Aix*Marseille université
Socialement engagée

NNT : 2024AIXM0464

THÈSE DE DOCTORAT

Soutenue à Aix-Marseille Université
le 10 décembre 2024 par

Baptiste LABONNE

Modélisation à l'échelle atomique d'oxydes d'actinides contenant de l'américium pour l'amélioration de leur diagramme de phase

Discipline
Physique et Sciences de la Matière

Spécialité
Matière Condensée et Nanosciences

École doctorale
ED 352 : Physique et Sciences de la Matière

Laboratoire
CEA Cadarache, DES, IRESNE, DEC, SESC
Laboratoire de Modélisation Multiéchelle des Combustibles (LM2C)

Composition du jury

Michael RUSHTON Professeur Université de Bangor	Rapporteur
Laurent PIZZAGALLI Directeur de Recherche CNRS	Rapporteur
Anna SMITH Professeure associée TU Delft	Examinatrice
Fabien BRUNEVAL Directeur de recherche CEA	Président du jury
Marjorie BERTOLUS Directrice de Recherche CEA	Directrice de thèse
Christine GUÉNEAU Directrice de Recherche CEA	Co-Directrice de thèse

cea

Affidavit

Je soussigné, Baptiste Labonne, déclare par la présente que le travail présenté dans ce manuscrit est mon propre travail, réalisé sous la direction scientifique de Marjorie Bertolus et de Christine Guéneau, 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 examinateur.

Fait à Saint-Paul-lez-Durance le 14 Octobre 2024,



Cette œuvre est mise à disposition selon les termes de la Licence Creative Commons Attribution - Pas d'Utilisation Commerciale - Pas de Modification 4.0 International.

Liste des publications et participations aux conférences

Liste des publications :

1. B. Labonne, S. Orlat, M. Bertolus, “Development of an interatomic potential for mixed uranium-americium oxides and application to the determination of the structural and thermodynamic properties of (U,Am)O_2 with americium contents below 50%”, Journal of Nuclear Materials 579, 154390, 2023, DOI : https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2023.154390
2. M. Rochedy, A. Smith, M. Bertolus, B. Labonne, C. Guéneau, O. Beneš, "D4.3 Measurements and atomic scale calculations in U-Pu-Am-Np- O systems", PATRICIA Deliverable, 2023, Liste des livrables PATRICIA
3. M. Rochedy, A. Smith, M. Bertolus, B. Labonne, C. Guéneau, O. Beneš, "D4.4 Final report on thermodynamic models of U-Pu-Am-Np-O systems", PATRICIA Deliverable, 2024, Liste des livrables PATRICIA
4. B. Labonne, C. Guéneau, M. Bertolus, “Systematic study of the structural, energetic and elastic properties of $U_{1-y}Am_yO_{2-x}$ compounds using empirical interatomic potentials”, soumis à Physical Chemistry Chemical Physics

Participations aux conférences :

1. 51èmes Journées des actinides, Santa Margherita Ligure, Avril 2022, B. Labonne, S. Orlat, M. Bertolus, "Interatomic potential investigation of thermodynamic properties of americium-bearing mixed oxides ", présentation orale, Site, Programme
2. FISA/EURADWASTE, Lyon, Mai 2022, B. Labonne, M. Bertolus, "Interatomic potential investigation of thermodynamic properties of uranium-americium mixed oxides", poster, Site, Programme
3. Plutonium Futures, Avignon, Septembre 2022, B. Labonne, J. Bouchet, M. Bertolus, "Atomic-scale modelling investigation of structural and thermodynamic properties of americium-bearing oxides", présentation orale, Site, Book of abstracts
4. TRM PATRICIA, Aix-en-Provence, Avril 2023, B. Labonne, M. Bertolus, "Atomic scale calculations on (U,Am)O_{2-x} : impact of the O/M ratio", présentation orale

5. GdR Scinee-NEEDS, Aussois, Juin 2023, B. Labonne, M. Bertolus, "Modélisation à l'échelle atomique d'oxydes contenant de l'américium", présentation orale, Site, Programme
6. Uranium Science, Manchester, Juillet 2023, B. Labonne, M. Bertolus, "Thermodynamics of non-stoichiometric Americium-bearing oxides : Atomic scale investigation", poster, Site
7. Materials in Nuclear Energy Systems (MiNES), New Orleans, Décembre 2023, B. Labonne, C. Guéneau, M. Bertolus, "Atomic scale investigation of the effect of americium on the properties of nuclear fuel", présentation orale, Site, Abstract
8. 53èmes Journées des actinides, Lille, Avril 2024, B. Labonne, C. Guéneau, M. Bertolus, "Atomic scale modelling results on the structural and thermal properties of stoichiometric and hypostoichiometric Am-bearing oxides", présentation orale, Site, Book of abstracts
9. 11th International Conference on Multiscale Materials Modeling, Prague, Septembre 2024, B. Labonne, C. Guéneau, M. Bertolus, "Atomic scale investigation of the structural, thermodynamic and elastic properties of hypostoichiometric Am-bearing oxides", présentation orale, Site, Programme

Résumé

L'utilisation de réacteurs électronucléaires entraîne la production d'éléments hautement radioactifs qui doivent être gérés sur le temps long. Parmi eux, l'américium (Am) est l'actinide mineur dont la radiotoxicité et la puissance thermique sont les plus importantes à long terme. L'une des possibilités envisagées pour réduire la quantité d'américium à stocker est la séparation et transmutation de cet élément. Pour pouvoir être mise en place, les propriétés des oxydes contenant de l'américium doivent être connues avec précision. La modélisation à l'échelle atomique permet de complémenter les expériences pour l'étude des propriétés d'intérêt.

Les matériaux étudiés par modélisation à l'échelle atomique dans cette thèse sont les phases fluorine des oxydes (U,Am)O_{2-x} et (Pu,Am)O_{2-x} ainsi que les composés AmO_{2-x} en phase cubique. Les propriétés recherchées sont structurales (paramètre de maille, expansion thermique et densité), énergétiques (incrément d'enthalpie, capacité calorifique, enthalpie de mélange) et élastiques. Nous déterminons également la température et l'enthalpie de fusion ainsi que quelques propriétés de la phase liquide, notamment la densité.

Les deux grandes classes de description des interactions interatomiques, calculs de structure électronique et potentiels interatomiques paramétrés, ont été utilisées dans ce travail. D'une part, nous avons adapté la stratégie de convergence des calculs de structure électronique afin d'effectuer des simulations à très haute température d'oxydes contenant de l'américium et d'autre part nous avons développé un jeu de paramètres pour un potentiel interatomique permettant l'étude systématique des propriétés d'intérêt de ces composés.

L'étude conjointe en potentiel interatomique de ces trois systèmes nous a permis d'améliorer les connaissances sur ces composés, en particulier à haute température et pour les fortes teneurs en Am. Les résultats montrent l'existence d'un pic dans la capacité thermique et le coefficient général d'expansion thermique dû à la transition superionique dite de Bredig, dont l'amplitude et la température dépendent de la composition. Elle a d'autre part permis de déterminer l'influence de la présence de différents états d'oxydation des espèces chimiques sur les propriétés étudiées. Les calculs de structure électronique en température permettent quant à eux d'étudier des phénomènes non observables en potentiel interatomique tels que la réduction en température de AmO_2 en AmO_{2-x}, démontrant l'efficacité de l'approche couplant potentiels interatomiques paramétrés et calculs de structure électronique.

Les résultats seront mis à disposition des bases de données telles que la TAF-ID et pourront être utilisés pour la détermination des diagrammes de phase par méthode CALPHAD ainsi que pour les simulations aux échelles supérieures et notamment dans les codes de performance du combustible.

Abstract

The use of nuclear power results in the production of highly radioactive elements that need to be managed over long terms. Among these, americium (Am) is the minor actinide with the greatest long-term radiotoxicity and thermal power. One way of reducing the amount of americium to be stored is to separate and transmute this element. To enable this, the properties of americium-bearing oxides need to be known precisely. Atomic-scale modelling can complement experiments to study the properties of interest.

The materials studied by atomic-scale modelling in this thesis are the fluorite phases of the (U,Am)O_{2-x} and (Pu,Am)O_{2-x} oxides as well as the cubic phases of AmO_{2-x} compounds. The properties investigated are structural (lattice parameter, thermal expansion and density), energetic (enthalpy increment, heat capacity, enthalpy of mixing) and elastic. We also determine the melting temperature and enthalpy of fusion, as well as some properties of the liquid phase, in particular their density.

The two main classes of description of interatomic interactions, electronic structure calculations and parameterised interatomic potentials, were used in this work. On the one hand, we have adapted the convergence strategy of the electronic structure calculations in order to carry out very high temperature simulations of americium-bearing oxides and, on the other hand, we have developed a set of parameters for an interatomic potential enabling the systematic study of the properties of interest of these compounds.

The joint interatomic potential study of these three systems has enabled us to improve the knowledge of these compounds, in particular at high temperatures and for high Am contents. The results show the existence of a peak in the heat capacity and the general thermal expansion coefficient due to the so-called Bredig superionic transition, the amplitude and temperature of which depend on the composition. It has also made it possible to determine the influence of the presence of various oxidation states of the atomic species on the studied properties. Finite temperature electronic structure calculations have made it possible to study phenomena that cannot be observed using interatomic potentials, such as the reduction of AmO_2 to AmO_{2-x} at medium temperatures, demonstrating the effectiveness of the approach combining parameterised interatomic potentials and electronic structure calculations.

The results will be made available to databases such as the TAF-ID and can be used to determine phase diagrams using the CALPHAD method, as well as for simulations at higher scales, in particular in fuel performance codes.

Remerciements

À l'issue de ce travail de recherche, il me tient à cœur d'exprimer ma profonde gratitude à toutes les personnes ayant, de près ou de loin, contribué à son aboutissement. En premier lieu, je tiens à remercier mes deux directrices de thèse :

Marjorie, tu m'as dit m'avoir fait intégrer le laboratoire face à des candidats sur le papier plus intéressant parce que tu me jugeais plus convaincant, je t'en suis profondément reconnaissant et j'espère ne pas t'avoir fait regretter ton choix. Tu as dirigé mon stage de fin d'études et mon travail de Doctorat en étant directe, explicite et précise sur ce qui était bon ou mauvais et c'est ce qui m'a permis de progresser si rapidement, tant sur la recherche en elle-même que sur la façon de l'écrire et de la présenter oralement. Il faut aussi noter que tu m'as laissé une grande liberté dans la manière de faire les choses, y compris lorsque tu aurais préféré t'y prendre différemment, ce qui est la preuve d'une grande confiance. Pour tout ceci, je te remercie sincèrement.

Christine, malgré la distance tu t'es montrée extrêmement présente et réactive à mes nombreuses questions. Tu as toujours pris le temps de me répondre en détail et avec bienveillance. En particulier, tu as été extrêmement claire non seulement sur ce qui était nécessaire à la modélisation CALPHAD, ce que l'on pouvait en attendre mais aussi quelles étaient ses limites, ce qui m'a permis de progresser très rapidement. Je pense avoir rarement appris aussi vite sur un sujet donné que durant la semaine passée avec toi au LM2T à Saclay. Tu t'es également montrée très intéressée par la modélisation à l'échelle atomique et cela a été un moteur important de l'avancement de ma thèse. J'ajoute enfin que tu as toujours été explicitement encourageante envers ma recherche. Je te dois beaucoup et tiens à t'exprimer toute ma gratitude.

Je remercie profondément les membres du jury ayant évalué mon travail de Doctorat – Michael Rushton, Laurent Pizzagalli, Anna Smith et Fabien Bruneval – pour le temps qu'ils ont accordé à mon travail, leurs remarques constructives mais également leur magnanimité et leurs encouragements.

Je suis très reconnaissant envers le SESC – incarné par Mireille Bauer et Romain Eschbach – et le LM2C de m'avoir renouvelé leur confiance à l'issue de mon stage de fin d'études puis accompagné tout au long de ma thèse avec l'appui indéfectible de Régine Bousquet, Patricia Lecluyse et Lana Lekhal-Bouhezza. Je tiens également à témoigner ma gratitude au projet européen H2020 PATRICIA pour avoir financé ce sujet de recherche.

Je dois un immense merci aux chercheurs et chercheuses du LM2C – Johann Bouchet, Julien Tranchida, Mariya Romanova, Morgane Rochedy, Jacques Léchelle, Luca Messina et Bruno Michel – avec qui j'ai pu longuement discuter et dont les expertises diverses m'ont permis de prendre du recul sur mon travail et son intégration dans un contexte de modélisation multiéchelle. J'ajoute à cette liste Michel Freyss, désormais chef du LMCP, qui a largement contribué à mon apprentissage de la DFT. Je termine cette section en soulignant ma profonde reconnaissance envers Emeric Bourasseau qui a accompagné mon travail de stage puis de thèse à la fois en tant que chercheur et chef de laboratoire et dont les conseils avisés et la bienveillance ont été d'une grande aide au cours de mes presque quatre années passées au LM2C.

