and argon. *The Royal Society Publishing*, 168(933):264–283, octobre 1938.
- [70] Adolf A. ABRAHAMSON : Born-Mayer-Type Interatomic Potential for Neutral Ground-State Atoms with  $Z = 2$  to  $Z = 105$ . *Physical Review*, 178(1):76–79, février 1969.
- [71] P. M. MORSE : Diatomic Molecules According to the Wave Mechanics. II. Vibrational Levels. *Physical Review*, 34(1):57–64, 1929.
- [72] Yangzhong LI, Tao LIANG, Susan B. SINNOTT et Simon R. PHILLPOT : A charge-optimized many-body potential for the U-UO<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> system. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 25(50):505401, décembre 2013.
- [73] Yangzhong LI : A universal COMB potential for the whole composition range of the uranium oxygen system. *Journal of Nuclear Materials*, 513:102–119, janvier 2019.
- [74] Simon R. PHILLPOT, Andrew C. ANTONY, Linyuan SHI, Michele L. FULLARTON, Tao LIANG, Susan B. SINNOTT, Yongfeng ZHANG et S. Bulent BINER : Charge Optimized Many Body (COMB) potentials for simulation of nuclear fuel and clad. *Computational Materials Science*, 148:231–241, juin 2018.
- [75] G. SATTONNAY et R. TÉTOT : Bulk, surface and point defect properties in UO<sub>2</sub> from a tight-binding variable-charge model. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 25(12):125403, mars 2013.
- [76] D. MBONGO, R. TÉTOT, R. DUCHER, R. DUBOURG et N. SALLES : Improved SMTB-Q model applied to oxygen migration and pressure phase transitions in UO<sub>2</sub>. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 32(9):095701, février 2020.
- [77] M. S. DAW et M. I. BASKES : Embedded-atom method : Derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals. *Physical Review B*, 29(12):6443–6453, juin 1984.
- [78] Kazuhiro YAMADA, Ken KUROSAKI, Msayoshi UNO et Shinsuke YAMANAKA : Evaluation of thermal properties of mixed oxide fuel by molecular dynamics. *Journal of Alloys and Compounds*, 307(1-2):1–9, juillet 2000.
- [79] Tatsumi ARIMA, Sho YAMASAKI, Yaohiro INAGAKI et Kazuya IDEMITSU : Evaluation of thermal conductivity of hypostoichiometric (U, Pu)O<sub>2-x</sub> solid solution by molecular dynamics simulation at temperatures up to 2000 K. *Journal of Alloys and Compounds*, 415(1-2):43–50, mai 2006.
- [80] S. I. POTASHNIKOV, A. S. BOYARCHENKOV, K. A. NEKRASOV et A. Y. KUPRYAZHKIN : High-precision molecular dynamics simulation of UO<sub>2</sub>-PuO<sub>2</sub> : Pair potentials comparison in UO<sub>2</sub>. *Journal of Nuclear Materials*, 419(1-3):217–225, décembre 2011.

- [81] S. I. POTASHNIKOV, A. S. BOYARCHENKOV, K. A. NEKRASOV et A. Y. KUPRYAZHKIN : High-precision molecular dynamics simulation of  $\text{UO}_2\text{-PuO}_2$  : Anion self-diffusion in  $\text{UO}_2$ . *Journal of Nuclear Materials*, 433(1-3):215–226, février 2013.
- [82] Pratyush TIWARY, Axel van de WALLE, Byoungseon JEON et Niels GRÄNBECH-JENSEN : Interatomic potentials for mixed oxide and advanced nuclear fuels. *Physical Review B*, 83(9):094104, mars 2011.
- [83] Chandra B. BASAK et Alexander S. KOLOKOL : A Novel Pseudo-Ion Approach in Classical MD Simulation : A Case Study on  $(\text{U}_{0.88}\text{Pu}_{0.2})\text{O}_2$  Mixed Oxide. *Journal of the American Ceramic Society*, 95(4):1435–1439, avril 2012.
- [84] H. BALBOA, L. VAN BRUTZEL, A. CHARTIER et Y. LE BOUAR : Assessment of empirical potential for MOX nuclear fuels and thermomechanical properties. *Journal of Nuclear Materials*, 495:67–77, 2017.
- [85] M. W. D. COOPER, N. KUGANATHAN, P. A. BURR, M. J. D. RUSHTON, R. W. GRIMES, C. R. STANEK et D. A. ANDERSSON : Development of Xe and Kr empirical potentials for  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{ThO}_2$ ,  $\text{UO}_2$  and  $\text{PuO}_2$ , combining DFT with high temperature MD. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 28(40):405401, octobre 2016.
- [86] Paul SOVEN : Coherent-Potential Model of Substitutional Disordered Alloys. *Physical Review*, 156(3):809–813, avril 1967.
- [87] B. L. GYORFFY : Coherent-Potential Approximation for a Nonoverlapping-Muffin-Tin-Potential Model of Random Substitutional Alloys. *Physical Review B*, 5(6):2382–2384, mars 1972.
- [88] Joseph E. MAYER et Elliott MONTROLL : Molecular distributions. *J. Chem. Phys.*, 9(2), 1941.
- [89] D. DE FONTAINE : Cluster Approach to Order-Disorder Transformations in Alloys. *Solid State Physics*, 47:33–176, 1994.
- [90] J. M. SANCHEZ, F. DUCASTELLE et D. GRATIAS : Generalized cluster description of multicomponent systems. *Physica A : Statistical Mechanics and its Applications*, 128(1-2):334–350, novembre 1984.
- [91] J. M. SANCHEZ : Cluster expansion and the configurational theory of alloys. *Physical Review B*, 81(22):224202, juin 2010.
- [92] A. ZUNGER, S.-H. WEI, L. G. FERREIRA et J. E. BERNARD : Special quasirandom structures. *Physical Review Letters*, 65(3):353–356, juillet 1990.
- [93] A. van de WALLE, P. TIWARY, M. de JONG, D.L. OLMSTED, M. ASTA, A. DICK, D. SHIN, Y. WANG, L.-Q. CHEN et Z.-K. LIU : Efficient stochastic generation of special quasirandom structures. *Calphad*, 42:13–18, septembre 2013.
- [94] Axel van de WALLE : Multicomponent multisublattice alloys, nonconfigurational entropy and other additions to the Alloy Theoretic Automated Toolkit. *Calphad*, 33(2):266–278, juin 2009.
- [95] D. LERCH, O. WIECKHORST, G. L. W. HART, R. W. FORCADE et S. MÜLLER : UNCLE : a code for constructing cluster expansions for arbitrary lattices with minimal user-input. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 17(5): 055003, septembre 2009.

- 
- [96] J. W. D. CONNOLLY et A. R. WILLIAMS : Density-functional theory applied to phase transformations in transition-metal alloys. *Physical Review B*, 27(8):5169–5172, avril 1983.
- [97] A. V. RUBAN et I. A. ABRIKOSOV : Configurational thermodynamics of alloys from first principles : effective cluster interactions. *Reports on Progress in Physics*, 71(4):046501, avril 2008.
- [98] Johann von PEZOLD, Alexey DICK, Martin FRIÁK et Jörg NEUGEBAUER : Generation and performance of special quasirandom structures for studying the elastic properties of random alloys : Application to Al-Ti. *Physical Review B*, 81(9):094203, mars 2010.
- [99] Riley PARRISH et Assel AITKALIYEVA : A review of microstructural features in fast reactor mixed oxide fuels. *Journal of Nuclear Materials*, 510:644–660, novembre 2018.
- [100] T. SCHULER, L. MESSINA et M. NASTAR : KineCluE : a Kinetic Cluster Expansion code to compute transport coefficients beyond the dilute limit. *Computational Materials Science*, 172:109191, février 2020. arXiv : 1809.05324.
- [101] A. D. LE CLAIRE : Solute diffusion in dilute alloys. *Journal of Nuclear Materials*, 69-70:70–96, février 1978.
- [102] M. NASTAR : A mean field theory for diffusion in a dilute multi-component alloy : a new model for the effect of solutes on self-diffusion. *Philosophical Magazine*, 85(32):3767–3794, novembre 2005.
- [103] Dallas R. TRINKLE : Automatic numerical evaluation of vacancy-mediated transport for arbitrary crystals : Onsager coefficients in the dilute limit using a Green function approach. *Philosophical Magazine*, 97(28):2514–2563, octobre 2017. arXiv : 1608.01252.
- [104] Mads R. SORENSEN et Arthur F. VOTER : Temperature-accelerated dynamics for simulation of infrequent events. *The Journal of Chemical Physics*, 112(21):9599–9606, juin 2000.
- [105] S. ZHANG et J. NORTHRUP : Chemical potential dependence of defect formation energies in GaAs : Application to Ga self-diffusion. *Physical Review Letters*, 67(17):2339–2342, octobre 1991.
- [106] Chris G. Van de WALLE et P. E. BLÖCHL : First-principles calculations of hyperfine parameters. *Physical Review B*, 47(8):4244–4255, février 1993.
- [107] Christoph FREYSOLDT, Blazej GRABOWSKI, Tilmann HICKEL, Georg KRESSE et Anderson JANOTTI : First-principles calculations for point defects in solids. *Rev. Mod. Phys.*, 86(1):53, 2014.
- [108] Graeme HENKELMAN et Hannes JÓNSSON : Improved tangent estimate in the nudged elastic band method for finding minimum energy paths and saddle points. *The Journal of Chemical Physics*, 113(22):9978–9985, décembre 2000.
- [109] Graeme HENKELMAN, Blas P. UBERUAGA et Hannes JÓNSSON : A climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths. *The Journal of Chemical Physics*, 113(22):9901–9904, décembre 2000.
- [110] Graeme HENKELMAN et Hannes JÓNSSON : A dimer method for finding saddle points on high dimensional potential surfaces using only first derivatives. *The Journal of Chemical Physics*, 111(15):7010–7022, octobre 1999.