Je remercie chaleureusement les nombreux étudiants du laboratoire et du service, à commencer par $\frac{\textit{Mathieu Gascoin}}{\textit{Eliott Dubois}}$ que je ne peux me résoudre à écrire dans un ordre ou dans l'autre et avec qui j'ai passé le plus clair de mon temps à discuter sérieusement ou non (la proportion restera secrète). Je garde ensuite une profonde reconnaissance pour Giulia Porto et Maciej Karcz avec qui j'ai également beaucoup échangé (et voyagé) pendant ces trois années ; Jeanne Charollais, Nicolas Guéritat et Charlélie Chil qui m'ont supporté et maintenu presque sein mentalement pendant la rédaction du manuscrit en me tenant compagnie durant de ~~probablement trop~~ nombreuses pauses café ; Chiara Notarangelo qui a été un exemple de force mentale et de capacité d'adaptation et a passé un certain temps à m'enseigner (malheureusement en vain) CP2K ainsi qu'à gérer l'ASTHEC qui m'aura permis de rencontrer de belles personnes ; Delphine Esmiol, Baptiste Bernard et Timothée Devictor avec qui j'ai eu un certain nombre d'occasions de rire en buvant autre chose que du café ; et de nombreux autres avec qui j'ai passé légèrement moins de temps mais d'une qualité égale : Jules Suchorski, Edoardo Brando, Matteo Vergani, Matteo Canducci, Timothée Pouille, Cyprien Fraysse, Étienne Delobre, Jean-Paul Rudasingwa et Rémy Leroy pour ne citer qu'eux.

Je tiens également à mentionner Didier Bathellier qui m'a appris à utiliser LAMMPS à mes débuts dans le domaine de la modélisation à l'échelle atomique et Zoé Lambert que j'ai eu le plaisir d'encadrer pendant son stage. Je termine ici par souhaiter le meilleur à Unai Aizpurua-Tome dont le sujet de recherche s'inscrit dans la continuité de ce travail.

Je suis infiniment reconnaissant envers mes amis, éparpillés un peu partout en France, avec qui j'ai néanmoins pu fréquemment me réunir en ligne que ce soit pour ~~perdre~~ jouer ou simplement discuter mais toujours passer de bons moments.

Enfin, je ne saurais assez remercier ma famille à commencer par mes parents qui m'ont toujours encouragé à poursuivre des études supérieures et les ont financées sans pour autant jamais influencer mes choix. Toute ma gratitude va également à ma sœur et à mon frère qui m'ont accompagné tout au long de mon parcours et ont montré un réel intérêt pour ma recherche. En dernier lieu, je remercie ma nièce et mon neveu d'exister.

Me connaissant, j'aurais très certainement oublié quelqu'un dans cette liste. Me connaissant, vous comprendrez qu'il ne s'agit pas d'ingratitude mais d'une démonstration involontaire de ma capacité inégalée à oublier l'essentiel au pire moment.

Table des matières

Table des figures **15**

Liste des tableaux **21**

Introduction générale **23**

I Méthodes de modélisation à l'échelle atomique **33**

1. Modélisation à l'échelle atomique des matériaux 33
   1.1. Généralités sur la modélisation à l'échelle atomique 33
   1.2. Spécificités des systèmes quasi-infinis 35
2. Traitement des interactions interatomiques 37
   2.1. Théorie de la Fonctionnelle de la densité (DFT) 37
      2.1.1. Théorèmes de Hohenberg-Kohn et ansatz de Kohn-Sham 37
      2.1.2. Approximations utilisées : fonctionnelles (E_{xc}, vdW et DFT+U) 38
      2.1.3. Gestion des états métastables 40
      2.1.4. Traitement du magnétisme et couplage spin-orbite 41
   2.2. Potentiels interatomiques paramétrés 41
      2.2.1. Généralités sur les potentiels interatomiques paramétrés 41
      2.2.2. Ion rigide, charge variable et modèles polarisables 42
      2.2.3. Potentiels de paire 42
      2.2.4. Potentiels à N-corps 45
      2.2.5. Potentiels numériques 45
      2.2.6. Optimisation des paramètres 46
      2.2.7. Formalismes utilisés pour l'étude des oxydes d'actinides 47
      2.2.8. Formalisme Cooper-Rushton-Grimes (CRG) 48
3. Exploration de la Surface d'Énergie Potentielle (SEP) 49
   3.1. Dimensions et points remarquables de la SEP 49
   3.2. Exploration locale 50
   3.3. Exploration globale 51
      3.3.1. Méthodes Monte Carlo 51
      3.3.2. Simulation de la Dynamique Moléculaire (DM) 51
         1) Principe général 51

2) Spécificités de la Dynamique Moléculaire *ab initio* 52
4. Calcul des propriétés 53
4.1. Logiciels utilisés 53
4.2. Contrôle des conditions thermodynamiques 53
4.2.1. Ensembles thermodynamiques 53
4.2.2. Thermostats et barostats 54
4.3. Détermination des propriétés en fonction de la température : méthode "*Heat Until it Melts* 56
4.4. Méthodes spécifiques pour l'estimation de la température de fusion : "*Z-Method*" et "*Moving Interface*" 59
4.5. Détermination des propriétés élastiques 62
4.6. Analyses et visualisation 63
4.7. Estimation de l'incertitude statistique 64
5. Conclusion du chapitre I 64

II Revue des données disponibles pour les systèmes Am-O, U-Am-O et Pu-Am-O **65**

1. Système Am-O 66
1.1. Diagramme de phase 66
1.2. États d'oxydation de l'américium 67
1.3. Propriétés structurales 67
1.4. Propriétés énergétiques 69
1.5. Propriétés élastiques 70
1.6. Propriétés électroniques 71
1.7. Propriétés magnétiques 73
1.8. Température de fusion 73
2. Système U-Am-O 74
2.1. Diagramme de phase 74
2.2. États d'oxydation des cations 75
2.3. Propriétés structurales 76
2.4. Propriétés énergétiques 78
2.5. Propriétés élastiques 81
2.6. Propriétés électroniques et magnétiques 83
2.7. Température de fusion 84
3. Système Pu-Am-O 85
3.1. Diagramme de phase 85
3.2. États d'oxydation des cations 86
3.3. Propriétés structurales 87
3.4. Propriétés énergétiques 88

3.5. Propriétés élastiques . . . 89
3.6. Propriétés électroniques et magnétiques . . . 90
3.7. Température de fusion . . . 91
4. Conclusion du chapitre II . . . 91

III Optimisation des paramètres d'interaction du potentiel interatomique **93**
1. Nécessité d'optimiser des termes d'interaction . . . 93
2. Préparation des supercellules . . . 96
2.1. *Special Quasirandom Structure* (SQS) . . . 96
2.2. Aléatoire contrôlé . . . 96
2.2.1. États d'oxydation des cations . . . 96
2.2.2. Lacunes d'oxygène . . . 98
2.2.3. Procédure de contrôle des supercellules . . . 98
3. Procédure d'optimisation des termes du potentiel . . . 99
3.1. Optimisation de termes pour Am^{3+} et U^{5+} . . . 99
3.2. Réoptimisation des termes à N-corps Am^{4+} et de paire Am^{4+}/O^{2-} 101
4. Jeu de paramètres final . . . 103
5. Conclusion du chapitre III . . . 105

IV Paramètres de calcul et validation du potentiel interatomique **107**
1. Détail des paramètres de calcul . . . 107
1.1. Calculs de DFT+U . . . 107
1.1.1. Calculs à 0 K . . . 107
1.1.2. Calculs de dynamique moléculaire *ab initio* . . . 109
1.2. Calculs en potentiels interatomiques empiriques . . . 110
1.2.1. Méthode *Heat Until it Melts* . . . 110
1.2.2. Calcul des propriétés élastiques . . . 110
1.2.3. Méthode de la *Moving Interface* . . . 111
2. Validation de la paramétrisation du potentiel . . . 112
2.1. Validation sur le système Am-O . . . 112
2.1.1. Validation sur AmO_2 . . . 112
2.1.2. Validation sur AmO_{2-x} . . . 114
2.1.3. Validation sur Am_2O_3 . . . 115
1) Phase cubique C-Am_2O_3 . . . 115
2) Phase hexagonale A-Am_2O_3 . . . 116
2.2. Validation sur le système U-Am-O . . . 117
2.2.1. Propriétés structurales à 300 K . . . 117
1) Paramètre de maille . . . 117
2) Fonctions de distribution radiale $g(r)$ . . . 118
3) Distances interatomiques . . . 119

2.2.2. Expansion thermique . . . 120
2.2.3. Incrément d'enthalpie . . . 121
2.2.4. Enthalpie de mélange à 0 K . . . 122
2.2.5. Température de fusion . . . 123
2.3. Validation sur le système Pu-Am-O . . . 124
2.3.1. Paramètre de maille à 300 K . . . 124
2.3.2. Expansion thermique . . . 125
2.3.3. Enthalpie de mélange . . . 126
2.3.4. Température de fusion . . . 127
3. Conclusion du chapitre IV . . . 128

V Étude systématique de la phase fluorine du système U-Am-O 129
1. Propriétés directes . . . 130
1.1. Propriétés structurales . . . 130
1.2. Propriétés énergétiques . . . 132
2. Propriétés dérivées . . . 134
3. Estimation de la température de fusion . . . 138
4. Propriétés élastiques . . . 139
5. Conclusion du chapitre V . . . 143

VI Étude systématique de la phase fluorine du système Pu-Am-O 145
1. Propriétés directes . . . 145
1.1. Propriétés structurales . . . 145
1.2. Propriétés énergétiques . . . 148
2. Propriétés dérivées . . . 148
3. Estimation de la température de fusion . . . 151
4. Propriétés élastiques . . . 153
5. Conclusion du chapitre VI . . . 156

VIIÉtude systématique des phases cubiques du système Am-O 159
1. Étude en potentiel interatomique . . . 159
1.1. Propriétés directes . . . 159
1.1.1. Propriétés structurales . . . 159
1.1.2. Propriétés énergétiques . . . 161
1.2. Propriétés dérivées . . . 162
1.3. Estimation de la température de fusion . . . 165
1.4. Propriétés élastiques . . . 166
2. Calculs de structure électronique en température (DMAI) . . . 169
2.1. Propriétés structurales . . . 169
2.2. Propriétés énergétiques . . . 170

2.3. Réduction de AmO_2 en température et fusion 172
3. Conclusion du chapitre VII 176

Conclusion générale et perspectives **177**

Annexe A :
Matrices d'occupation électronique **185**

Références **189**

Table des figures

1 *Schéma des chemins de formation de l'américium et du curium, extrait de [7]* 24

2 *Radiotoxicité des déchets à vie longue en fonction du temps dans plusieurs scénarios de gestion, extrait de [6]* 25

3 *Puissance thermique résiduelle des colis HA produits par le traitement de combustibles UOX (85 %) + MOX (15 %) (temps de refroidissement UOX : 5 ans – MOX : 30 ans), extrait de [7]* 27

4 *Principe de la modélisation multiéchelle utilisée dans le cadre de l'étude du combustible nucléaire, extrait de [12]* 28

I.1 *Méthodes de traitement des interactions (gauche) et d'exploration (droite) utilisées pour la simulation à l'échelle atomique* 35

I.2 *Schéma en 2D de la propagation des interactions à courte portée à travers les PBC : l'atome bleu subit l'influence limitée à un rayon r_{cut} des atomes verts uniquement* 36

I.3 *Schéma de fonctionnement des logiciels PPROFIT et DAKOTA pour l'optimisation de paramètres de potentiels interatomiques, reproduit de [89]* 47

I.4 *Représentation schématique d'une surface d'énergie potentielle dans un espace en deux dimensions* 50

I.5 *Schéma de principe de la méthode HUM* 57

I.6 *Schéma de courbe isochore obtenue par la Z-Method* 60

I.7 *Visualisation d'une supercellule avec les deux phases au début de la simulation* 60

I.8 *Schéma de principe de la méthode MI* 61

I.9 *Entropie par tranche selon l'axe de longueur du barreau pour trois états finaux* 61

II.1 *Structure fluorine avec les cations représentés en vert et les anions représentés en rouge* 65

II.2 *(a) Diagramme de phase du système Am-O calculé par méthode CALPHAD (b) agrandissement de la région $1,50 < O/Am < 2,00$ extrait de [160]* . . . 66

II.3 *Expansion thermique de AmO_{2-x} mesurée par Minato [165] et Epifano [160], et de AmO_2 calculée en DFT+U par Talla-Noutack [27]. Figure extraite de [27], auquel fait référence "This work"* 68

II.4 *Incrément d'enthalpie de AmO_2 mesuré [177], calculé par méthode CALPHAD [155] et calculé par dynamique moléculaire ab initio [27]. Extrait de [27] auquel fait référence "This work"* 70

II.5 *Gauche : Diagramme de phase du système U-Am-O à 300 K calculé par méthode CALPHAD. Droite : agrandissement autour du domaine dioxyde. Extrait de [155]* 74

II.6 *Concentration cationique des différents états d'oxydation dans les composés (U,Am)O_2 en fonction de la teneur en américium. Reproduit de [135]* 76

II.7 *Paramètre de maille des oxydes (U,Am)O_2 dans les conditions standard en fonction de la teneur en américium* 77

II.8 *Contribution d'excès à l'incrément d'enthalpie pour les oxydes (U,Am)O_2. Extrait de [200]* 79

II.9 *Enthalpie de mélange des oxydes (U,Am)O_2 calculée à l'échelle atomique en potentiel empirique [243], en DFT+U [135] et par méthode CALPHAD [206]* 81

II.10 *Valeurs mesurées [234, 248] et calculées en potentiel empirique [249] de C_{11}, C_{12}, C_{44} et du ratio de Zener pour UO_2. Extrait de [249]* 82

II.11 *(a) Température de fusion des oxydes $U_{1-y}Am_yO_{2-x}$ mesurées par Prieur [266] (carrés vides) et Epifano [201] (triangles et carrés pleins) (b) Rapport O/M des oxydes $U_{1-y}Am_yO_{2-x}$ mesurés par Epifano avant et après mesure de leur température de fusion. Extraites de [201]* 84

II.12 *Gauche : Diagramme de phase du système Pu-Am-O à 1273 K calculé par méthode CALPHAD. Droite : agrandissement autour du domaine 1,50 < O/M < 2,1. Extrait de [270]* 85

II.13 *Fraction des sites de chaque sous-réseau occupée par chaque état d'oxydation en fonction du rapport O/M calculée pour une isoplèthe $Pu_{0.8}Am_{0.2}O_{2-x}$ par méthode CALPHAD (lignes) et mesurée par XANES (points). Extrait de [270]* 86

II.14 *Paramètre de maille des oxydes (Pu,Am)O_2 dans les conditions standard en fonction de la teneur en américium* 87

II.15 *Gauche : évolution avec la température du paramètre de maille des oxydes (Pu,Am)O_{2-x} pour plusieurs teneurs en américium. Droite : évolution avec la température du rapport O/M des oxydes (Pu,Am)O_{2-x} estimée pour plusieurs teneurs en américium. Extrait de [279]* 88

III.1 *Ratios $T_m/\Delta_f H°$ et $T_m/\Delta_f G°$ calculés pour les dioxydes d'actinides à partir des données de [167, 303]* 94

IV.1 *Distribution de teneurs locales dans un MOX avec 50 % Pu, obtenue par échantillonnage Monte Carlo de 100 supercellules désordonnées de taille croissante, en fixant la taille de l'environnement local à 18 atomes (incluant les premiers et les deuxièmes voisins). La courbe labelisée "Éq. (15)" correspond à une solution idéale. Extraite de [312]* 108

IV.2 *Comparaison des propriétés obtenues par les deux jeux de paramètres et les données expérimentales et de calculs de structure électronique de la littérature pour le paramètre de maille [160, 173] (haut), l'incrément d'enthalpie [177] (milieu) et le module d'élasticité isostatique [44, 92, 179, 181] (bas) en fonction de la température* 113

IV.3 *Comparaison entre le paramètre de maille à 0 K calculé avec notre paramétrisation et en DFT+U ainsi que les données expérimentales disponibles à 300 K pour AmO_2 [173] et C-Am_2O_3 [162]* 114

IV.4 *Évolution des paramètres de maille (gauche) et de l'incrément d'enthalpie (droite) de C-Am_2O_3 en fonction de la température calculée avec notre paramétrisation* 115

IV.5 *Évolution des paramètres de maille (gauche) et de l'incrément d'enthalpie (droite) de A-Am_2O_3 en fonction de la température calculée avec notre paramétrisation* 116

IV.6 *Comparaison entre le paramètre de maille à température ambiante calculé avec notre paramétrisation du potentiel et les valeurs recommandées par D. Horlait et al. [308] et F. Lebreton et al. [212] ainsi que les calculs DFT+U de M.S. Talla-Noutack et al. [135]* 117

IV.7 *Fonctions de distribution radiale (RDF) $g(r)$ calculées en potentiel interatomique à 300 K pour $U_{0.85}Am_{0.15}O_2$: (a) RDF totale, (b) RDF cations-cations, (c) RDF cations-oxygène, (d) élargissement du premier pic cations-oxygène, (e) élargissement du premier pic cations-cations* 118

IV.8 *Comparaison entre le paramètre de maille en fonction de la température calculé avec notre paramétrisation et les mesures expérimentales [199] pour des teneurs en américium de 10 % à 70 %* 120

IV.9 *Comparaison entre l'incrément d'enthalpie en fonction de la température calculé en potentiel interatomique et les mesures expérimentales [200, 241] pour plusieurs teneurs en américium. Les incertitudes associées aux valeurs calculées sont trop faibles pour être visibles* 121

IV.10 *Comparaison de l'enthalpie de mélange à 0 K calculée en utilisant le potentiel CRG original (carrés rouges), le potentiel Arima [243] (carrés jaunes), le potentiel CRG associé aux états d'oxydation Am^{3+} et U^{5+} (hexagones verts), le potentiel CRG associé aux paramètres Am^{3+} ; U^{5+} et Am^{4+} réoptimisés (cercles bleus), la DFT+U [135] (croix violettes) et la modélisation CALPHAD [206] (ligne noire)* 122

IV.11 *Comparaison entre la température de fusion calculée avec notre paramétrisation et les valeurs recommandée [167] et expérimentales [201] en fonction de la teneur en américium dans les oxydes (U,Am)O_2* 123

IV.12 *Comparaison entre le paramètre de maille à température ambiante calculé avec notre paramétrisation et les valeurs mesurées par R. Vauchy [279]. Les incertitudes associées aux valeurs calculées sont trop faibles pour être visibles* 124

IV.13 *Comparaison entre le paramètre de maille en fonction de la température calculé avec notre paramétrisation et les valeurs mesurées par R. Vauchy [279] pour plusieurs teneurs en américium. Les incertitudes associées aux valeurs calculées sont trop faibles pour être visibles* 125

IV.14 *Comparaison de l'enthalpie de mélange à 0 K calculée en utilisant le potentiel interatomique (cercles bleus) et à 300 K par modélisation CALPHAD [206] (ligne noire)* 126

IV.15 *Comparaison entre la température de fusion calculée avec notre paramétrisation et les valeurs expérimentales [267, 271, 300] en fonction de la teneur en américium dans les oxydes (Pu,Am)O_2* 127

V.1 *Paramètre de maille à température ambiante pour les oxydes $U_{1-y}Am_yO_{2-x}$ comparé aux valeurs recommandées par F. Lebreton [154] et aux valeurs calculées à 0 K en DFT+U par M.S. Talla-Noutack [135]* 130

V.2 *Évolution avec la température du paramètre de maille (gauche) et de la densité (droite) des oxydes (U,Am)O_2* 131

V.3 *Évolution avec la température du paramètre de maille des oxydes $U_{0.8}Am_{0.2}O_{2-x}$ (gauche), $U_{0.5}Am_{0.5}O_{2-x}$ (milieu) et $U_{0.2}Am_{0.8}O_{2-x}$ (droite)* 132

V.4 *Évolution avec la température de l'incrément d'enthalpie des oxydes (U,Am)O_2 (gauche, élargissement à droite)* 133

V.5 *Évolution avec la température de l'enthalpie par formule chimique des oxydes $U_{0.8}Am_{0.2}O_{2-x}$ (gauche), $U_{0.5}Am_{0.5}O_{2-x}$ (milieu) et $U_{0.2}Am_{0.8}O_{2-x}$ (droite)* 133

V.6 *Évolution avec la température du coefficient général d'expansion thermique (gauche) et de la capacité thermique molaire (droite) des oxydes (U,Am)O_2* . . 134

V.7 *Évolution avec la température du coefficient général d'expansion thermique des oxydes $U_{0.8}Am_{0.2}O_{2-x}$ (gauche) et $U_{0.2}Am_{0.8}O_{2-x}$ (droite)* 136

V.8 *Évolution avec la température de la capacité thermique molaire des oxydes $U_{0.8}Am_{0.2}O_{2-x}$ (gauche) et $U_{0.2}Am_{0.8}O_{2-x}$ (droite)* 137
V.9 *Estimation de la température de fusion des oxydes $U_{1-y}Am_yO_{2-x}$ calculée avec les termes Am^{4+} originaux de 2014 (gauche) et les termes réoptimisés dans cette thèse (droite), comparée aux données disponibles [167, 201]* 138
V.10 *Isothermes des constantes élastiques C_{11}, C_{12} et C_{44} et du ratio de Zener pour les oxydes (U,Am)O_2* 141
V.11 *Évolution avec la température des constantes élastiques C_{11}, C_{12} et C_{44} et du ratio de Zener pour les oxydes (U,Am)O_2* 141
V.12 *Évolution avec la température des constantes élastiques C_{11}, C_{12} et C_{44} et du ratio de Zener pour les oxydes $U_{0.8}Am_{0.2}O_{2-x}$, $U_{0.5}Am_{0.5}O_{2-x}$ et $U_{0.2}Am_{0.8}O_{2-x}$* 142

VI.1 *Paramètre de maille calculé à température ambiante pour les oxydes $Pu_{1-y}Am_yO_{2-x}$ comparé aux valeurs mesurées par Vauchy [279]* 146
VI.2 *Évolution avec la température du paramètre de maille (gauche) et de la densité (droite) des oxydes (Pu,Am)O_2* 146
VI.3 *Évolution avec la température du paramètre de maille des oxydes PuO_{2-x} (gauche), $Pu_{0.8}Am_{0.2}O_{2-x}$ (milieu) et $Pu_{0.2}Am_{0.8}O_{2-x}$ (droite)* 147
VI.4 *Évolution avec la température de l'incrément d'enthalpie des oxydes (Pu,Am)O_2 (gauche, élargissement à droite)* 148
VI.5 *Évolution avec la température du coefficient général d'expansion thermique (gauche) et de la capacité thermique molaire (droite) des oxydes (Pu,Am)O_2* . 149
VI.6 *Évolution avec la température du coefficient général d'expansion thermique des oxydes PuO_{2-x} (gauche), $Pu_{0.8}Am_{0.2}O_{2-x}$ (milieu) et $Pu_{0.2}Am_{0.8}O_{2-x}$ (droite)* 150
VI.7 *Évolution avec la température de la capacité thermique molaire des oxydes PuO_{2-x} (gauche), $Pu_{0.8}Am_{0.2}O_{2-x}$ (milieu) et $Pu_{0.2}Am_{0.8}O_{2-x}$ (droite)* . . . 150
VI.8 *Estimation de la température de fusion des oxydes $Pu_{1-y}Am_yO_{2-x}$ comparée aux données disponibles [267, 270, 300]* 152
VI.9 *Évolution avec la température des constantes élastiques C_{11}, C_{12} et C_{44} et du ratio de Zener pour les oxydes (Pu,Am)O_2* 153
VI.10 *Évolution avec la température des constantes élastiques C_{11}, C_{12} et C_{44} et du ratio de Zener pour les oxydes PuO_{2-x}, $Pu_{0.8}Am_{0.2}O_{2-x}$ et $Pu_{0.2}Am_{0.8}O_{2-x}$* 155

VII.1 *Évolution avec la température du paramètre de maille pour les oxydes AmO_{2-x} avec $0 \leq x \leq 0,1$ (gauche) et $0,1 \leq x \leq 0,5$ (droite)* 160
VII.2 *Évolution avec la température de la densité pour les oxydes AmO_{2-x} avec $0 \leq x \leq 0,1$ (gauche) et $0,1 \leq x \leq 0,5$ (droite)* 161
VII.3 *Évolution avec la température de l'incrément d'enthalpie pour les oxydes AmO_{2-x} avec $0 \leq x \leq 0,1$ (gauche) et $0,1 \leq x \leq 0,5$ (droite)* 161