- [111] G. T. BARKEMA et N. MOUSSEAU : Event-Based Relaxation of Continuous Disordered Systems. *Physical Review Letters*, 77(21):4358–4361, novembre 1996.
- [112] N. MOUSSEAU et G. T. BARKEMA : Traveling through potential energy landscapes of disordered materials : The activation-relaxation technique. *Physical Review E*, 57(2): 2419–2424, février 1998.
- [113] G. T. BARKEMA et N. MOUSSEAU : High-quality continuous random networks. *Physical Review B*, 62(8):4985–4990, août 2000.
- [114] Loup VERLET : Computer Experiments on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules. *Physical Review*, 159(1):6, 1967.
- [115] R. CAR et M. PARRINELLO : Unified Approach for Molecular Dynamics and Density-Functional Theory. *Physical Review Letters*, 55(22):2471–2474, novembre 1985.
- [116] B. T. M. WILLIS : The defect structure of hyper-stoichiometric uranium dioxide. *Acta Crystallographica Section A*, 34(1):88–90, janvier 1978.
- [117] P. MARTIN, S. GRANDJEAN, C. VALOT, G. CARLOT, M. RIPERT, P. BLANC et C. HENNIG : XAS study of  $(U_{1-y}Pu_y)O_2$  solid solutions. *Journal of Alloys and Compounds*, 444-445:410–414, octobre 2007.
- [118] Romain VAUCHY, Anne-Charlotte ROBISSON, Fabienne AUDUBERT et Fiqiri HODAJ : Ceramic processing of uranium-plutonium mixed oxide fuels  $(U_{1-y}Pu_y)O_2$  with high plutonium content. *Ceramics International*, 40(7):10991–10999, août 2014.
- [119] Jean-François VIGIER, Philippe M. MARTIN, Laura MARTEL, Damien PRIEUR, Andreas C. SCHEINOST et Joseph SOMERS : Structural Investigation of  $(U_{0.7}Pu_{0.3})O_{2-x}$  Mixed Oxides. *Inorganic Chemistry*, 54(11):5358–5365, 2015.
- [120] J. P. DANCAUSSE, R. G. HAIRE, S. HEATHMAN et U. BENEDICT : High-Pressure X-ray Diffraction Studies of Americium and Curium Dioxides. *Journal of Nuclear Science and Technology*, 39(sup3):136–139, novembre 2002.
- [121] U. BENEDICT, G.D. ANDREETTI, J.M. FOURNIER et A. WAIN TAL : X-ray powder diffraction study of the high pressure behaviour of uranium dioxide. *Journal de Physique Lettres*, 43(6):171–177, 1982.
- [122] T. L. MARKIN et R. S. STREET : The uranium-plutonium-oxygen ternary phase diagram. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 29(9):2265–2280, septembre 1967.
- [123] N. H. BRETT : Oxidation products of plutonium dioxide-uranium dioxide solid solutions in air at 750 C. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 28(5), 1966.
- [124] Michel BEAUVY : Nonideality of the solid solution in  $(U, Pu)O$ , nuclear fuels. *Journal of Nuclear Materials*, 188:232–238, juin 1992.
- [125] N.C. JAYADEVAN, R. G. HADAP et D. M. CHACKRABURTTY : The oxidation behaviour of 30 wt%  $PuO-UO_2$  solid solution. *Journal of Nuclear Materials*, 82(1):195–198, juin 1979.
- [126] W. L. LYON et W. E. BAILY : The solid-liquid phase diagram for the  $UO_2-PuO_2$  system. *Journal of Nuclear Materials*, 22(3):332–339, décembre 1967.

- [127] Shun HIROOKA et Masato KATO : Sound speeds in and mechanical properties of  $(\text{U,Pu})\text{O}_{2-x}$ . *Journal of Nuclear Science and Technology*, 55(3):356–362, mars 2018.
- [128] S. GRANDJEAN, B. ARAB-CHAPELET, A.C. ROBISSON, F. ABRAHAM, Ph. MARTIN, J.-Ph. DANCAUSSE, N. HERLET et C. LÉORIER : Structure of mixed U(IV)-An(III) precursors synthesized by co-conversion methods (where An=Pu, Am or Cm). *Journal of Nuclear Materials*, 385(1):204–207, mars 2009.
- [129] Thibaut TRUPHÉMUS : *Etude des équilibres de phases en fonction de la température dans le système  $\text{UO}_2\text{-PuO}_2\text{-Pu}_2\text{O}_3$  pour les céramiques nucléaires aux fortes teneurs en plutonium*. Thèse de doctorat, Aix-Marseille Université, 2013.
- [130] J. ROTH, M. E. HUBERT, J. R. CHERRY et C. S. CALDWELL : The effects of stoichiometry on the thermal expansion of 20 wt percent  $\text{PuO}_2\text{-UO}_2$  fast-reactor fuel. *Trans. Amer. Nucl. Soc.*, 10:457–458, novembre 1967.
- [131] R. LORENZELLI et M. EL SAYED ALI : Dilatation thermique d'oxydes mixtes  $(\text{UPu})\text{O}_{2-x}$  en fonction de l'écart à la stoechiométrie. *Journal of Nuclear Materials*, 68(1):100–103, septembre 1977.
- [132] Masato KATO, Yoshihisa IKUSAWA, Takeo SUNAOSHI, Andrew T. NELSON et Kenneth J. MCCLELLAN : Thermal expansion measurement of  $(\text{U,Pu})\text{O}_{2-x}$  in oxygen partial pressure-controlled atmosphere. *Journal of Nuclear Materials*, 469:223–227, février 2016.
- [133] Romain VAUCHY, Renaud C. BELIN, Anne-Charlotte ROBISSON et Fiqiri HODAJ : Effect of cooling rate on achieving thermodynamic equilibrium in uranium-plutonium mixed oxides. *Journal of Nuclear Materials*, 469:125–132, février 2016.
- [134] Toshiyuki YAMASHITA, Noriko NITANI, Toshihide TSUJI et Hirornitsu INAGAKI : Thermal expansions of  $\text{NpO}_2$  and some other actinide dioxides. *Journal of Nuclear Materials*, 245(1):72–78, mai 1997.
- [135] Lindsay E. ROY, Tomasz DURAKIEWICZ, Richard L. MARTIN, Juan E. PERALTA, Gustavo E. SCUSERIA, Cliff G. OLSON, John J. JOYCE et Ela GUZIEWICZ : Dispersion in the Mott insulator  $\text{UO}_2$  : A comparison of photoemission spectroscopy and screened hybrid density functional theory. *Journal of Computational Chemistry*, 29(13):2288–2294, octobre 2008.
- [136] H. P. MYERS, T. JONSSON et R. WESTIN : Intrinsic semiconduction in uranium dioxide. *Solid State Communications*, 2(10):321–322, octobre 1964.
- [137] J. L. BATES, C. A. HINMAN et T. KAWADA : Electrical Conductivity of Uranium Dioxide. *Journal of the American Ceramic Society*, 50(12):652–656, décembre 1967.
- [138] Y. BAER et J. SCHOENES : Electronic structure and Coulomb correlation energy in  $\text{UO}_2$  single crystal. *Solid State Communications*, 33(8):885–888, février 1980.
- [139] J. SCHOENES : Optical properties and electronic structure of  $\text{UO}_2$ . *Journal of Applied Physics*, 49(3):1463–1465, mars 1978.
- [140] T. MARK MCCLESKEY, Eve BAUER, Quanxi JIA, Anthony K. BURRELL, Brian L. SCOTT, Steven D. CONRADSON, Alex MUELLER, Lindsay ROY, Xiaodong WEN, Gustavo E. SCUSERIA et Richard L. MARTIN : Optical band gap of  $\text{NpO}_2$  and  $\text{PuO}_2$

- from optical absorbance of epitaxial films. *Journal of Applied Physics*, 113(1):013515, janvier 2013.
- [141] C. E. MCNEILLY : The electrical properties of plutonium oxides. *Journal of Nuclear Materials*, 11(1):53–58, janvier 1964.
- [142] Yu YANG, Baotian WANG et Ping ZHANG : Electronic and mechanical properties of ordered (Pu, U) O<sub>2</sub> compounds : A density functional theory +*U* study. *Journal of Nuclear Materials*, 433(1-3):345–350, février 2013.
- [143] P. BURLET, J. ROSSAT-MIGNOD, S. VUEVEL, O. VOGT, J. C. SPIRLET et J. REBIVANT : Neutron diffraction on actinides. *Journal of the Less Common Metals*, 121:121–139, juillet 1986.
- [144] K. IKUSHIMA, S. TSUTSUI, Y. HAGA, H. YASUOKA, R. E. WALSTEDT, N. M. MASAKI, A. NAKAMURA, S. NASU et Y. ONNUKI : First-order phase transition in UO<sub>2</sub> : <sup>235</sup>U and <sup>17</sup>O NMR study. *Physical Review B*, 63(10), février 2001.
- [145] Robert LASKOWSKI, Georg K. H. MADSEN, Peter BLAHA et Karlheinz SCHWARZ : Magnetic structure and electric-field gradients of uranium dioxide : An *ab initio* study. *Physical Review B*, 69(14):140408, avril 2004.
- [146] S. KERN, R. A. ROBINSON, H. NAKOTTE, G. H. LANDER, B. CORT, P. WATSON et F. A. VIGIL : Crystal-field transition in PuO<sub>2</sub>. *Physical Review B*, 59(1):104–106, janvier 1999.
- [147] Y. TOKUNAGA, H. SAKAI, T. FUJIMOTO, S. KAMBE, R.E. WALSTEDT, K. IKUSHIMA, H. YASUOKA, D. AOKI, Y. HOMMA, Y. HAGA, T.D. MATSUDA, S. IKEDA, E. YAMAMOTO, A. NAKAMURA, Y. SHIOKAWA, K. NAKAJIMA, Y. ARAI et Y. ONUKI : NMR studies of actinide dioxides. *Journal of Alloys and Compounds*, 444-445:241–245, octobre 2007.
- [148] Hiroki NAKAMURA, Masahiko MACHIDA et Masato KATO : Effects of spin-orbit coupling and strong correlation on the paramagnetic insulating state in plutonium dioxides. *Physical Review B*, 82(15):155131, octobre 2010.
- [149] James T. PEGG, Ashley E. SHIELDS, Mark T. STORR, Andrew S. WILLS, David O. SCANLON et Nora H. de LEEUW : Hidden magnetic order in plutonium dioxide nuclear fuel. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 20(32):20943–20951, 2018.
- [150] L. MA et A. K. RAY : An *ab initio* study of PuO<sub>2±0.25</sub>, UO<sub>2±0.25</sub>, and U<sub>0.5</sub>Pu<sub>0.5</sub>O<sub>2±0.25</sub>. *The European Physical Journal B*, 81(1):103–113, mai 2011.
- [151] A. W. NUTT, A. W. ALLEN et J. H. HANDWERK : Elastic and Anelastic Response of Polycrystalline UO<sub>2</sub>-PuO<sub>2</sub>. *Journal of the American Ceramic Society*, 53(4):205–210, avril 1970.
- [152] D. G. MARTIN : The elastic constants of polycrystalline UO<sub>2</sub> and (U,Pu) mixed oxides : a review and recommendations. *High Temperatures - High Pressures*, 21(1):13–24, 1989.
- [153] C. H. de NOVION, B. AMICE, A. GROFF, Y. GUERIN et A. PADEL : Propriétés mécaniques des céramiques à base d'uranium et de plutonium. In *Fourth International Conference on Plutonium and other Actinides*, page 63, Santa Fe, octobre 1970.

- [154] Jiangjiang MA, Jingjing ZHENG, Minjie WAN, Jiguang DU, Jinwen YANG et Gang JIANG : Molecular dynamical study of physical properties of  $(\text{U}_{0.75}\text{Pu}_{0.25})\text{O}_{2-x}$ . *Journal of Nuclear Materials*, 452(1-3):230–234, septembre 2014.
- [155] J. B. WACHTMAN et M. L. WHEAT : Elastic constants of single crystal  $\text{UO}_2$  at  $25^\circ\text{C}$ . *Journal of Nuclear Materials*, 16(1):39–41, mai 1965.
- [156] M. KATO et T. MATSUMOTO : Thermal and Mechanical Properties of  $\text{UO}_2$  and  $\text{PuO}_2$ . Rapport technique NEA-NSC-R-2015-2, Nuclear Energy Agency of the OECD (NEA), 2015.
- [157] Li MA, Raymond ATTA-FYNN et Asok K. RAY : Elemental and mixed actinide dioxides : An *ab initio* study. *Journal of Theoretical and Computational Chemistry*, 11(03):611–629, juin 2012.
- [158] D. GLASSER-LEME et Hj. MATZKE : Interdiffusion and chemical diffusion in the  $\text{UO}_2 - (\text{U,Pu})\text{O}_2$  system. *Journal of Nuclear Materials*, 106(1-3):211–220, avril 1982.
- [159] S. NOYAU, F. AUDUBERT, P.M. MARTIN et A. MAITRE : Influence of the oxygen potential on the sintering of  $\text{UO}_2-45\%\text{PuO}_2$ . *Journal of the European Ceramic Society*, 35(13):3651–3663, novembre 2015.
- [160] Ségolène BERZATI : *Influence du potentiel d'oxygène sur la microstructure et l'homogénéité U-Pu des combustibles  $\text{U}_{1-y}\text{Pu}_y\text{O}_{2\pm x}$* . Thèse de doctorat, Ecole doctorale des sciences chimiques, 2013.
- [161] Emily MOORE, Christine GUÉNEAU et Jean-Paul CROCOMBETTE : Oxygen diffusion model of the mixed  $(\text{U,Pu})\text{O}_{2\pm x}$  : Assessment and application. *Journal of Nuclear Materials*, 485:216–230, mars 2017.
- [162] F. D'ANNUCI et C. SARI : Oxygen diffusion in uranium-plutonium oxide fuels at low temperatures. *Journal of Nuclear Materials*, 68(3):437–438, 1977.
- [163] C. SARI : Oxygen chemical diffusion coefficient of uranium-plutonium oxides. *Journal of Nuclear Materials*, 78(2):425–426, décembre 1978.
- [164] A. S. BAYOGLU et R. LORENZELLI : Diffusion chimique de l'oxygène dans  $(\text{U,Pu})\text{O}_{2-x}$ . *Journal of Nuclear Materials*, 79(2):437–438, 1979.
- [165] A. S. BAYOGLU et R. LORENZELLI : Diffusion chimique de l'oxygène dans  $(\text{U,Pu})\text{O}_{2+x}$ . *Journal of Nuclear Materials*, 88(2-3):315–316, février 1980.
- [166] A. S. BAYOGLU et R. LORENZELLI : Oxygen diffusion in fcc fluorite type nonstoichiometric nuclear oxides  $\text{MO}_{2\pm x}$ . *Solid State Ionics*, 12:53–66, 1984.
- [167] Masato KATO, Kyoichi MORIMOTO, Tetsuya TAMURA, Takeo SUNAOSHI, Kenji KONASHI, Shigenori AONO et Motoaki KASHIMURA : Oxygen chemical diffusion in hypostoichiometric MOX. *Journal of Nuclear Materials*, 389(3):416–419, juin 2009.
- [168] R. LAMBERT : *The diffusion of plutonium in uranium/plutonium mixed oxide single crystals at varying oxygen to metal ratio*. Thèse de doctorat, Université de Surrey, 1978.
- [169] H. MATZKE : Diffusion processes and surface effects in non-stoichiometric nuclear fuel oxides  $\text{UO}_{2+x}$ , and  $(\text{U, Pu})\text{O}_{2\pm x}$ . *Journal of Nuclear Materials*, 114(2-3):121–135, février 1983.



- [170] P. CHAKRABORTY, C. GUÉNEAU et A. CHARTIER : Modelling of plutonium diffusion in  $(\text{U,Pu})\text{O}_{2\pm x}$  mixed oxide. *Solid State Ionics*, 357:115503, décembre 2020.
- [171] Boris DORADO : *Etude des propriétés de transport atomique dans le dioxyde d'uranium par le calcul de structure électronique : influence des fortes corrélations*. Thèse de doctorat, Université d'Aix-Marseille II, 2010.
- [172] Emerson VATHONNE : *Etude par calcul de structure électronique des dégâts d'irradiation dans le combustible nucléaire  $\text{UO}_2$  : comportement des défauts ponctuels et gaz de fission*. Thèse de doctorat, Aix-Marseille Université, 2014.
- [173] P. R. VASUDEVA RAO, S. ANTHONYSAMY, M. V. KRISHNAIAH et V. CHANDRAMOULI : Oxygen potential and thermal conductivity of  $(\text{U,Pu})$  mixed oxides. *Journal of Nuclear Materials*, 348(3):329–334, février 2006.
- [174] Y. PHILIPPONNEAU : Thermal conductivity of  $(\text{U,Pu})\text{O}_{2-x}$  mixed oxide fuel. *Journal of Nuclear Materials*, 188:194–197, 1992.
- [175] Masato KATO, Koji MAEDA, Takayuki OZAWA, Motoaki KASHIMURA et Yoshiyuki KIHARA : Physical Properties and Irradiation Behavior Analysis of Np- and Am-Bearing MOX Fuels. *Journal of Nuclear Science and Technology*, 48(4):646–653, avril 2011.
- [176] C. COZZO, D. STAICU, J. SOMERS, A. FERNANDEZ et R.J.M. KONINGS : Thermal diffusivity and conductivity of thorium-plutonium mixed oxides. *Journal of Nuclear Materials*, 416(1-2):135–141, septembre 2011.
- [177] Bao-Tian WANG, Jing-Jing ZHENG, Xiaotian QU, Wei-Dong LI et Ping ZHANG : Thermal conductivity of  $\text{UO}_2$  and  $\text{PuO}_2$  from first-principles. *Journal of Alloys and Compounds*, 628:267–271, avril 2015.
- [178] Christian DURIEZ, Jean-Pierre ALESSANDRI, Thierry GERVAIS et Yannick PHILIPPONNEAU : Thermal conductivity of hypostoichiometric low Pu content  $(\text{U,Pu})\text{O}_{2-x}$  mixed oxide. *Journal of Nuclear Materials*, 277(2-3):143–158, 2000.
- [179] Florian MÜLLER-PLATHE : A simple nonequilibrium molecular dynamics method for calculating the thermal conductivity. *J. Chem. Phys.*, 106:6082–6085, janvier 1997.
- [180] Melville S. GREEN : Markoff Random Processes and the Statistical Mechanics of Time-Dependent Phenomena. *The Journal of Chemical Physics*, 20(8):1281–1295, août 1952.
- [181] Ryogo KUBO : Statistical-Mechanical Theory of Irreversible Processes. I. General Theory and Simple Application to Magnetic and Conduction Problems. *Journal of the Physical Society*, 12(6):570–586, juin 1957.
- [182] M. W. D. COOPER, C. R. STANEK, X.-Y. LIU et D. A. ANDERSSON : A comment on the thermal conductivity of  $(\text{U,Pu})\text{O}_2$  and  $(\text{U,Th})\text{O}_2$  by molecular dynamics with adjustment for phonon-spin scattering. *MRS Advances*, 1(35):2483–2487, 2016.
- [183] D. THERENTYEV : Molecular dynamics study of oxygen transport and thermal properties of mixed oxide fuels. *Computational Materials Science*, 40(3):319–326, septembre 2007.
- [184] S. NICHENKO et D. STAICU : Molecular Dynamics study of the mixed oxide fuel thermal conductivity. *Journal of Nuclear Materials*, 439(1-3):93–98, août 2013.

- [185] M. G. ADAMSON, E. A. AITKEN et R. W. CAPUTI : Experimental and thermodynamic evaluation of the melting behavior of irradiated oxide fuels. *Journal of Nuclear Materials*, 130:349–365, février 1985.
- [186] R. BÖHLER, M.J. WELLAND, D. PRIEUR, P. ÇAKIR, T. VITOVA, T. PRUESSMANN, I. PIDCHENKO, C. HENNIG, C. GUÉNEAU, R.J.M. KONINGS et D. MANARA : Recent advances in the study of the  $\text{UO}_2\text{-PuO}_2$  phase diagram at high temperatures. *Journal of Nuclear Materials*, 448(1-3):330–339, mai 2014.
- [187] M. KATO, K. MORIMOTO, H. SUGATA, K. KONASHI, M. KASHIMURA et T. ABE : Solidus and liquidus temperatures in the  $\text{UO}_2\text{-PuO}_2$  system. *Journal of Nuclear Materials*, 373(1-3):237–245, février 2008.
- [188] Christine GUÉNEAU, Nathalie DUPIN, Bo SUNDMAN, Chantal MARTIAL, Jean-Christophe DUMAS, Stéphane GOSSÉ, Sylvie CHATAIN, Franck De BRUYCKER, Dario MANARA et Rudy J. M. KONINGS : Thermodynamic modelling of advanced oxide and carbide nuclear fuels : Description of the U-Pu-O-C systems. *Journal of Nuclear Materials*, 419(1-3):145–167, décembre 2011.
- [189] L. F. EPSTEIN : Ideal solution behavior and heats of fusion from the  $\text{UO}_2\text{-PuO}_2$  phase diagram. *Journal of Nuclear Materials*, 22(3):340–349, juin 1967.
- [190] C. O. T. GALVIN, P. A. BURR, M. W. D. COOPER, P. C. M. FOSSATI et R. W. GRIMES : Using molecular dynamics to predict the solidus and liquidus of mixed oxides  $(\text{Th,U})\text{O}_2$ ,  $(\text{Th,Pu})\text{O}_2$  and  $(\text{Pu,U})\text{O}_2$ . *Journal of Nuclear Materials*, 534:152127, juin 2020.
- [191] F. DE BRUYCKER, K. BOBORIDIS, R.J.M. KONINGS, M. RINI, R. ELOIRDI, C. GUÉNEAU, N. DUPIN et D. MANARA : On the melting behaviour of uranium/plutonium mixed dioxides with high-Pu content : A laser heating study. *Journal of Nuclear Materials*, 419(1-3):186–193, décembre 2011.
- [192] F. DE BRUYCKER, K. BOBORIDIS, D. MANARA, P. PÖML, M. RINI et R. J. M. KONINGS : Reassessing the melting temperature of  $\text{PuO}_2$ . *Materials Today*, 13(11):52–55, novembre 2010.
- [193] Masato KATO, Kyoichi MORIMOTO, Hiromasa SUGATA, Kenji KONASHI, Motoaki KASHIMURA et Tomoyuki ABE : Solidus and liquidus of plutonium and uranium mixed oxide. *Journal of Alloys and Compounds*, 452(1):48–53, mars 2008.
- [194] K. GOVERS, S. LEMEHOV, M. HOU et M. VERWERFT : Comparison of interatomic potentials for  $\text{UO}_2$ . *Journal of Nuclear Materials*, 376(1):66–77, mai 2008.
- [195] L. LEIBOWITZ, D. F. FISCHER et M. G. CHASANOV : Enthalpy of uranium-plutonium oxides :  $(\text{U}_{0.8}\text{Pu}_{0.2})\text{O}_{1.97}$  from 2350 to 3000 K. *Journal Nuclear Materials*, 42:113–116, janvier 1972.
- [196] R. L. GIBBY : Enthalpies and heat capacity of  $\text{U}_{0.75}\text{Pu}_{0.25}\text{O}_2$  (25-1490°C). HEDL-TME-73-19-8082, Handford Engineering Development Lab., juin 1973.
- [197] R. KANDAN, R. BABU, K. NAGARAJAN et P. R. VASUDEVA RAO : Calorimetric measurements on uranium-plutonium mixed oxides. *Journal of Nuclear Materials*, 324(2-3):215–219, janvier 2004.