VII.4 *Évolution avec la température du coefficient général d'expansion thermique pour les oxydes AmO_{2-x} avec $0 \leq x \leq 0,1$ (gauche) et $0,1 \leq x \leq 0,5$ (droite)* 163
VII.5 *Évolution avec la température de la capacité thermique molaire pour les oxydes AmO_{2-x} avec $0 \leq x \leq 0,1$ (gauche) et $0,1 \leq x \leq 0,5$ (droite)* 163
VII.6 *Évolution avec le rapport oxygène/métal de la température de fusion estimée pour les oxydes AmO_{2-x} avec $0 \leq x \leq 0,5$ avec les termes CRG 2014 originaux (carrés rouges) et réoptimisés (cercles bleus) pour Am^{4+}, comparée à la valeur mesurée pour A-Am_2O_3 par Chikalla [197] (carré noir) et celle donnée pour AmO_2 par McHenry [198] (ligne noire)* 165
VII.7 *Isothermes des constantes élastiques C_{11}, C_{12} et C_{44} et du ratio de Zener pour les oxydes AmO_{2-x} avec $0 \leq x \leq 0,1$ (gauche) et $0,1 \leq x \leq 0,5$ (droite)* . . 167
VII.8 *Évolution avec la température des constantes élastiques C_{11}, C_{12} et C_{44} et du ratio de Zener pour les oxydes AmO_{2-x} avec $0 \leq x \leq 0,1$ (gauche) et $0,1 \leq x \leq 0,5$ (droite)* 168
VII.9 *Expansion relative du paramètre de maille calculée par DMAI dans ce travail (cercles bleus) et par Talla-Noutack [27] (croix violettes), comparées à la valeur expérimentale mesurée par Epifano [160] (carrés rouges)* 169
VII.10 *Incrément d'enthalpie calculé par simulations de la DMAI dans ce travail (cercles bleus) et par Talla-Noutack [27] (croix violettes), comparés à la valeur expérimentale mesurée par Nishi [177] (croix rouges) et à la modélisation CALPHAD (ligne noire) [155]* 171
VII.11 *Capacité thermique molaire obtenue par méthode CALPHAD (ligne noire), par les simulations de la DMAI de Talla-Noutack (croix violettes) et par nos simulations en utilisant trois techniques de dérivation (cercles verts, hexagones jaunes, hexagones rouges)* 172
VII.12 *Fonctions de distribution radiale partielles g(r) obtenues par simulation de la DMAI à 1192 K, 1717 K, 2285 K et 2601 K* 173
VII.13 *Évolution avec la température du O/M calculée par simulations de la DMAI avec plusieurs valeurs pour le paramètre r_{cut} et comparée à la modélisation CALPHAD* 174

Liste des tableaux

1 *Quantités d'actinides mineurs formées pour différents types de combustibles (temps de refroidissement : 5 ans), extrait de [7]* 27

II.1 *Paramètres de maille mesurés des oxydes d'américium dans les conditions standard* 68

II.2 *Valeurs mesurées de $\Delta_f H°$, estimées de $S°$ et calculées de $\Delta_f G°$ pour AmO_2 et A-Am_2O_3* 69

II.3 *Valeurs des propriétés élastiques calculées pour AmO_2. En gras les valeurs non mentionnées dans les sources et recalculées ici à partir des constantes élastiques* 71

II.4 *Valeurs du gap électronique calculées pour AmO_2, A-Am_2O_3 et C-Am_2O_3* . 72

II.5 *Coefficients obtenus pour la fonction de Maier-Kelly modélisant la capacité calorifique molaire des oxydes (U,Am)O_2* 80

II.6 *Propriétés élastiques de UO_2 expérimentales [246, 247] et calculées en potentiel empirique [249] dans les conditions standard ; et à 0 K en DFT+U [43]. En gras les valeurs non mentionnées dans les sources et recalculées ici à partir des constantes élastiques* 82

II.7 *Propriétés élastiques expérimentales de PuO_2 [179] et $Pu_{0.97}Am_{0.03}O_2$ [247] et calculées en potentiel empirique de PuO_2 [249] dans les conditions standard ; et à 0 K en DFT [43, 283]. En gras les valeurs non mentionnées dans les sources et recalculées ici à partir des constantes élastiques* 90

III.1 *Ratios $T_m/\Delta_f H°$ et $T_m/\Delta_f G°$ calculés pour les dioxydes d'actinides à partir des données de [167, 303]* 94

III.2 *Propriétés incluses dans la base de données pour l'optimisation des termes concernant Am^{3+} et U^{5+}* 99

III.3 *Propriétés incluses dans la base de données pour la réoptimisation des termes concernant Am^{4+} et critères de tolérance associés* 102

III.4 *Paramètres à N-corps finaux du potentiel CRG utilisés dans cette thèse. En gras les valeurs optimisées ou réoptimisées dans ce travail* 103

III.5 *Paramètres de paires finaux du potentiel CRG utilisés dans cette thèse. En gras les valeurs optimisées ou réoptimisées dans ce travail* 104

IV.1 *Comparaison entre le paramètre de maille de A-Am_2O_3 calculé avec notre paramétrisation à 0 K et la mesure expérimentale de F. Lebreton et al. [166] à 300 K* 116
IV.2 *Comparaison entre les distances interatomiques obtenues par notre paramétrisation et les mesures expérimentales de D. Prieur et al. [203] pour $U_{0.85}Am_{0.15}O_2$ (M = U ou Am)* 119

Introduction générale

Contexte

Alors que la demande en énergie croît avec l'augmentation de la population mondiale et l'amélioration globale de son niveau de vie, nous avons besoin de remplacer les énergies fossiles fortement émettrices de CO_2, représentant encore en 2022 plus de 80 % du mix énergétique mondial [1], par des alternatives bas-carbone. Pour cela, une électrification massive associée à des moyens de production bas-carbones couplant énergies renouvelables et nucléaire reste la principale voie envisagée.

La France, déjà en avance sur la décarbonation de son système électrique, reste en 2021 tributaire des énergies fossiles à hauteur de 50 % dans son mix énergétique total [1, 2], et le caractère bas-carbone de sa production électrique n'est en rien définitif. Le gestionnaire du réseau électrique français RTE (Réseau de Transport d'Éléctricité) a publié début 2022 un rapport [3] étudiant six scénarios de production d'électricité 100 % bas-carbone capables de répondre à la demande prévue à échéance 2050. Parmi ces scénarios, trois incluent un nouveau programme nucléaire. Selon RTE, le scénario le plus nucléarisé serait à la fois celui ayant le plus faible impact environnemental, celui ayant le moins de paris technologiques, le moins consommateur de matériaux, et également le moins cher.

Cependant, l'énergie nucléaire est, en dépit de ses atouts, toujours associée à des craintes de la part du grand public en raison du potentiel d'accidents et de la problématique des déchets radioactifs nécessitant d'importantes précautions et une planification à très long terme, ce qui a entraîné plusieurs pays à entièrement rejeter le nucléaire civil [4]. Les déchets sont formés dans le cœur des réacteurs durant la réaction en chaîne et il en existe plusieurs types [5]. D'une part, les produits de fission (PF) sont formés par la fission des isotopes fissiles. Ils forment un mélange d'isotopes hautement radioactifs à vie courte et d'isotopes moins radioactifs à vie longue, ce qui nécessite de les isoler pour de très longues durées dans des lieux de stockage adaptés. D'autre part, les éléments les plus toxiques sur le long terme - de par leur radioactivité et leur réactivité chimique - sont les Actinides Mineurs (AM) regroupant principalement le neptunium (Np), l'américium (Am) et le curium (Cm), formés par une alternance de

captures neutroniques et de décroissances radioactives comme illustré sur la Figure 1. Avec le plutonium, les actinides mineurs constituent moins de 1,5 % de la masse du combustible nucléaire irradié mais représentent la quasi-totalité de sa radioactivité à long terme [6, 7].

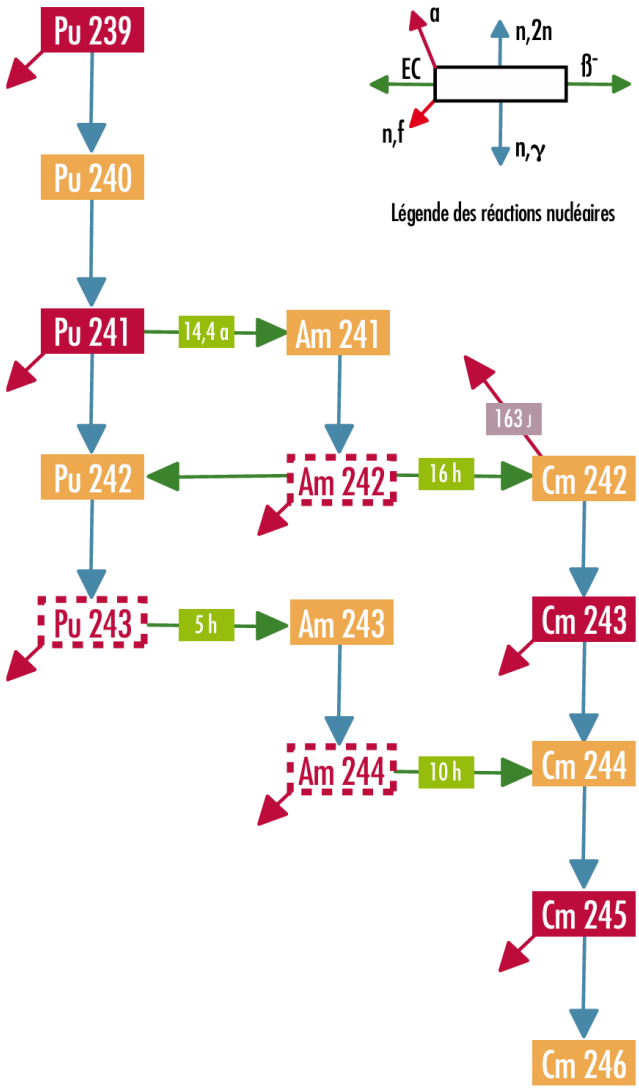


FIGURE 1 – *Schéma des chemins de formation de l'américium et du curium, extrait de [7]*

La France pratiquant déjà le mono-recyclage en réacteur à eau pressurisée (REP) du plutonium, la prochaine étape est donc logiquement le multi-recyclage de celui-ci, d'abord en REP puis en réacteur à neutrons rapides (RNR) afin d'en améliorer l'efficacité. Le multi-recyclage serait alors associé au conditionnement puis au stockage géologique profond des actinides mineurs au sein du projet CIGÉO à l'étude à Bure (meuse) [8]. Cependant, il serait également possible de procéder à la séparation et transmutation des actinides mineurs en amont de leur stockage à long terme [9]. Cette solution, couplée au multi-recyclage du plutonium, présente le double avantage de

diviser par un facteur pouvant aller jusqu'à mille la durée sur laquelle les déchets à vie longue sont plus radioactifs que le minerai d'uranium dont ils sont issus tout en permettant la fermeture du cycle du combustible nucléaire [6, 7]. La Figure 2 présente cette durée en fonction du choix pour la gestion des déchets à vie longue : cycle ouvert ("*open cycle*"), mono-recyclage du plutonium en REP ("*simple close cycle*"), transmutation homogène en RNR des éléments transuraniens ("*TRU homogeneous*") ou transmutation d'une part du plutonium et du neptunium en RNR et d'autre part des autres actinides mineurs en ADS dont le concept est présenté ci-après ("*double strata*").

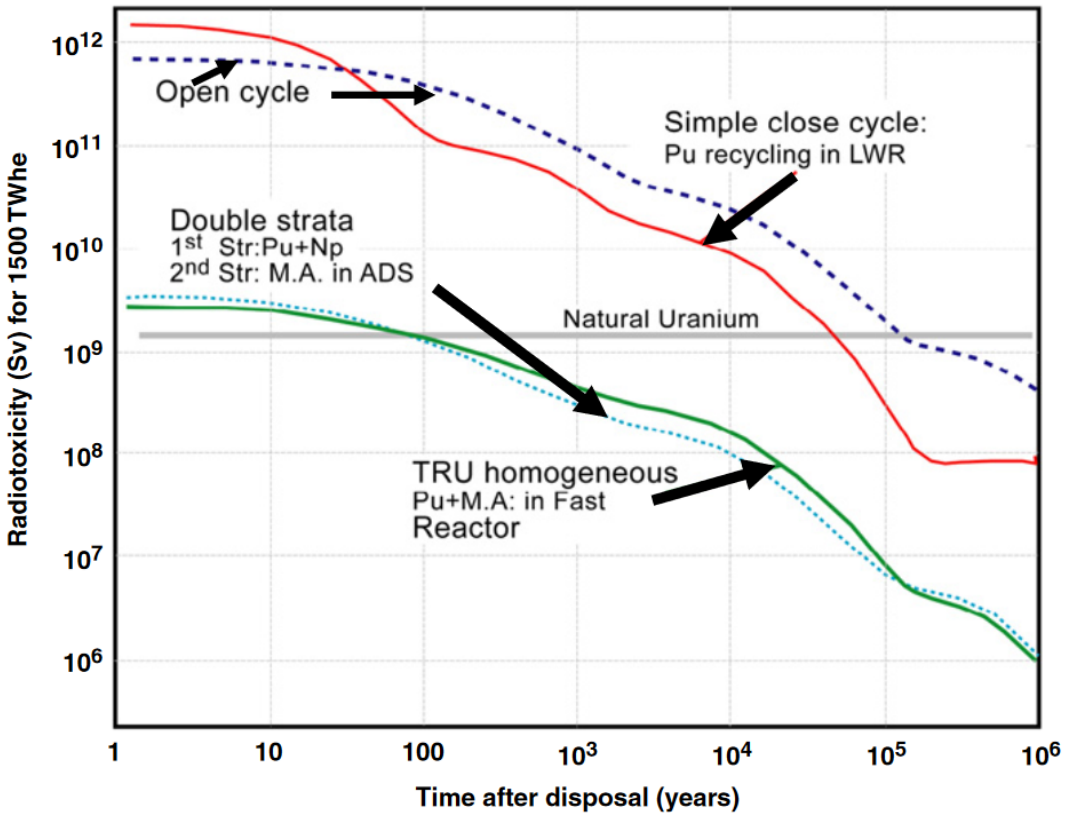


FIGURE 2 – *Radiotoxicité des déchets à vie longue en fonction du temps dans plusieurs scénarios de gestion, extrait de [6]*