- [198] R. KANDAN, R. BABU, K. NAGARAJAN et P. R. VASUDEVA RAO : Calorimetric measurements on plutonium rich (U,Pu)O<sub>2</sub> solid solutions. *Thermochimica Acta*, 472(1-2):46–49, juin 2008.
- [199] R. L. GIBBY, L. LEIBOWITZ, J. F. KERRISK et D. G. CLIFTON : Analytical expressions for enthalpy and heat capacity for uranium-plutonium oxide. *Journal of Nuclear Materials*, 50:155–161, mars 1974.
- [200] Hao ZHANG, Xinyi WANG, Alexandros CHREMOS et Jack F. DOUGLAS : Superionic UO<sub>2</sub> : A model anharmonic crystalline material. *The Journal of Chemical Physics*, 150(17):174506, mai 2019.
- [201] Christian AFFORTIT : Chaleur spécifique de UN, UC et UO<sub>2</sub>. *High Temperatures - High Pressures*, 1969.
- [202] Christian AFFORTIT : Specific heat of uranium and plutonium oxides at high temperatures. *Rev. Int. Hautes Temp. Refract.*, 7:236–241, 1970.
- [203] Li-Fang WANG, Bo SUN, Hai-Feng LIU, De-Ye LIN et Hai-Feng SONG : Thermodynamics and kinetics of intrinsic point defects in plutonium dioxides. *Journal of Nuclear Materials*, 526:151762, décembre 2019.
- [204] H. BALBOA, L. VAN BRUTZEL, A. CHARTIER et Y. LE BOUAR : Damage characterization of (U,Pu)O<sub>2</sub> under irradiation by molecular dynamics simulations. *Journal of Nuclear Materials*, 512:440–449, 2018.
- [205] G. KRESSE et J. HAFNER : *Ab initio* molecular-dynamics simulation of the liquid-metal–amorphous-semiconductor transition in germanium. *Physical Review B*, 49(20):14251–14269, mai 1994.
- [206] G. KRESSE et J. FURTHMÜLLER : Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Physical Review B*, 54(16):11169–11186, octobre 1996.
- [207] John P. PERDEW, Kieron BURKE et Matthias ERNZERHOF : Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Physical Review Letters*, 77(18):3865–3868, octobre 1996.
- [208] P. A. BURR et M. W. D. COOPER : Importance of elastic finite-size effects : neutral defects in ionic compounds. *Physical Review B*, 96(9):094107, septembre 2017. arXiv : 1709.02037.
- [209] Rotraut MERKLE et Joachim MAIER : How Is Oxygen Incorporated into Oxides? A Comprehensive Kinetic Study of a Simple Solid-State Reaction with SrTiO<sub>3</sub> as a Model Material. *Angewandte Chemie International Edition*, 47(21):3874–3894, mai 2008.
- [210] S. E. GOLUNSKI : Final Analysis : Why Use Platinum in Catalytic Converters? *Platinum Metals Review*, 51(3):162–162, 2007.
- [211] R. P. FEYNMAN : Forces in Molecules. *Physical Review*, 56(4):340–343, août 1939.
- [212] G. H. F. DIERCKSEN et S. WILSON, éditeurs. *Methods in Computational Molecular Physics*. Springer Netherlands, Dordrecht, 1983.
- [213] Hendrik J. MONKHORST et James D. PACK : Special points for Brillouin-zone integrations. *Physical Review B*, 13(12):5188–5192, juin 1976.

- 
- [214] D. BOCHAROV, M. KRACK, Yu. RAFALSKIJ, A. KUZMIN et J. PURANS : Ab initio molecular dynamics simulations of negative thermal expansion in ScF<sub>3</sub> : The effect of the supercell size. *Computational Materials Science*, 171:109198, janvier 2020.
- [215] <http://www.cast3m.cea.fr>.
- [216] Ikken SATO, Francette LEMOINE et Dankward STRUWE : Transient Fuel Behavior and Failure Condition in the CABRI-2 Experiments. *Nuclear Technology*, 145(1):115–137, janvier 2004.
- [217] J. PAPIN : Behavior of Fast Reactor Fuel During Transient and Accident Conditions. In *Comprehensive Nuclear Materials*, pages 609–634. Elsevier, 2012.
- [218] W. F. SMITH et J. HASHEMI : *Foundations of Materials Science and Engineering*. McGraw-Hill, 4 édition, 2006.
- [219] G. H. GULLIVER : The quantitative effect of rapid cooling upon the constitution of binary alloys. *J. Inst. Met.*, 9:120–127, 1913.
- [220] J. M. COWLEY : Short- and Long-Range Order Parameters in Disordered Solid Solutions. *Physical Review*, 120(5):1648–1657, décembre 1960.
- [221] J. M. COWLEY : Short-Range Order and Long-Range Order Parameters. *Physical Review*, 138(5A):A1384–A1389, mai 1965.

# Annexes



# Annexe A

## Incertitudes sur le calcul de la capacité calorifique du MOX en dynamique moléculaire classique

### A.1 Effet du désordre chimique cationique

Dans nos calculs, la première source d'erreur qui doit être évaluée provient de la nature du combustible MOX. À l'échelle atomique, le MOX présente une répartition aléatoire des cations d'uranium et de plutonium au sein d'un même sous-réseau cristallographique (voir Chapitre 2). Ainsi, une multitude de boîte d'atomes représentative du MOX existe et les résultats de dynamique moléculaire peuvent varier en fonction de la boîte de simulation utilisée. Par conséquent, l'effet du désordre chimique sur les calculs, en potentiels empiriques, de capacité calorifique du MOX contenant 25 % de Pu est évalué sur la figure A.1. Sur ce graphique est montré la capacité calorifique calculé sur quatre supercellules de 2592 atomes différentes. Trois d'entre elles ont été générées aléatoirement, la quatrième est une boîte obtenues en sortie d'une simulation de Monte Carlo moléculaire (MC) provenant de l'étude de Takoukam-Takoundjou *et al.* [28]. La méthode MC est d'un grand intérêt pour prendre en compte le désordre chimique cationique, car elle permet de relaxer les degrés de libertés en considérant un grand nombre de configurations représentatives pour fournir les propriétés d'un matériau désordonné. Nous savons donc avec confiance que la boîte de simulation provenant des simulations MC est représentative de  $U_{0.75}Pu_{0.25}O_2$ .

En appliquant la procédure de calcul en dynamique moléculaire classique, expliquée dans la partie 5.1.1, sur chacune de ces quatre boîte, on obtient les résultats exposés sur la figure A.1. Au regard de ce graphique, on remarque qu'il n'y a pas d'effet significatif du désordre chimique sur la capacité calorifique du MOX. Ce résultat est en très bon accord avec l'étude de Takoukam-Takoundjou *et al.* [28]. Par conséquent, ceci nous permet d'affirmer que les supercellules générées en répartissant aléatoirement les ions  $U^{4+}$  et  $Pu^{4+}$  sont adéquates pour l'étude de la capacité calorifique du MOX. Toutefois, d'après la figure A.1, des incertitudes

absolues de  $\Delta C_p = \pm 5$  J/K/mol et de  $\Delta T = \pm 50$  K sont associées respectivement à la capacité calorifique et à la température calculée en DM au niveau du maximum du pic.

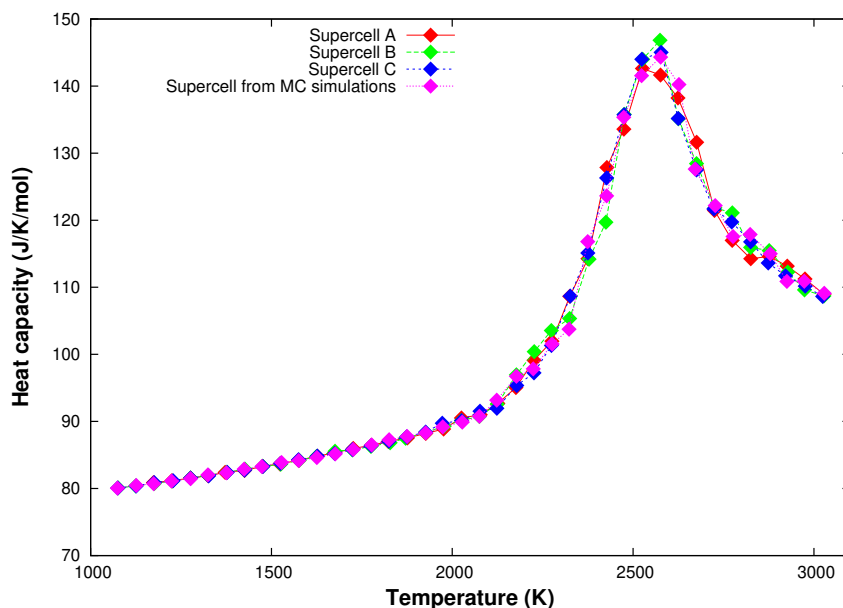


FIGURE A.1 – Capacité calorifique de quatre configurations cationique de MOX avec 25 % de Pu calculée avec le potentiel CRG en dynamique moléculaire.

## A.2 Effet de la taille de la boîte

L'effet de la taille de la supercellule sur la capacité calorifique du MOX a été étudiée dans cette présente thèse et exposée sur la figure A.2. Pour cela, la capacité calorifique du MOX avec 25 % de Pu a été calculée sur des boîtes de 324 atomes, 768 atomes, 2592 et 12000 atomes. L'ensemble de ces supercellules ont été générées en répartissant aléatoirement les atomes d'uranium et de plutonium au sein du sous-réseau *cf.*

La procédure de calcul décrite dans la sous-partie 5.1.1 a été appliquée pour calculer le  $C_p$  avec le potentiel CRG sur chacune de ces boîtes. Les résultats sont montrés sur la figure A.2. Au regard de ce graphe, la taille de la boîte n'affecte pas la capacité calorifique du MOX en dessous de 2000 K. Au-delà de cette température, la figure A.2 montre que plus la taille de la boîte est faible, plus l'apparition du pic de capacité calorifique, associé à la transition de Bredig, est retardé en termes de température. En revanche, les résultats montrent qu'à partir d'une certaine taille de boîte, les calculs finissent par converger progressivement en augmentant la taille de la boîte : la capacité calorifique calculée sur la boîte à 12 000 atomes est similaires à celle calculée dans la boîte contenant 2592 atomes. Ceci nous permet d'affirmer avec confiance qu'une boîte de 2592 atomes est suffisante pour calculer la capacité calorifique du MOX en phase solide avec le potentiel CRG. Toutefois, nous associons une incertitude de  $\Delta C_p = \pm 5$  J/K/mol et de  $\Delta T = \pm 50$  K respectivement à la capacité calorifique et à la température calculée en DM au niveau du maximum du pic.



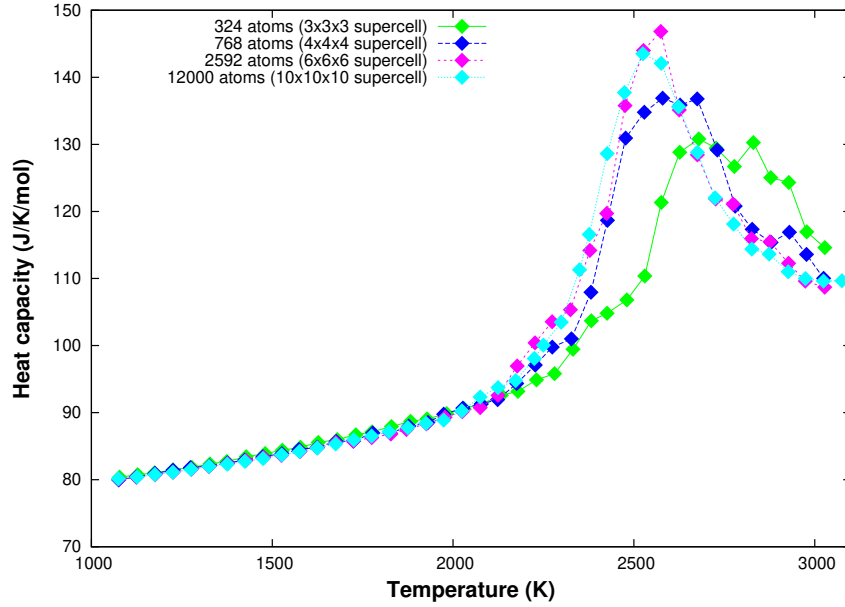


FIGURE A.2 – Capacité calorifique de quatre taille de boîtes (324 atomes en vert, 768 atomes en bleu, 2592 atomes en magenta, 12000 atomes en cyan) de MOX avec 25 % de Pu, calculée avec le potentiel CRG en dynamique moléculaire.

### A.3 Incertitudes statistiques

La dernière source d'incertitudes évaluées dans cette étude sont les incertitudes statistiques, liées à la dynamique moléculaire et à la méthode pour calculer la capacité calorifique. Tout d'abord, on rappelle que cette propriété thermodynamique est calculée dans la présente thèse par la relation ci-dessous :

$$C_p(T) = \frac{\Delta H}{\Delta T} = \frac{1}{\Delta T} \left[ H \left( T + \frac{\Delta T}{2} \right) - H \left( T - \frac{\Delta T}{2} \right) \right] \quad (\text{A.1})$$

Or, l'enthalpie  $H$  est déduite par la relation :

$$H = U + PV \quad (\text{A.2})$$

Par soucis de commodité, le symbole  $\bar{\Delta}A$  est utilisé pour spécifier l'incertitude absolue d'une grandeur  $A$ . L'incertitude absolue de l'enthalpie  $H$  est déterminée par :

$$\bar{\Delta}H = \bar{\Delta}U + \bar{\Delta}(PV) \quad (\text{A.3})$$

Or,

$$\frac{\bar{\Delta}(PV)}{PV} = \frac{\bar{\Delta}P}{P} + \frac{\bar{\Delta}V}{V} \quad (\text{A.4})$$

Donc,

$$\bar{\Delta}H = \bar{\Delta}U + PV \left[ \frac{\bar{\Delta}P}{P} + \frac{\bar{\Delta}V}{V} \right] = \bar{\Delta}U + V\bar{\Delta}P + P\bar{\Delta}V \quad (\text{A.5})$$

De la même manière, l'incertitude relative du  $C_p$  s'écrit :

$$\frac{\bar{\Delta}C_p}{C_p} = \frac{\bar{\Delta}(\Delta H)}{\Delta H} + \frac{\bar{\Delta}(\Delta T)}{\Delta T} \quad (\text{A.6})$$

avec  $\Delta H = H_+ - H_-$  et  $\Delta T = T_+ - T_-$ , où  $H_{\pm} = H(T_{\pm})$  et  $T_{\pm} = T \pm \frac{\Delta T}{2}$ .

L'incertitude absolue du  $C_p$  s'écrit donc :

$$\bar{\Delta}C_p = C_p \left[ \frac{\bar{\Delta}H_+ + \bar{\Delta}H_-}{H_+ - H_-} + \frac{\bar{\Delta}T_+ + \bar{\Delta}T_-}{T_+ - T_-} \right] \quad (\text{A.7})$$

Les incertitudes absolues  $\bar{\Delta}H_{\pm}$  et  $\bar{\Delta}T_{\pm}$  ont été évaluées à l'aide de la méthode des moyennes par bloc présentée dans la sous-partie 1.5.3. Dans cette partie, l'incertitude absolue de la capacité calorifique  $\Delta C_p$  à 2800 K du MOX a été calculée pour plusieurs valeurs de  $\Delta T$  : 20 K, 50 K, 100 K et 150 K. Ainsi, des simulations de DM ont été effectuées à 2775 K et 2825 K pour le cas  $\Delta T = 20K$ , à 2850 K et 2950 K pour le cas  $\Delta T = 50K$ , et ainsi de suite pour les cas  $\Delta T = 100K$  et  $\Delta T = 150K$ .

La figure A.3 montre les résultats de capacité calorifique de  $U_{0.75}Pu_{0.25}O_2$  à 2800 K et la figure A.4 expose ceux pour  $U_{0.25}Pu_{0.75}O_2$  à la même température. Ces deux graphes montrent que l'incertitude diminue non seulement avec la taille de la boîte, confirmant les résultats observés dans l'annexe A.2, mais aussi en augmentant la valeur de  $\Delta T$ . Sur les figures A.3 et A.4, les valeurs calculées en Monte Carlo moléculaire par Takoukam-Takoundjou *et al.* [28] sont ajoutées, associées à la différence de température  $\Delta T = 0K$ . L'auteur n'a pas calculé la capacité calorifique avec la même méthode que la notre, mais plutôt à partir des fluctuations d'énergie du système. Cette méthode n'est pas applicable en dynamique moléculaire car la température est imposé par le thermostat et les fluctuations d'énergie dépendent de ces caractéristiques. On remarque que nos calculs de capacité calorifique avec les boîtes de 2592 atomes sont en très bon accord avec les résultats en MC. Par conséquent, la capacité calorifique a été calculé en considérant  $\Delta T = 150$  K et avec des supercellules de 2592 atomes. Les incertitudes statistiques de tels calculs s'élèvent à  $\bar{\Delta}T_{\text{stat}} = \pm 8$  K et  $\bar{\Delta}C_{p,\text{stat}} = \pm 10$  J/K/mol. Par conséquent, les incertitudes regroupant toutes les sources d'erreurs détaillée dans ces annexes sont évaluées à :

$$\bar{\Delta}C_{p,\text{tot}} = \pm 15 \text{ J/K/mol} \quad (\text{A.8})$$

$$\bar{\Delta}T_{\text{tot}} = \pm 50 \text{ K} \quad (\text{A.9})$$

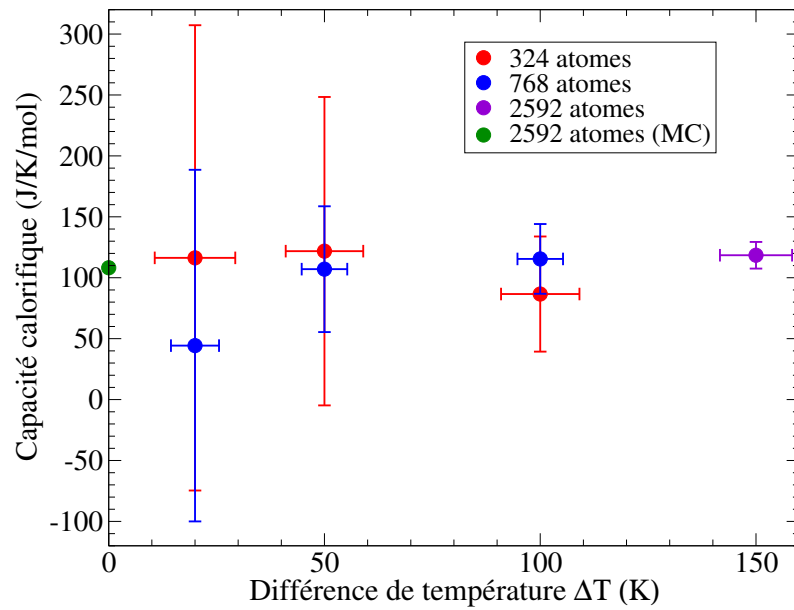


FIGURE A.3 – Capacité calorifique à 2800 K du MOX avec 25 % de Pu et ses incertitudes calculée avec le potentiel CRG en dynamique moléculaire pour plusieurs différences de température  $\Delta T$ . En vert est affichée la valeur calculée en Monte Carlo moléculaire (MC) par Takoukam-Takoundjou *et al.* [28].

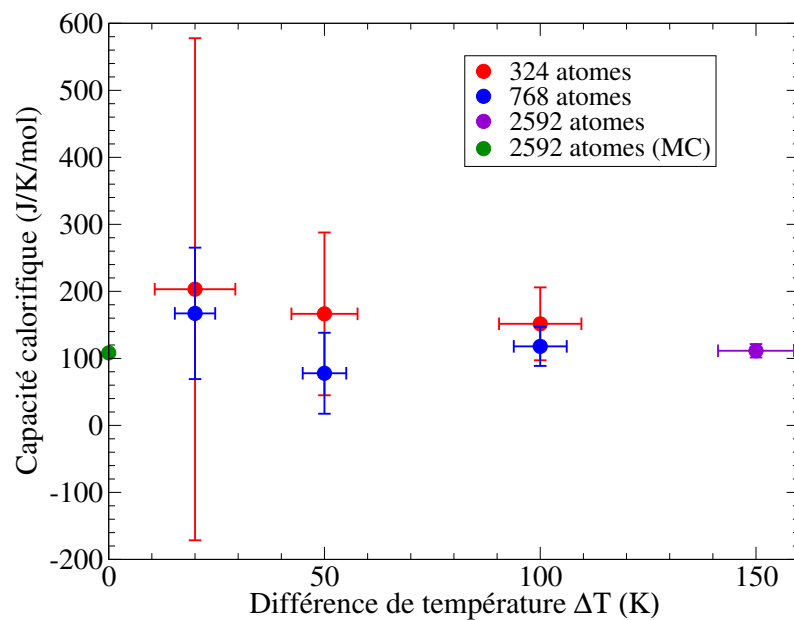


FIGURE A.4 – Capacité calorifique à 2800 K du MOX avec 75 % de Pu et ses incertitudes calculée avec le potentiel CRG en dynamique moléculaire pour plusieurs différences de température  $\Delta T$ . En vert est affichée la valeur calculée en Monte Carlo moléculaire (MC) par Takoukam-Takoundjou *et al.* [28].