Il existe plusieurs variantes pour la transmutation des actinides mineurs [7]. La première est la transmutation dite en mode homogène consistant à inclure de faibles quantités d'AM (< 5 %) dans le combustible nucléaire MOX des RNR afin de minimiser leur influence sur les propriétés de celui-ci. La transmutation en mode homogène est envisagée en multirecyclage, les actinides mineurs n'ayant pas été transmutés à l'issue du passage en réacteur étant alors séparés du combustible irradié afin d'être à nouveau intégrés au combustible vierge. La deuxième option est celle de la transmutation en mode hétérogène, visant à inclure des teneurs plus élevées d'actinides mineurs - de l'ordre de 10 % à 20 % - dans des Couvertures Chargées en Actinides Mineurs (CCAM)

positionnées en périphérie du cœur des RNR afin de découpler la gestion du combustible nucléaire, inchangé, de celle des CCAM. Ces deux variantes présentent toutefois l'inconvénient d'entraîner des modifications dans le fonctionnement des réacteurs électronucléaires. La transmutation en mode homogène impacte également toute la chaîne de gestion du combustible. Une troisième variante consiste en l'utilisation de réacteurs non électronucléaires, spécifiquement dédiés à la transmutation. La voie privilégiée à l'heure actuelle pour cette variante est celle des ADS (pour "*Accelerator Driven system*"), des réacteurs à cœur sous-critique pilotés par un accélérateur de neutrons couplé à une source de spallation permettant d'apporter les neutrons nécessaires au maintient de la criticité du réacteur. Ce type de réacteurs permettrait d'inclure jusqu'à 50 % d'actinides mineurs dans des matériaux spécifiquement conçus pour favoriser leur fission tout en minimisant la production de nouveaux radio-éléments. D'autres approches sont également à l'étude, telles que l'utilisation de réacteurs à sels fondus dans lesquels le combustible à l'état liquide, pouvant inclure de l'américium, joue également le rôle de caloporteur. Dans ces concepts, la gestion des produits de fission et le recyclage des actinides mineurs peuvent être faits en ligne

L'utilisation de combustibles nucléaires contenant des actinides mineurs pour leur transmutation nécessite cependant une très bonne connaissance des propriétés de ces combustibles pour assurer la sûreté du fonctionnement des réacteurs. Pour les combustibles solides en particulier, le comportement thermomécanique, la capacité thermique ainsi que la température de fusion doivent être connus avec précision pour les conditions normales, incidentelles et accidentelles et peuvent être déterminés par des mesures et/ou des simulations. Une manière d'augmenter significativement l'efficacité de la conception et de la qualification des combustibles innovants est d'améliorer les capacités prédictives des simulations du comportement du combustible en développant une description de ces combustibles basée sur la physique. La recherche combinant la modélisation multiéchelle et les expériences à effets séparés apporte des éléments significatifs concernant les propriétés des matériaux et les phénomènes clefs impliqués dans l'évolution des combustibles en réacteur.

Projet européen PATRICIA

Cette thèse est incluse dans le projet européen H2020 PATRICIA ("*PArtitioning And TRansmutation In a Collaborative Innovation Action*") [10, 11], dont l'objectif est l'étude de la fermeture du cycle du combustible nucléaire par la séparation et la transmutation spécifique de l'américium (Am). Celui-ci est ciblé prioritairement car il est, quel que soit le type de combustible utilisé, l'actinide mineur produit en plus grande quantité lors du passage en réacteur (Table 1) et est responsable de la majorité de la puissance thermique dégagée par les colis de déchets vitrifiés sur leur durée de vie (Figure 3).

TABLE 1 – *Quantités d'actinides mineurs formées pour différents types de combustibles (temps de refroidissement : 5 ans), extrait de [7]*

Isotopes	UOX-REP 46 GWj/t (g/TWhe)	MOX-REP 48 GWj/t (g/TWhe)	MOX-RNR 99 GWj/t (g/TWhe, à l'équilibre)
^{237}Np	1 700	390	460
Total Np	1 700	390	460
^{241}Am	1 160	8 900	2 900
^{243}Am	540	5 100	680
Total Am	1 700	14 000	3 600
^{244}Cm	190	2 400	190
^{245}Cm	16	420	18
Total Cm	210	2 900	215
Total AM	3 600	17 000	4 300

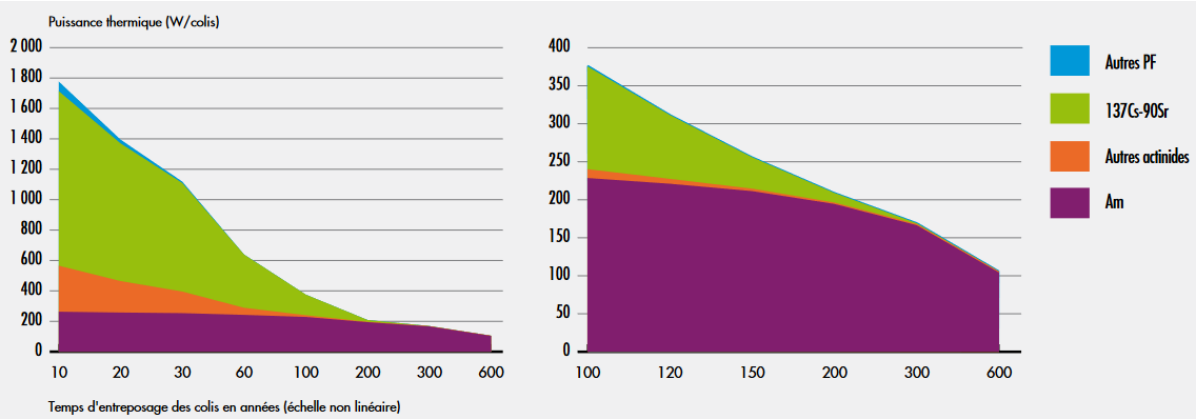


FIGURE 3 – *Puissance thermique résiduelle des colis HA produits par le traitement de combustibles UOX (85 %) + MOX (15 %) (temps de refroidissement UOX : 5 ans – MOX : 30 ans), extrait de [7]*

PATRICIA est le premier projet regroupant à la fois les acteurs de la séparation, de la transmutation, mais également du projet d'ADS MYRRHA (pour "*Multi-purpose hYbrid Research Reactor for High-tech Applications*") développé par la Belgique. Un domaine du projet est dédié à l'étude du comportement en réacteur des combustibles oxydes contenant de l'américium, incluant la détermination des propriétés thermodynamiques et structurales de ces combustibles. Dans ce but, le projet PATRICIA associe des mesures expérimentales et des calculs de modélisation à plusieurs échelles. C'est dans ce cadre que se place cette thèse de modélisation à l'échelle atomique du combustible nucléaire.

Modélisation multiéchelle des combustibles nucléaires

Les simulations sont devenues un outil majeur dans la compréhension des phénomènes fondamentaux impactant l'évolution des matériaux sur des échelles spatiales et temporelles extrêmement variées, allant de quelques dizaines d'atomes pendant quelques picosecondes à des éléments macroscopiques sur plusieurs centaines de milliers d'années. Le principe de la modélisation multiéchelle utilisée dans le cadre de l'étude du combustible nucléaire est schématisé sur la Figure 4. Il consiste à chaîner les différentes échelles spatiales et temporelles de simulation en utilisant les résultats obtenues aux plus basses échelles en tant que données d'entrée pour les simulations aux plus hautes échelles par la méthode CALPHAD ou les codes de performance du combustible. Les plus hautes échelles permettent d'orienter les études aux petites échelles en déterminant les données qui ont la plus grande influence sur le comportement du combustible et donc à déterminer en priorité.

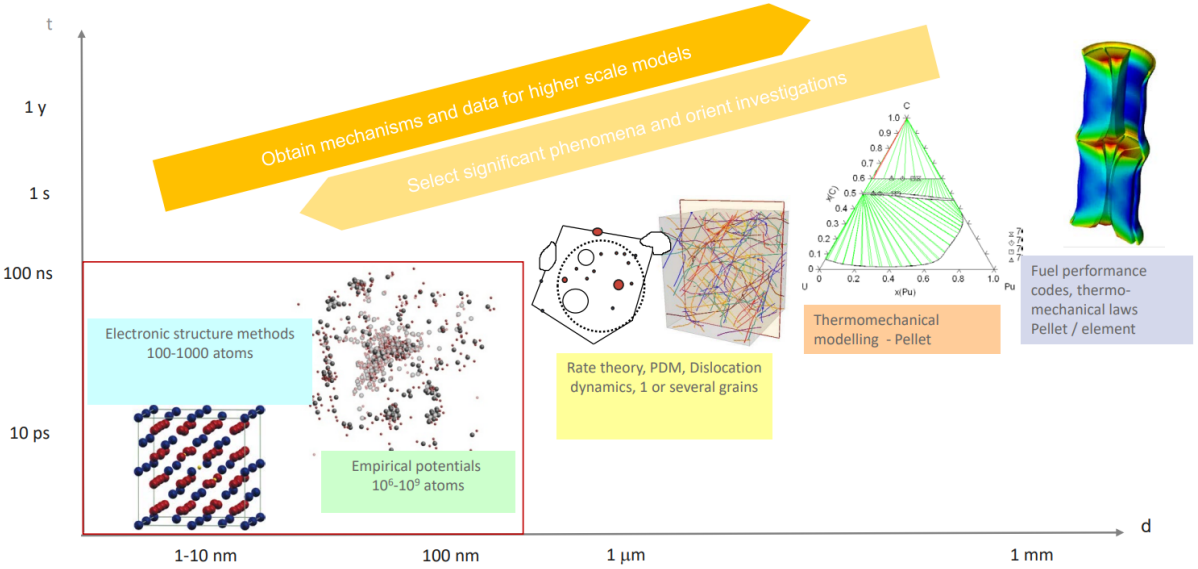


FIGURE 4 – *Principe de la modélisation multiéchelle utilisée dans le cadre de l'étude du combustible nucléaire, extrait de [12]*

Les codes de performance du combustible (acronyme anglais FPC pour "*Fuel Performance Codes*") visent à étudier le comportement du combustible nucléaire à l'échelle du crayon ou de quelques crayons sur de longues périodes dans le but de déterminer l'évolution du combustible, de la gaine et de leurs interactions lors du passage en réacteur afin d'assurer la sûreté et la performance du fonctionnement de celui-ci. Deux codes majeurs de ce type sont intégrés à la plateforme de simulation PLÉIADES [13] développée conjointement par le CEA, EDF et Framatome : Alcyone [14] pour les REP et GERMINAL [15] pour les RNR. Ces codes couplent les aspects thermomécaniques, thermohydrauliques, thermochimiques, thermiques, physico-chimiques et

neutroniques pour simuler de façon réaliste le comportement de l'élément combustible et ses interactions avec la gaine dans des conditions normales, incidentelles ou accidentelles à partir de données d'entrées qui peuvent être fournies par des mesures de propriétés et/ou des simulations à plus basses échelles.

La modélisation par méthode CALPHAD (pour "*CALculation of PHase Diagrams*") [16-18] vise quant à elle à prédire les équilibres de phase dans les matériaux. L'équilibre thermodynamique du système est calculé par minimisation de l'enthalpie libre G du système. Les enthalpies libres des phases solides, liquide et gaz sont décrites par des fonctions mathématiques stockées dans des bases de données. Les paramètres libres dans ces fonctions sont ajustés en utilisant les informations structurales (groupe d'espace, états d'oxydation), thermodynamiques (enthalpie de formation et de changement de phase, capacité thermique, entropie standard) et d'équilibres de phases disponibles. Ces propriétés peuvent être déterminées par des mesures et/ou des simulations, notamment à l'échelle atomique. Dans le cas des combustibles nucléaires, une bases de données importante est la TAF-ID ("*Thermodynamics of Advanced Fuels - International Database*") [19], développée au sein d'un projet OCDE/NEA dans lequel le CEA est particulièrement impliqué.