## A.4 Incertitudes liées l'écart à la stœchiométrie dans le MOX

Pour générer une boîte de MOX sous-stœchiométrique pour une teneur en Pu et un rapport O/M donnés, il existe une multitude de configuration possible liées aux différentes répartition possibles aux multiples distributions des  $\text{Pu}^{3+}$ . Ainsi, dans le cadre de cette présente thèse, l'effet des configurations spécifique au MOX sous-stœchiométrique a été étudiée. Sur la figure A.5, on constate que la capacité calorifique du MOX ne varie pas de manière significative en fonction de la répartition des lacunes d'oxygène et des ions  $\text{Pu}^{3+}$  dans la boîte de simulation, notamment en-dessous de 2300 K. Au-delà de cette température, on estime que la capacité calorifique du MOX sous-stœchiométrique s'entache d'une incertitude de 5 J/K/mol intrinsèquement liée à l'effet des configurations.

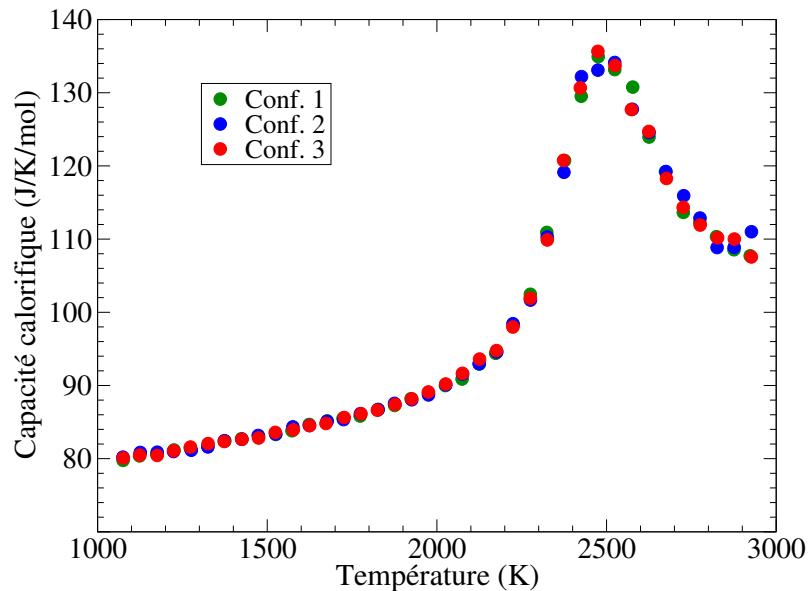


FIGURE A.5 – Capacité calorifique de  $\text{U}_{0.50}\text{Pu}_{0.50}\text{O}_{1.98}$  pour trois configurations différentes. La boîte sans défaut est la même, mais la répartition des lacunes d'oxygène et des  $\text{Pu}^{3+}$  différent entre chacune de ces configurations.

## Annexe B

# Energie de formation des défauts de Schottky : sphère d'influence du désordre

Dans cette annexe, l'ensemble des résultats obtenus durant l'étude de la détermination de la sphère d'influence du désordre chimique sont exposés. Les résultats pour le BSD3 sont présentés dans le chapitre 3 et ne sont donc pas affichés dans cet annexe.

Cet annexe regroupe donc les résultats pour les BSD1, BSD2 et la lacune d'oxygène.

Les graphes sont présentés en deux parties : d'abord ceux associées aux boîtes composites de types « génération ordonnées dans SQS » puis dans un second celles de type « génération SQS dans ordonnées ».

## B.1 Résultats dans le cas « Génération ordonnées dans SQS »

### B.1.1 BSD1

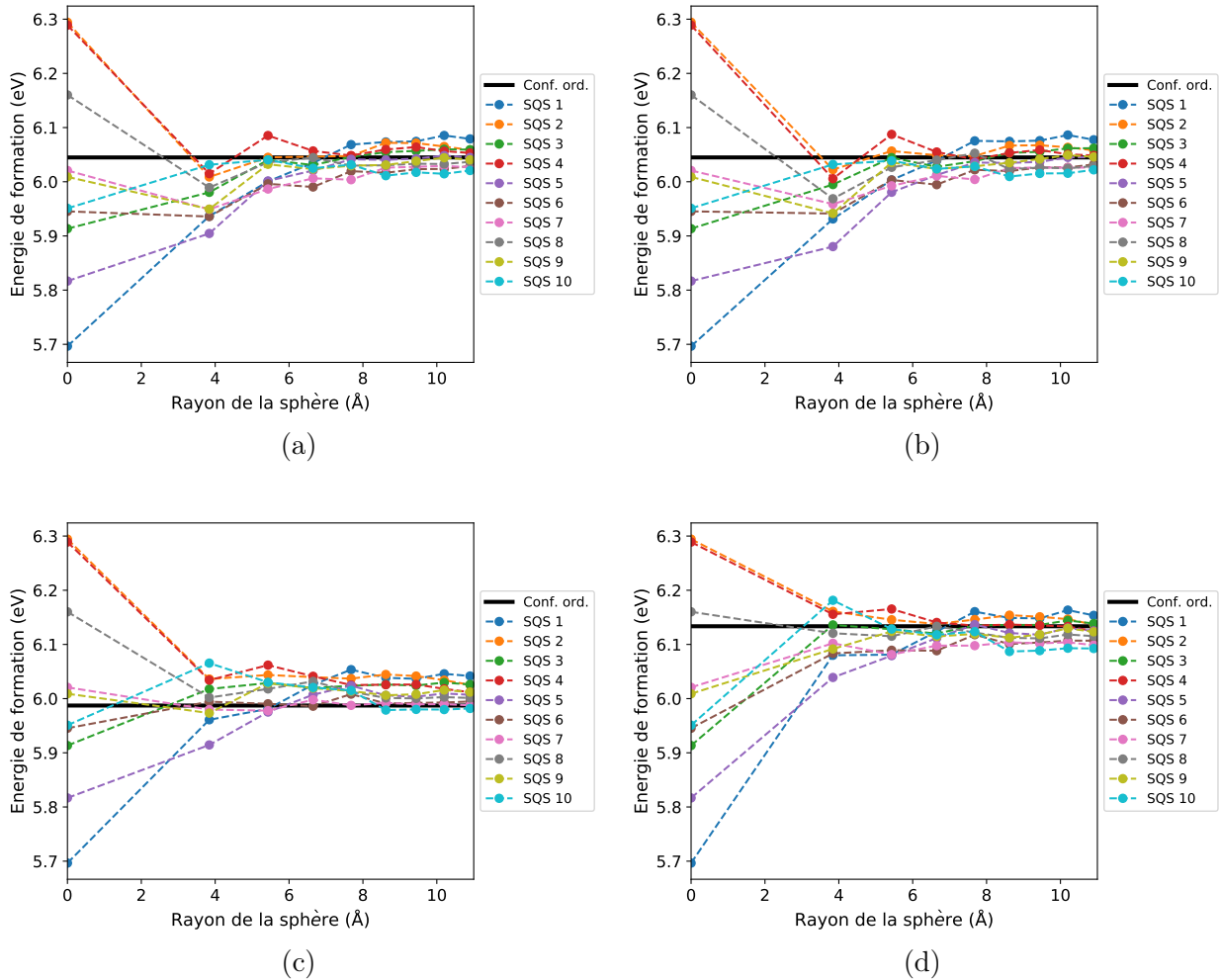


FIGURE B.1 – Energie de formation du BSD1 dans les boîtes composites en fonction du rayon de la sphère jusqu'à laquelle les atomes des boîtes SQS ont été remplacés par ceux des boîtes plans 1 (a), plans 2 (b), démixée 1/2 (c) et démixée 1/8 (d) pour construire les boîtes composites.

## B.1.2 BSD2

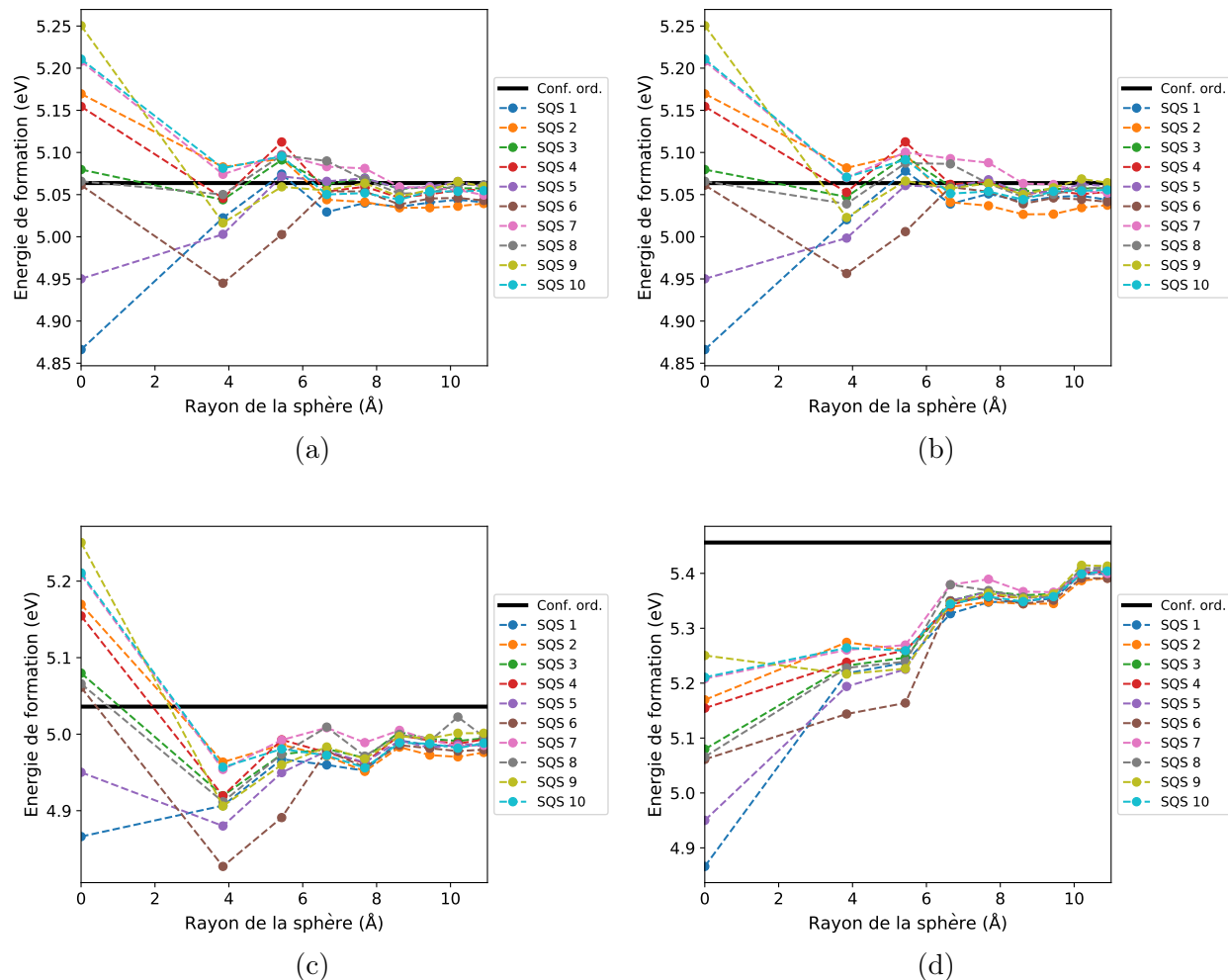


FIGURE B.2 – Energie de formation du BSD2 dans les boîtes composites en fonction du rayon de la sphère jusqu'à laquelle les atomes des boîtes SQS ont été remplacés par ceux des boîtes plans 1 (a), plans 2 (b), demixée 1/2 (c) et demixée 1/8 (d) pour construire les boîtes composites.

## B.1.3 Lacune d'oxygène

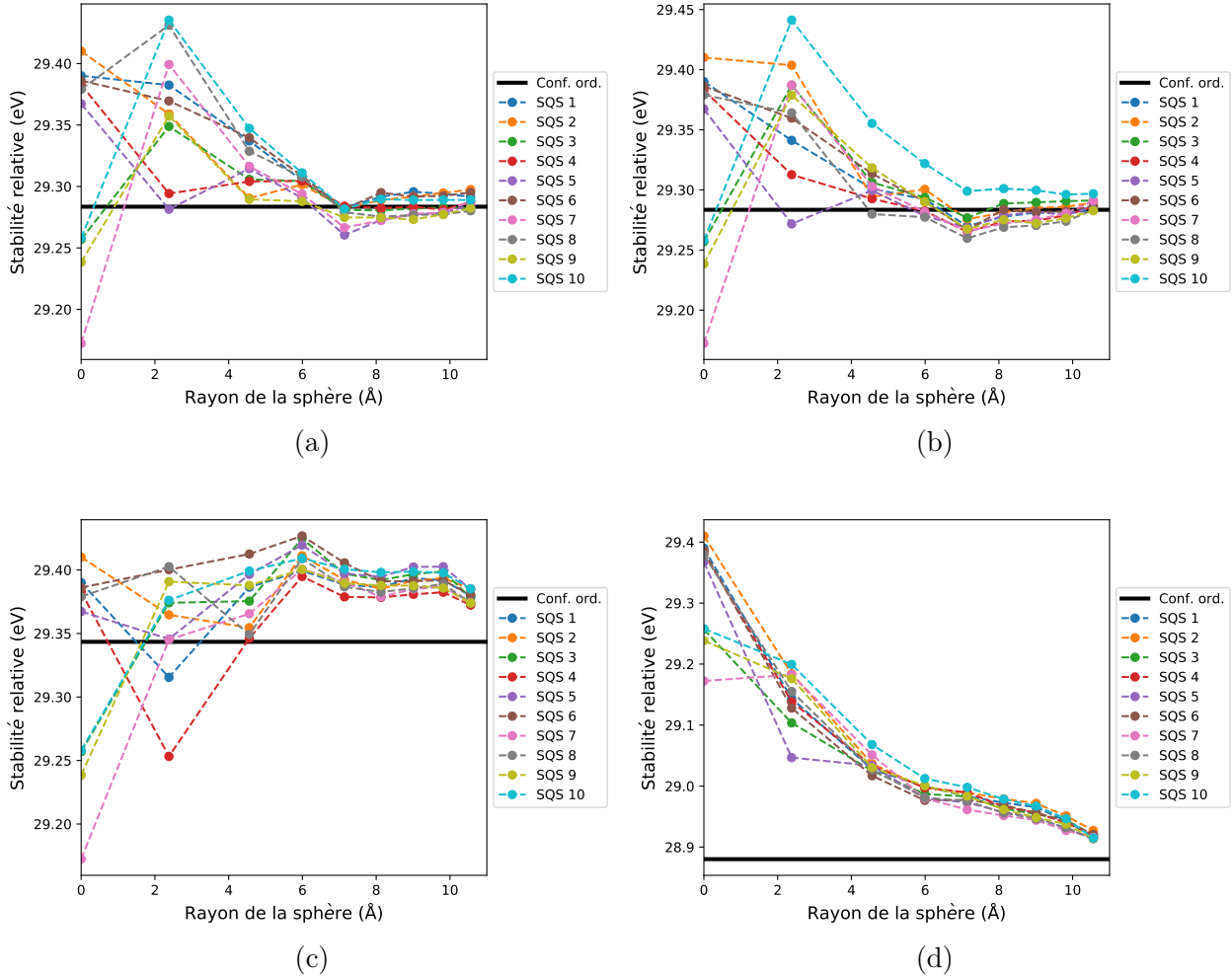


FIGURE B.3 – Énergie de formation de la lacune d'oxygène dans les boîtes composites en fonction du rayon de la sphère jusqu'à laquelle les atomes des boîtes SQS ont été remplacés par ceux des boîtes plans 1 (a), plans 2 (b), démixée 1/2 (c) et démixée 1/8 (d) ont été remplacés par ceux des boîtes SQS (une couleur par SQS) pour construire les boîtes composites.



## B.2 Résultats dans le cas « Génération SQS dans ordonnées »

### B.2.1 BSD1

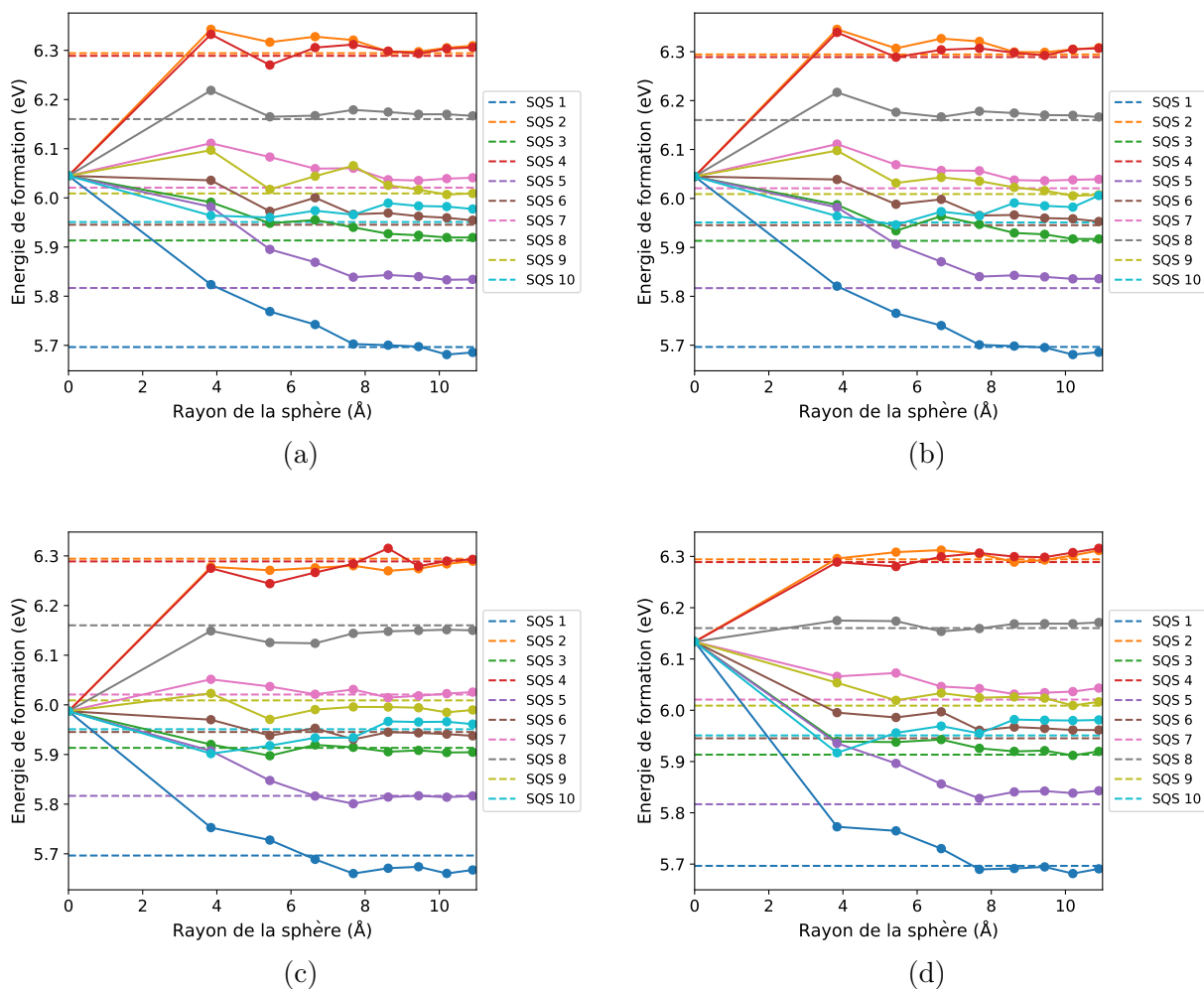


FIGURE B.4 – Energie de formation du BSD1 dans les boîtes composites en fonction du rayon de la sphère jusqu'à laquelle les atomes des boîtes plans 1 (a), plans 2 (b), démixée 1/2 (c) et démixée 1/8 (d) ont été remplacés par ceux des SQS (une couleur par SQS) pour construire les boîtes composites.