Différentes méthodes sont utilisées pour le calcul des propriétés à l'échelle atomique, notamment les méthodes de calcul de structure électronique et les potentiels interatomiques empiriques. À cette échelle, l'objectif est de déterminer les propriétés fondamentales intrinsèques des matériaux telles que les propriétés structurales, thermodynamiques, mécaniques, électroniques et magnétiques afin de les inclure dans les bases de données en vue d'une utilisation future par les méthodes de simulation aux échelles supérieures ou en renfort pour l'interprétation des mesures. Cette approche a montré son efficacité pour approfondir la compréhension du comportement du combustible en réacteur et les études à l'échelle atomique des propriétés des combustibles nucléaires dans le contexte de la modélisation multiéchelle se sont largement développées au cours des dernières décennies [12, 20, 21], avec par exemple l'intégration récente dans GERMINAL de lois d'évolution avec la composition et la température de la capacité thermique du MOX issues de simulations de la dynamique moléculaire en potentiel empirique effectuées au laboratoire par Bathellier [22].

Les mesures et simulations fonctionnent ensemble, ces dernières ayant besoin de données sur lesquelles s'appuyer pour être validées et facilitant par la suite l'interprétation des résultats expérimentaux, tout en permettant d'étendre les connaissances sur les systèmes d'intérêt dans les domaines pour lesquels les expériences sont les plus exigeantes. Le lien peut toutefois être difficile à réaliser entre ces méthodes : les systèmes modélisés à l'échelle atomique sont petits et souvent quasi-parfaits, au contraire des composés réels qui sont constitués d'un nombre gigantesque d'atomes contenant des défauts et ne sont jamais purs chimiquement.

Objectifs et structure de cette thèse

Cette thèse se place à la suite des études des propriétés des oxydes contenant de l'américium pour lesquelles les données disponibles sont encore lacunaires. Plusieurs études récentes sur des oxydes d'actinides [23-31] utilisant deux méthodes complémentaires de description des interactions à l'échelle atomique – la théorie de la fonctionnelle de la densité et les potentiels interatomiques empiriques – ont démontré l'efficacité des simulations à cette échelle pour complémenter les caractérisations expérimentales. Celles-ci ont cependant été majoritairement dédiées aux composés UO_2, PuO_2 et $(U,Pu)O_2$.

L'étude à l'échelle atomique de composés incorporant de l'américium a été initiée récemment au laboratoire dans la thèse de M.S. Talla-Noutack [27] et doit être poursuivie. La complexité des matériaux étudiés restreint cependant le nombre de compositions qui peuvent être étudiées par calculs de structure électronique. Ces calculs, lorsque réalisés en température, ont de plus rencontré des difficultés de convergence limitant l'étude de AmO_2 à des températures inférieures à 1500 K. L'alternative consistant à utiliser un potentiel interatomique paramétré n'était, au début de notre projet de recherche, pas applicable en raison de la présence dans les composés étudiés de l'américium à l'état d'oxydation (+III) pour lequel il n'existe pas de paramètres d'intéraction dans la littérature.

Les deux objectifs principaux de cette thèse sont donc l'élaboration d'une stratégie de calcul permettant l'étude par calcul de structure électronique d'oxydes d'américium à très haute température et la mise au point d'un potentiel interatomique pour permettre par la suite l'étude systématique des propriétés d'oxydes comportant de l'américium.

Les propriétés recherchées incluent notamment l'évolution avec la température du paramètre de maille et des propriétés associées (expansion thermique et densité), de l'incrément d'enthalpie et des propriétés associées (capacité calorifique, enthalpie de mélange) et des constantes et modules élastiques. Par ailleurs, nous cherchons à déterminer la température de fusion, l'enthalpie de fusion, ainsi que quelques propriétés des liquides, notamment leur densité. Toutes ces propriétés doivent être déterminées pour différentes compositions, c'est-à-dire pour différentes teneurs en américium et/ou différents rapports oxygène/métal.

Les résultats seront mis à disposition des bases de données telles que la TAF-ID et pourront par la suite être utilisés pour déterminer les diagrammes de phase des systèmes Am-O, U-Am-O, Pu-Am-O et U-Pu-Am-O. Ils pourront également être pris en compte aux échelles supérieures et notamment dans les codes de performance du combustible pour déterminer le comportement en réacteur de combustibles comportant de l'américium, que celui soit inclus lors de la fabrication du combustible ou produit lors de son irradiation.

Ce manuscrit est divisé en sept chapitres. Le chapitre I détaille la théorie de la fonctionnelle de la densité et les potentiels interatomiques empiriques ainsi que la simulation de la dynamique moléculaire et les techniques de simulation employées dans cette thèse. Le chapitre II regroupe les données disponibles dans la littérature pour la phase fluorine des systèmes U-Am-O et Pu-Am-O et les phases connues du système Am-O sur lesquels porte notre étude. Le chapitre III détaille le développement de termes d'interaction pour un potentiel interatomique empirique dans le formalisme Cooper-Rushton-Grimes. Ce potentiel interatomique est validé par rapport aux données expérimentales et de modélisation par calculs de structure électronique et par méthode CALPHAD disponibles dans la littérature dans le chapitre IV puis par la suite appliqué à la détermination systématique des propriétés d'intérêt pour les trois systèmes étudiés. Les résultats de ces études systématiques de la phase fluorine des oxydes $(U,Am)O_{2-x}$ et $(Pu,Am)O_{2-x}$ pour toutes les teneurs en américium et pour des rapports oxygène/métal compris entre 1,90 et 2,00 sont présentés dans les chapitres respectivement V et VI. Les résultats de l'étude systématique du système Am-O sont présentés dans le chapitre VII. Ce système est étudié sur une gamme de rapports oxygène/métal plus large, de 1,50 à 2,00, en considérant une transition continue entre deux phases cubiques – respectivement la bixbyite et la fluorine – en potentiel interatomique et par des calculs de structure électronique, y compris en en température.

Chapitre I

Méthodes de modélisation à l'échelle atomique

1. Modélisation à l'échelle atomique des matériaux

1.1. Généralités sur la modélisation à l'échelle atomique

L'échelle atomique est la plus basse échelle permettant d'accéder aux propriétés macroscopiques des matériaux. Pour ce faire, le comportement individuel des atomes, voire de leurs électrons, est simulé afin de reproduire le plus fidèlement possible la physique à l'échelle de la matière condensée. La contrepartie de cette classe de simulations est le lourd coût en ressources de calcul limitant la taille des systèmes étudiés et leur durée d'évolution. En effet, les échelles étudiées sont généralement limitées à quelques centaines de milliers d'atomes sur des durées allant de la nanoseconde à la microseconde dans le cas des méthodes classiques et à quelques milliers d'électrons sur quelques dizaines de picosecondes dans le cas des méthodes quantiques.

Les simulations à l'échelle atomique regroupent plusieurs types de calculs utilisant d'une part différentes méthodes pour décrire les interactions entre les particules, et d'autre part différentes méthodes pour explorer l'hypersurface d'énergie potentielle du système étudié. L'objectif est l'étude de l'énergie totale d'un système interagissant composé de N noyaux et n électrons. L'équation de Schrödinger indépendante du temps associée $\hat{H}\psi = E\psi$ [32] est insoluble analytiquement dans la quasi-totalité des cas et la solution doit donc nécessairement être approximée. Une première approximation utilisée par la grande majorité des méthodes de simulation à l'échelle atomique est l'approximation de Born-Oppenheimer [33] (aussi appelée approximation adiabatique) découplant l'étude des noyaux atomiques de celle des électrons. En pratique, on considère que les électrons suivent instantanément (adiabatiquement) le mouvement des noyaux auxquels ils sont associés. Cette approximation est valide de par la différence conséquente de masse entre ces deux types de particules rendant généralement négligeable le couplage électrons-phonons. Elle permet de séparer les interactions noyaux-noyaux, noyaux-électrons et électrons-électrons dans l'Hamiltonien $\hat{H}$ du système afin de rendre possible le calcul de l'énergie totale du système étudié en traitant classiquement les interactions noyaux-noyaux ainsi que l'énergie cinétique de ceux-ci :

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{\text{ext}} + \hat{V}_{\text{ee}} + E_{II}^{c} + E_{II}^{p} \tag{I.1}$$

Avec $\hat{T}$ l'opérateur énergie cinétique des électrons i :

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 \tag{I.2}$$

$\hat{V}_{\text{ext}}$ le potentiel extérieur dû aux noyaux I subi par les électrons i :

$$\hat{V}_{\text{ext}} = \sum_{i,I} V_I \left(|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I| \right) \tag{I.3}$$

$\hat{V}_{\text{ee}}$ l'interaction électron-électron :

$$\hat{V}_{\text{ee}} = \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \frac{e}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \tag{I.4}$$

Et E_I^c et E_{II}^p l'énergie respectivement cinétique et potentielle d'interaction des noyaux.

À partir de l'énergie totale du système et de ses dérivées, de nombreuses propriétés peuvent être déterminées. En particulier, on peut obtenir les stabilités relatives des phases et des configurations atomiques, ainsi que des propriétés physico-chimiques telles que les paramètres de maille, l'incrément d'enthalpie, les propriétés élastiques, les énergie de formation, d'incorporation, de liaison, de migration ou encore les courbes de dispersion des phonons, ainsi que toutes les propriétés en découlant.

L'énergie totale E du système peut être séparée en deux contributions majeures : l'énergie potentielle E_p et l'énergie cinétique E_c. L'énergie potentielle du système est fonction des positions atomiques et du traitement de interactions interatomiques. Deux méthodes de description des interactions interatomiques sont couramment utilisées : les calculs de structure électronique visant à résoudre l'équation de Schrödinger et les potentiels interatomiques cherchant à approximer l'énergie potentielle du système par une fonction paramétrée des positions atomiques.

Ces descriptions des interactions interatomiques, appliquées aux configurations atomiques, définissent une hypersurface d'énergie potentielle. Les simulations à l'échelle atomique permettent d'explorer cette hypersurface à l'aide de méthodes d'exploration locales ou globales. Les méthodes d'exploration locales (minimisation d'énergie, méthode *"Nudged Elastic band"* abrégée NEB) n'identifient que le minimum le plus proche du point de départ. Les méthodes d'exploration globales telles que les méthodes Monte Carlo (MC) ou la simulation de la dynamique moléculaire (DM) peuvent surmonter les barrières d'énergie potentielle et donnent ainsi accès au véritable état moyen du système étudié dans des conditions de pression et de température données. Seule la dynamique moléculaire donne accès à la contribution cinétique de l'énergie totale.

La Figure I.1 schématise les différentes approximations, méthodes de traitement des interactions interatomiques et méthodes d'exploration de l'hypersurface d'énergie potentielle.

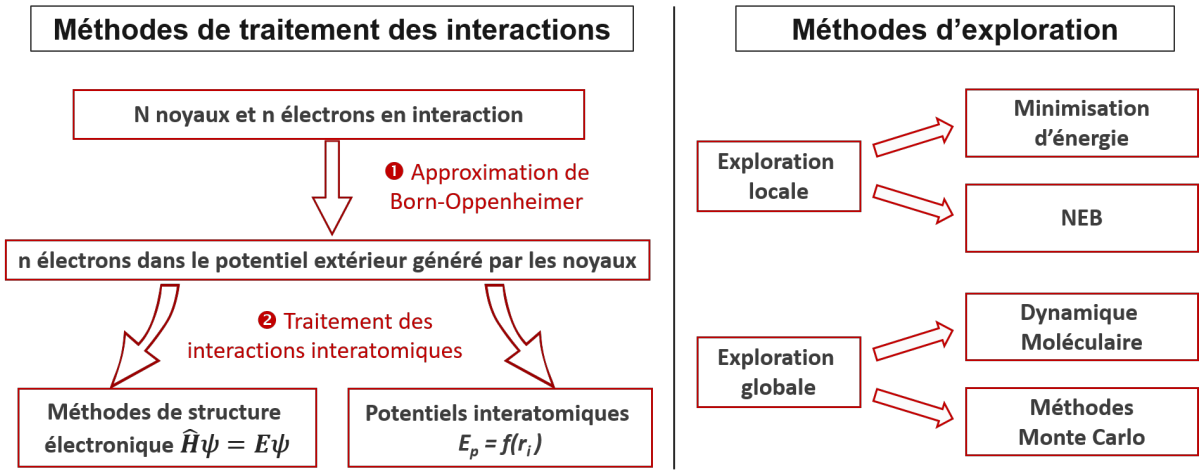


FIGURE I.1 – *Méthodes de traitement des interactions (gauche) et d'exploration (droite) utilisées pour la simulation à l'échelle atomique*

En théorie, toute méthode d'exploration peut être associée à n'importe quelle méthode de description des interactions. En pratique, les calculs de structure électronique sont le plus souvent combinés avec des méthodes de minimisation locale en raison de leur coût très élevé, bien que la dynamique moléculaire *ab initio* soit de plus en plus répandue. Les potentiels interatomiques sont plus couramment utilisés avec des méthodes d'exploration globales afin d'étudier les systèmes dans des conditions physiques plus réalistes. L'une des méthodes de structure électronique – la théorie de la fonctionnelle de la densité – et les potentiels interatomiques sont présentés en détail dans la section 2. Les méthodes d'exploration de l'hypersurface d'énergie potentielle utilisées dans cette thèse sont présentées dans la section 3.