## B.2.2 BSD2

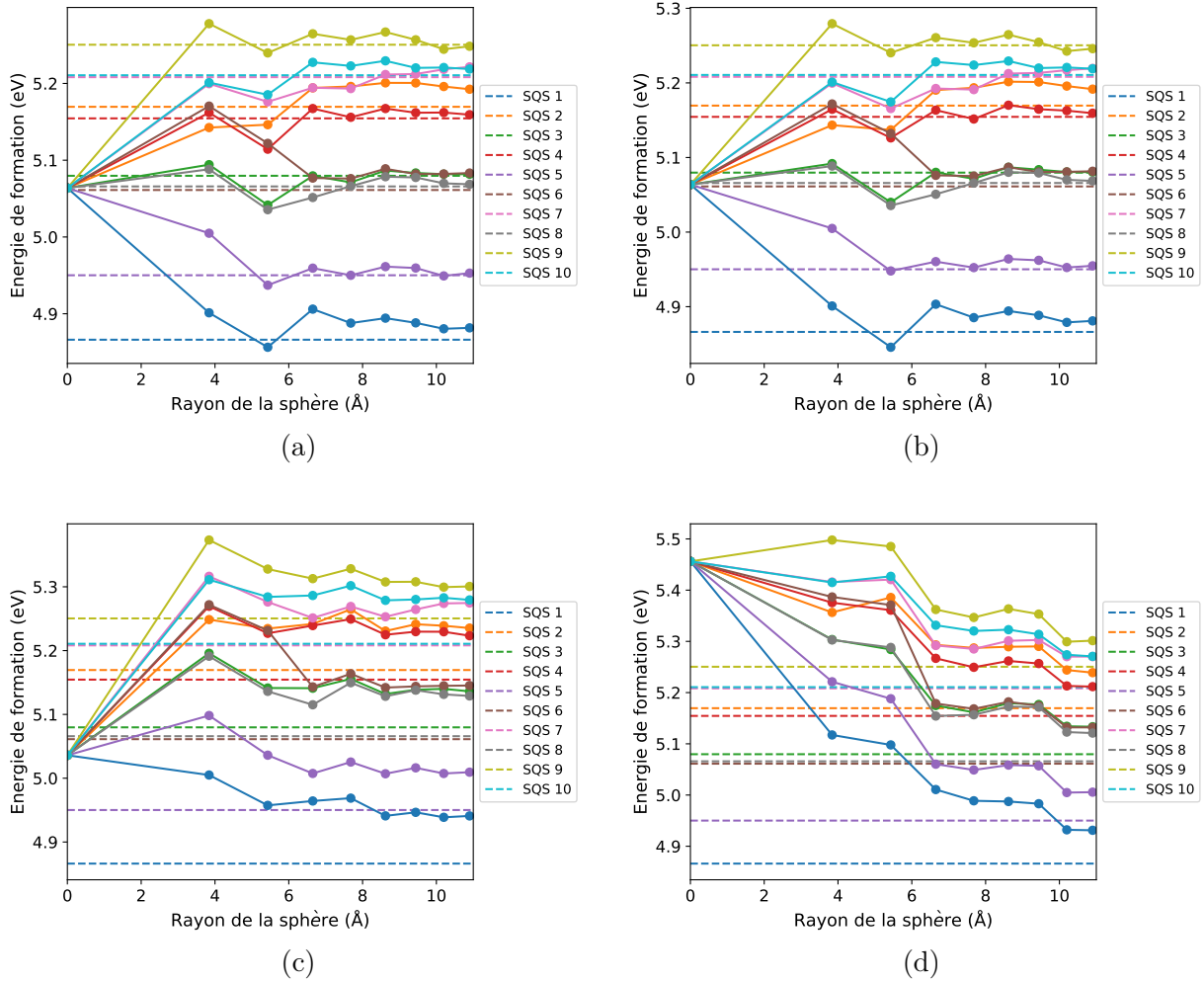


FIGURE B.5 – Energie de formation du BSD2 dans les boîtes composites en fonction du rayon de la sphère jusqu'à laquelle les atomes des boîtes plans 1 (a), plans 2 (b), démixée 1/2 (c) et démixée 1/8 (d) ont été remplacés par ceux des SQS (une couleur par SQS) pour construire les boîtes composites.

## B.2.3 Lacune d'oxygène

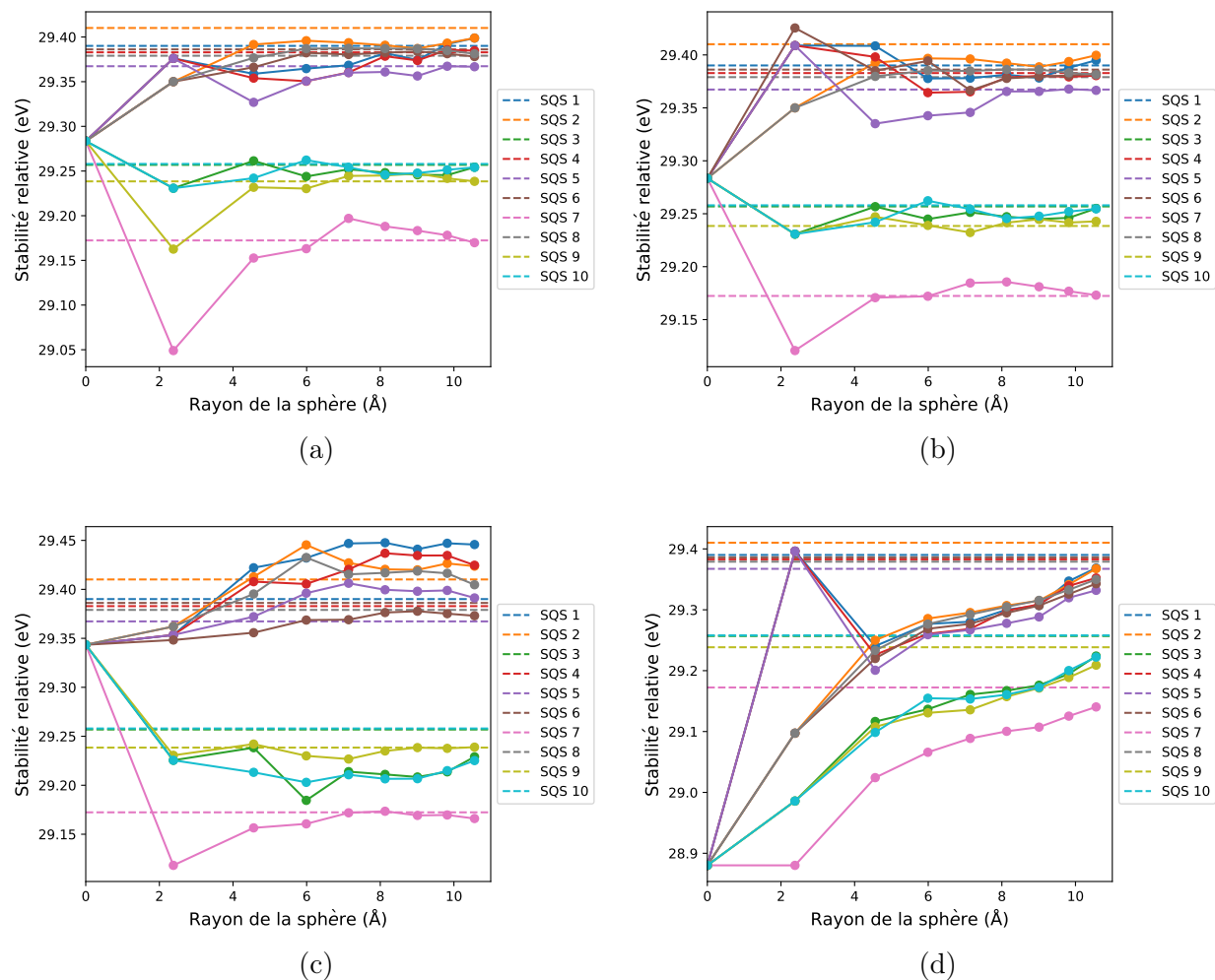


FIGURE B.6 – Energie de formation de la lacune d'oxygène dans les boîtes composites en fonction du rayon de la sphère jusqu'à laquelle les atomes des boîtes plans 1 (a) plans 2 (b), démixée 1/2 (c) et démixée 1/8 (d) ont été remplacés par ceux des SQS (une couleur par SQS) pour construire les boîtes composites.



# Annexe C

## Etude systématique des énergie de formation des défauts de Schottky

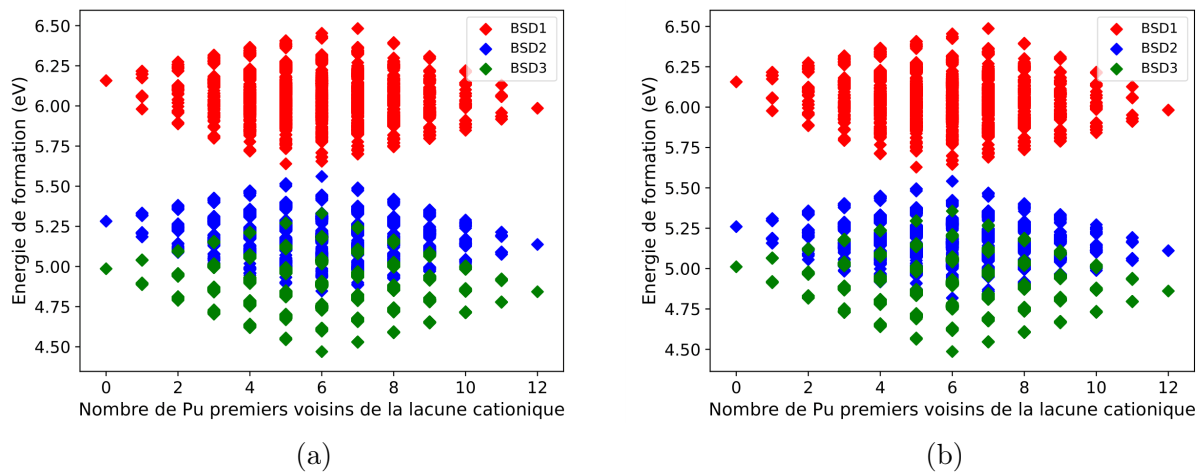


FIGURE C.1 – Energie de formation des BSD1 (rouge), BSD2 (bleu) et BSD3 (vert) en fonction des différentes configurations de premiers voisins possibles insérées dans une boîte de MOX avec (a) 50 % et (b) 75 % Pu autour d'un BSD.



## Résumé

En réacteur, le combustible MOX  $(U,Pu)O_2$  est soumis à des conditions extrêmes qui créent des défauts ponctuels et qui modifient ses propriétés, ayant pour conséquence d'altérer ses performances. Une détermination précise des propriétés thermodynamiques et des défauts dans le MOX est donc nécessaire pour prédire son comportement en réacteur. A l'échelle des atomes, les cations U et Pu sont distribués de manière aléatoire sur un même sous-réseau de la structure cristalline du MOX. Dans cette étude, nous avons étudié l'effet de ce désordre chimique sur les propriétés thermodynamiques et des défauts ponctuels de  $(U,Pu)O_2$  en utilisant une approche numérique couplant les calculs de structure électronique et les potentiels interatomiques empiriques. Les résultats obtenus en potentiels empiriques montrent que la capacité calorifique  $C_p$  de  $(U,Pu)O_2$  en phase solide présente un pic associé à une transition de phase dite de Bredig. Cette transition a été confirmée dans le cas de  $UO_2$  et  $PuO_2$  à l'aide des méthodes de structure électronique. Une loi analytique du  $C_p$  de  $(U,Pu)O_2$  a été ajustée sur les données des potentiels empiriques et mise en œuvre dans le code de performance GERMINAL. Par ailleurs, nous avons déterminé, à l'aide des potentiels empiriques, la distance autour des défauts de Schottky (BSD) jusqu'à laquelle les configurations cationiques de U et Pu affectent l'énergie de formation des BSD ainsi que l'effet du désordre chimique sur cette propriété. Cette étude a été confirmée par des calculs de structure électronique et ouvre la voie à des études complémentaires des propriétés des défauts et de transport atomique dans  $(U,Pu)O_2$ .

## Abstract

$(U,Pu)O_2$  MOX fuel is subjected in pile to extreme conditions that create point defects and that influence its properties, resulting in the alteration of its performance. Therefore, an accurate determination of thermodynamic and defects properties of  $(U,Pu)O_2$  is required to predict its behaviour during its life in reactor. At the atomic scale, U and Pu cations are distributed randomly on a single common sublattice of the fluorite structure. In this study, we have investigated the effect of this cationic chemical disorder on thermodynamic and point defect properties of  $(U,Pu)O_2$  using an approach coupling electronic structure and empirical potential calculations. Concerning thermodynamic properties, the results of empirical potential calculations show that the heat capacity of  $(U,Pu)O_2$  exhibits a peak below the melting temperature associated with the Bredig phase transition. This transition was confirmed in the case of  $UO_2$  and  $PuO_2$  using electronic structure calculations. An analytical law for  $(U,Pu)O_2$  heat capacity was fitted on the empirical potentials data and implemented in the GERMINAL performance code. This new law only has a significant effect on transient power simulations involving large and rapid temperature variations. Concerning point defect properties, we have determined using empirical potentials the distance around Schottky defects (BSD) up to which the cationic configurations affect the BSD formation energy and the energy interval induced by the chemical disorder. This energy interval was confirmed using electronic structure calculations. This study opens the path to further studies of defect and transport properties in  $(U,Pu)O_2$ .