1.2. Spécificités des systèmes quasi-infinis

Les systèmes étudiés dans cette thèse sont, du point de vue d'un atome, virtuellement infinis et quasi-périodiques dans les trois dimensions de l'espace. Des techniques spécifiques doivent donc être appliquées afin de reproduire au mieux ces aspects dans les simulations qui sont par nature limitées dans la quantité d'objets modélisés. Deux stratégies sont systématiquement appliquées lors de l'étude de systèmes de ce type : les Conditions aux Limites Périodiques (acronyme anglais PBC pour *"Periodic Boundary Conditions"*) et l'approche de la supercellule.

Les PBC permettent d'éviter les effets de bord en établissant une correspondance entre les faces opposées de la cellule simulée. En pratique, un atome dont le déplacement durant un pas de temps entraînerait la sortie de la cellule sera réintégré par la face opposée. De même, les forces se propagent au travers des PBC et un atome en bordure de cellule sera fortement affecté par les interactions courte portée des atomes proches de la face opposée comme schématisé sur la Figure I.2.

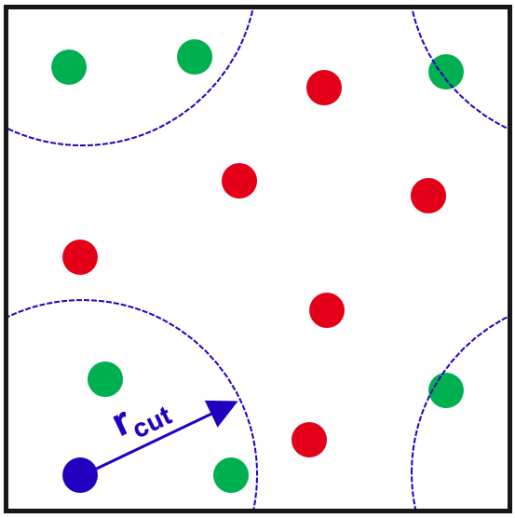


FIGURE I.2 – *Schéma en 2D de la propagation des interactions à courte portée à travers les PBC : l'atome bleu subit l'influence limitée à un rayon r_{cut} des atomes verts uniquement*

L'approche de la supercellule consiste quant à elle en la réplication de la cellule primitive ou conventionnelle du système étudié un nombre arbitraire de fois dans chacune des trois directions de l'espace. Elle permet d'augmenter fortement le nombre de degrés de liberté du système par la multiplication du nombre d'atomes et donc l'étude d'une hypersurface d'énergie potentielle de plus haute dimension, plus représentative du système physique réel. Ceci est particulièrement bénéfique aux simulations dynamiques, un système parfaitement périodique n'étant pas impacté par l'augmentation du nombre de degrés de liberté dans le cas des méthodes d'exploration locales puisque les atomes répliqués sont parfaitement équivalents à ceux de la cellule initiale. Les supercellules sont cependant bénéfiques, quelle que soit la méthode d'exploration choisie, aux calculs étudiant des systèmes désordonnés de par la présence ou l'absence de différents atomes sur un même type de site en permettant de réduire la périodicité spatiale du désordre et en diminuant les effets de l'interaction d'un objet avec son image au travers des PBC.

2. Traitement des interactions interatomiques

2.1. Théorie de la Fonctionnelle de la densité (DFT)

2.1.1. Théorèmes de Hohenberg-Kohn et ansatz de Kohn-Sham

La nature quantique des interactions interatomiques nécessite pour accéder aux propriétés d'un système la résolution de l'équation de Schrödinger [32] dans l'approximation non relativiste ou de celle de Dirac [34] dans le cas relativiste, or celles-ci sont impossibles à résoudre analytiquement pour des systèmes poly-électroniques réels. Cependant, Hohenberg et Kohn ont formulé deux théorèmes [35] prouvant que la solution est accessible pour l'équation de Schrödinger d'un système donné :

- Théorème 1 : le potentiel V_{ext} dû aux noyaux atomiques est déterminé de façon unique par la densité électronique à l'état fondamental, notée n_0
- Théorème 2 : il existe une fonctionnelle pour l'énergie, universelle, dépendante de la densité électronique et notée $E[n]$, dont le minimum est obtenu pour $n = n_0$

Ensemble, ces deux théorèmes permettent en théorie de calculer, si la fonctionnelle $E[n]$ est connue, en partant d'une densité électronique proche de celle du système réel : le potentiel V_{ext} ; puis les fonctions d'ondes solutions de l'équation de Schrödinger indépendante du temps correspondante ; et enfin la densité électronique n en découlant ; et d'itérer jusqu'à atteindre convergence entre V_{ext} et n.

Cependant, même si l'on connaissait la forme de la fonctionnelle $E[n]$, la résolution de l'équation de Schrödinger pour un système d'électrons interagissant resterait d'un point de vue pratique largement hors de portée. Kohn et Sham ont donc émis l'*ansatz* que la densité électronique à l'état fondamental n_0 du système d'électrons interagissant est équivalente à la densité électronique à l'état fondamental d'un système auxiliaire d'électrons non interagissant et baignant dans le champ moyen généré par toutes les particules du système [36]. Bien que non formellement prouvée, cette supposition nommée "*v-representability*" par Kohn [37] permet de très largement simplifier le problème en transformant l'équation de Schrödinger poly-électronique du système interagissant en un système d'équations mono-électroniques indépendantes du temps d'électrons non interagissant, s'écrivant pour chaque électron i :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2 + V_S[n(\vec{r})]\right]\phi_i(\vec{r}) = \epsilon_i\phi_i(\vec{r}) \tag{I.5}$$

Avec $\vec{r}$ le vecteur position et $V_S[n(\vec{r})]$ le potentiel fonctionnel de la densité électronique. Celui-ci peut être séparé en trois contributions :

$$V_S[n(\vec{r})] = V_{ext}[n(\vec{r})] + V_H[n(\vec{r})] + V_{xc}[n(\vec{r})] \tag{I.6}$$

Avec V_H le potentiel électrostatique classique de Hartree entre toutes les particules chargées du système et V_{xc} la fonctionnelle d'échange-corrélation regroupant les contributions non connues analytiquement, incluant l'écart entre V_H et le potentiel d'interaction électron-électron réel ainsi que l'écart entre le potentiel cinétique des électrons non interagissant et celui du système réel. On peut faire l'hypothèse que la contribution du potentiel d'échange-corrélation à l'énergie totale du système est petite en comparaison de celles de V_{ext} et V_H, et donc raisonnablement penser qu'une approximation de V_{xc} permettra de simuler de manière relativement précise les propriétés du système réel. Les approximations couramment utilisées pour V_{xc} sont présentées dans la section suivante.

2.1.2. Approximations utilisées : fonctionnelles (E_{xc}, vdW et DFT+U)

Par la construction de la fonctionnelle de la densité utilisée dans l'équation monoélectronique de Kohn-Sham séparant les effets électrostatiques à longue portée, on peut supposer que la fonctionnelle $V_{xc}[n(\vec{r})]$ peut être raisonnablement approximée par un potentiel local. Les auteurs ont donc proposé une première approximation de l'énergie d'échange-corrélation E_{xc} basée sur un gaz homogène et uniforme d'électrons de même densité électronique, la LDA (pour "*Local Density Approximation*"), E_{xc} et V_{xc} étant liés par :

$$V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}(\vec{r})}{\delta n(\vec{r})} \tag{I.7}$$

Et E_{xc}^{LDA} étant définie comme :

$$E_{xc}^{LDA}[n] = \int n(\vec{r}) \epsilon_{xc}^{LDA}[n(\vec{r})] d^3r \tag{I.8}$$

Avec $\epsilon_{xc}^{LDA}[n(\vec{r})]$ l'énergie d'un électron au point $\vec{r}$, dépendante uniquement de la densité $n(\vec{r})$ au voisinage de $\vec{r}$. Bien que ϵ_x^{LDA} soit connue analytiquement pour un gaz homogène et uniforme d'électron, ϵ_c^{LDA} doit être approximée et il existe donc plusieurs LDA. La variante LSDA (pour "Local Spin Density Approximation") sépare de plus la densité électronique en deux contributions de spin σ opposé. Malgré leur simplicité, la LDA et la LSDA reproduisent correctement les propriétés de nombreux systèmes. Cependant, elles ont tendance à surestimer l'énergie de liaison et donc à réduire les distances interatomiques. La GGA (pour "Generalized-Gradient Approximation") fût donc introduite par la suite pour prendre en compte non plus seulement la densité en un point mais également les dérivées spatiales de celle-ci. L'énergie d'échange-corrélation s'écrit alors :

$$E_{xc}^{GGA}[n^\sigma] = \int n(\vec{r}) \epsilon_x^{hom}[n(\vec{r})] F_{xc}(n^\sigma, |\nabla n^\sigma|) d^3r \tag{I.9}$$

Il existe de nombreuses variantes de la GGA appliquant différents facteurs d'accroissement $F_{xc}(n^\sigma, |\nabla n^\sigma|)$ à l'énergie d'échange $\epsilon_x^{hom}[n(\vec{r})]$ d'un gaz homogène, uniforme et non polarisé d'électrons. Par la suite, les interactions dispersives de van der Waals ont été incorporées à ces fonctionnelles, dans un premier temps par une correction empirique [38] puis de façon analytique [39, 40]. La prise en compte des interactions dispersives de van der Waals permet de mieux rendre compte des interactions dans certains systèmes, en particulier ioniques ou pour les gaz nobles, ainsi que de certaines propriétés chimiques telles que l'énergie de cohésion et l'enthalpie de formation dans les solides [25, 41-44]. Nous utilisons dans cette thèse uniquement une fonctionnelle basée sur la GGA-PBE [45] modifiée pour inclure les effets dispersifs non locaux de corrélation : la fonctionnelle optPBE-vdW [40, 41].

Malgré de très bons résultats sur une large variété de matériaux, la DFT dans le formalisme de Kohn-Sham souffre d'un problème d'auto-interaction poussant les électrons à se délocaliser. Ce problème est d'une importance particulière dans les matériaux à fortes corrélations électroniques dont font partie les oxydes d'actinides : sans correction supplémentaire, les fonctionnelles citées jusqu'ici prédisent une nature conductrice pour ces matériaux [46-50] contrairement à leur nature isolante observée expérimentalement (voir chapitre II). Pour pallier cela, trois méthodes sont couramment utilisées afin de rendre les fonctionnelles dépendante des orbitales électroniques : les fonctionnelles hybrides [51], la "*Self Interaction Correction*" [52] (abrégée SIC) ou l'ajout d'une contribution de Hubbard $E_{Hubbard}$ à l'énergie totale (méthode appelée par abus de langage DFT+U), cette dernière étant appliquée dans cette thèse. Elle consiste en une pénalisation énergétique des occupations fractionnaires des orbitales électroniques en redéfinissant la fonctionnelle de la densité comme suit :

$$E_{DFT+U}[n^\sigma(\vec{r})] = E_{DFT}[n^\sigma(\vec{r})] + E_{Hubbard}[n_m^{I,\sigma}(\vec{r})] - E_{DC}[n_m^{I,\sigma}(\vec{r})] \tag{I.10}$$

Avec $E_{Hubbard}[n_m^{I,\sigma}(\vec{r})]$ une contribution ne portant que sur les électrons fortement corrélés de la sous-couche électronique m d'un atome I et $E_{DC}[n_m^{I,\sigma}(\vec{r})]$ un terme de double comptage, une partie de la corrélation étant déjà prise en compte dans $E_{DFT}[n^\sigma(\vec{r})]$. Deux approches existent pour l'application du terme de Hubbard : celle de Lichtenstein [53] et celle de Dudarev [54], nécessitant de définir respectivement deux termes U et J ou bien seulement une valeur $U_{eff} = U - J$. Le terme U représente la contribution Coulombienne directe et le terme J l'interaction d'échange entre deux électrons de même spin. Dans les deux cas, on a [55] :

$$E_{Hubbard}[n_m^{I,\sigma}(\vec{r})] = \frac{1}{2} \sum_{m\sigma \neq m'\sigma'} W_{mm'}^{\sigma\sigma'} n_{m\sigma} n_{m'\sigma'} \tag{I.11}$$

Avec chaque élément $W^{\sigma\sigma'}_{mm'}$ de la matrice d'interaction W défini par :

$$W^{\sigma\sigma'}_{mm'} = (U_{mm'} - J_{mm'}\delta_{\sigma,\sigma'}) \tag{I.12}$$

Avec m et m' les nombres quantiques magnétiques, σ et σ' les spins, δ le symbole de Kronecker et $n_{m\sigma}$ le nombre d'électrons sur la spinorbitale (m, σ). L'approche de Dudarev est donc différente de l'approche de Lichtenstein par l'application du terme d'échange (inclus dans U_{eff}) quels que soient les spins des électrons considérés. Le terme de Hubbard est appliqué dans cette thèse dans le formalisme de Lichtenstein aux sous-couches électroniques $5f$ des actinides, les paramètres U et J choisis étant ceux ayant été déterminés précédemment par Kotani [56] par mesures XPS (pour "*X-ray Photoelectron Spectroscopy*") ou par des tests systématiques en DFT [43, 57, 58]. Nous retenons les couples (U ; J) suivant pour les actinides étudiés dans cette thèse : U (4,50 eV ; 0,54 eV), Pu (4,00 eV ; 0,70 eV) et Am (6,00 eV ; 0,75 eV).

2.1.3. Gestion des états métastables

Le terme $E_{DC}[n^{I,\sigma}_m(\vec{r})]$ de l'Équation I.10 n'étant pas connu analytiquement, il doit être approximé. Deux approximations existent : la méthode AMF (pour "*Around Mean Field*") ou FLL (pour "*Fully Localized Limit*", utilisée dans cette thèse), toutes deux introduites par Czyżyk et Sawatzky [59]. Le double comptage n'étant pas exact, la prise en compte des fortes corrélations par la DFT+U par la pénalisation énergétique des occupations fractionnaires des orbitales électroniques entraîne l'apparition de barrières d'énergies fictives entre les états d'occupations entières et donc de minima locaux dans l'énergie [60]. Une méthode spécifique doit donc être appliquée pour éviter de rester piégé dans l'un de ces états métastables. Trois techniques principales existent : le "*quasi-annealing*" [61], le "*U-ramping*" [62] et la procédure du contrôle des matrices d'occupations électroniques [57, 63, 64] (acronyme anglais OMC) développée au laboratoire. Dans cette thèse, nous utilisons cette dernière consistant à imposer, pendant les premiers pas électroniques d'un calcul, les matrices d'occupations électroniques des orbitales auxquelles est appliqué le terme de Hubbard afin de préconditionner la convergence de la simulation vers l'état fondamental du système. Cette technique est moins coûteuse en temps de calcul et plus efficace que les autres approches [60].

Pour cela, les matrices menant à l'état fondamental du système doivent être déterminées en amont du calcul. À cette fin, des tests sont réalisés sur le cristal parfait des oxydes simples pour toutes les matrices d'occupations diagonales et entières respectant le nombre d'électrons correspondant à l'état d'oxydation visé. Ces tests ont été réalisés au laboratoire par les doctorants précédant et les matrices obtenues pour U^{4+} [64], Pu^{4+} [26, 57], Am^{4+} et Am^{3+} [44]. Les matrices utilisées sont disponibles en Annexe A.

2.1.4. Traitement du magnétisme et couplage spin-orbite

La détermination des propriétés par calculs de structure électronique nécessite en théorie de laisser l'orientation magnétique évoluer librement dans les trois dimensions d'espace pendant la simulation, ainsi que de prendre en compte les effets du couplage spin-orbite (acronyme anglais SOC). Cependant, ces deux paramètres ajoutent un surcoût en temps de calcul important, dû respectivement à la représentation des électrons par des spineurs multipliant par quatre la taille des objets mathématiques manipulés par rapport au cas où le magnétisme est contraint unidirectionnellement et à l'ajout d'un terme supplémentaire dans le Hamiltonien de l'Équation I.5.

Les études réalisées au cours des dernières années [44, 65-69] ont par ailleurs montré que la simulation d'un ordre magnétique AFM-1*k* par plans sans prise en compte du SOC menait pour les oxydes d'actinides à des états énergétiques très proches de ceux obtenus en calcul AFM-3*k*+SOC, y compris sur les composés comportant de l'américium [44]. Nous simulons donc dans cette thèse les oxydes d'actinides avec un ordre magnétique AFM-1*k* par plans sans prendre en compte le couplage spin-orbite.

2.2. Potentiels interatomiques paramétrés

2.2.1. Généralités sur les potentiels interatomiques paramétrés

Les potentiels interatomiques paramétrés visent à approximer l'énergie potentielle réelle d'un système par une fonction paramétrée des positions atomiques. Ceci permet de réduire largement le temps de simulation en comparaison des calculs de structure électronique et donc de rendre possible l'étude de systèmes de plus grandes tailles et/ou sur des durées plus longues. Les contreparties sont la perte de la description explicite des effets électroniques ainsi que la nécessité de réaliser une phase d'optimisation et de validation des paramètres requérant une certaine connaissance préalable des propriétés du système étudié.

De par leur approximation de la nature quantique des interactions interatomiques réelles, les potentiels interatomiques ne peuvent pas reproduire simultanément l'ensemble des propriétés thermo-physico-chimiques d'un système et il peut donc exister de nombreux potentiels dans des formalismes variés, axés sur l'étude de différentes propriétés, pour un même système. De manière générale, les formalismes ont eu tendance à se complexifier avec le temps et l'accès à des machines plus puissantes afin de reproduire plus fidèlement les propriétés désirées sur des plages de conditions de pression et température plus larges.

Il existe deux grandes catégories de potentiels interatomiques. Les potentiels physiques traditionnels sont des fonctions mathématiques analytiques issues de considérations physiques et comportant un nombre réduit de paramètres à ajuster. Les potentiels

numériques sont quant à eux basés sur le machine-learning pour ajuster un grand nombre de paramètres non physiques afin de reproduire au mieux les propriétés du système étudié. Les potentiels physiques sont relativement peu coûteux en ressources de calcul en comparaison des potentiels numériques mais sont moins flexibles.

2.2.2. Ion rigide, charge variable et modèles polarisables

Il existe deux principales possibilités pour représenter les atomes dans les simulations utilisant des potentiels interatomiques : le modèle de l'ion rigide et les modèles polarisables. Le modèle de l'ion rigide traite les atomes comme des particules ponctuelles sur lesquels des forces sont appliquées en fonction des distances interatomiques. Dans ce modèle, l'atome n'est pas modifié par son environnement au cours de la simulation. Pour pallier cela, deux variations de la représentation atomique ont été introduits afin de rendre compte des effets de l'environnement sur l'atome en lui-même. Une première approche consiste simplement à laisser la charge électrique atomique varier au cours de la simulation par l'approche d'équilibration de charge (QEq) [70-72], en fournissant au potentiel des paramètres supplémentaires analogues à l'électronégativité. Les modèles polarisables *"core-shell"* [73] ou de Drude [74], plus poussés, séparent chaque atome en deux sous-particules chargées reliées par un ressort, l'une représentant le noyau et l'autre le nuage électronique.

Les modèles polarisables permettent de décrire les propriétés diélectriques des matériaux mais sont plus coûteux que le modèle de l'ion rigide. L'intégration du mouvement de l'enveloppe électronique ajoute également une complexité numérique par sa dynamique très rapide ainsi que par le choix difficile de la masse à attribuer à cette particule satellite. De ce fait, les modèles polarisables ne sont généralement utilisés que lorsque les effets dûs à la polarisation sont significatifs.

2.2.3. Potentiels de paire

Les potentiels de paire permettent le calcul de l'énergie potentielle d'une configuration atomique par la somme des contributions de paire entre tous les atomes. L'énergie potentielle d'un atome i s'écrit :

$$E_i = \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \phi_{\alpha\beta}(r_{ij}) \tag{I.13}$$

Un terme de double comptage $\frac{1}{2}$ est pris en compte sur la somme des énergies de paire. La fonction $\phi_{\alpha\beta}(r_{ij})$ est le potentiel interatomique. Il en existe plusieurs formes visant à reproduire les différentes contributions physiques à l'énergie du système. Nous ne présenterons ici que quelques potentiels d'intérêt pour l'étude de solides ioniques.

Par l'aspect chargé des ions constituant le cristal, une contribution électrostatique est nécessaire dans le traitement des interactions. Celle-ci est modélisée par le potentiel Coulombien [75] incluant potentiellement un coefficient d'écrantage, de formule générale :

$$\phi_C(r_{ij}) = \frac{Q_i Q_j}{4\pi\varepsilon_0 r_{ij}} \varphi(r_{ij}/a) \tag{I.14}$$

Avec Q_i et Q_j les charges des ions i et j respectivement, $\varphi(r_{ij}/a)$ une fonction d'écrantage telle que $\varphi(r_{ij}/a) \to 1$ quand $r_{ij} \to 0$, et a le paramètre d'écrantage. Les charges Q_i et Q_j ne sont pas nécessairement les charges réelles mais peuvent être des charges effectives obtenues en appliquant un coefficient d'ionicité ζ aux charges formelles Z. La proportionnalité à la charge réelle assure que la cellule soit globalement électriquement neutre. On a donc :

$$Q = \zeta Z|e| \tag{I.15}$$

Avec e la charge électrique élémentaire. Le potentiel Coulombien étant à longue portée, il doit être sommé sur toutes les paires d'ions du système. Les sommations d'Ewald [76] ou PPPM (acronyme anglais pour "*Particle-Particle Particle-Mesh*") [77, 78] dans l'espace réciproque sont couramment utilisées à cette fin.

En plus de l'interaction électrique à longue portée, il est nécessaire de prendre en compte les interactions de paire à courte portée pour donner naissance à un puits d'énergie potentielle. Les interactions à courte portée sont généralement calculées dans un volume défini par un rayon de coupure imposé par l'utilisateur afin d'accélérer massivement la vitesse de simulation. Le potentiel de Morse [79] modélise une contribution covalente dans l'interaction de paire par la somme d'un terme attractif et d'un terme répulsif. Il est défini par :

$$\phi_M(r_{ij}) = D_{\alpha\beta}\left(e^{-2\gamma_{\alpha\beta}\left(r_{ij}-r^0_{\alpha\beta}\right)} - 2e^{-\gamma_{\alpha\beta}\left(r_{ij}-r^0_{\alpha\beta}\right)}\right) \tag{I.16}$$

Avec α et β les types d'espèces chimiques des atomes respectivement i et j, $-D_{\alpha\beta}$ et $r^0_{\alpha\beta}$ respectivement l'énergie et la distance au minimum du puits de potentiel et $\gamma_{\alpha\beta}$ un paramètre affectant la largeur du puits. Ce potentiel correspond à un potentiel harmonique avec correction anharmonique et reproduit donc mieux les interactions interatomiques, notamment à plus haute énergie. Par sa forme simple (seulement trois paramètres à ajuster), le potentiel de Morse reste un potentiel interatomique largement utilisé.

Le potentiel de Buckingham [80] décrit quant à lui à la fois la répulsion à courte portée due à l'interpénétration des couches électroniques de cœur, et l'attraction par

les interactions de Van der Waals. Il est défini par une somme pondérée de la partie répulsive et de la partie attractive :

$$\phi_B(r_{ij}) = A_{\alpha\beta} \exp\left(\frac{-r_{ij}}{\rho_{\alpha\beta}}\right) - \frac{C_{\alpha\beta}}{r_{ij}^6} \tag{I.17}$$

Avec à nouveau α et β les types d'espèces chimiques des atomes respectivement i et j, $A_{\alpha\beta}$ et $C_{\alpha\beta}$ les coefficients de pondération des contributions respectivement répulsive et attractive, et $\rho_{\alpha\beta}$ un paramètre associé à la densité électronique influençant la distance d'effet de la partie répulsive du potentiel. Similairement au potentiel de Morse, le potentiel de Buckingham nécessite d'ajuster seulement trois paramètres et reste donc très utilisé aujourd'hui.

Une variante plus poussée du potentiel de Buckingham offre plus de flexibilité en séparant les paramètres $A_{\alpha\beta}$, $\rho_{\alpha\beta}$ et $C_{\alpha\beta}$ en des fonctions de paramètres a, b et c dépendant des types d'espèces chimiques α et β des atomes individuels respectivement i et j :

$$\phi_B(r_{ij}) = f_0(b_\alpha + b_\beta) \exp\left(\frac{a_\alpha + a_\beta - r_{ij}}{b_\alpha + b_\beta}\right) - \frac{c_\alpha c_\beta}{r_{ij}^6} \tag{I.18}$$

Pour de fortes valeurs du paramètre $C_{\alpha\beta}$ ou du produit $c_\alpha c_\beta$, le potentiel de Buckingham peut cependant devenir attractif à très courte portée. Pour contrer cela, il peut être modifié par l'ajout d'une partie purement répulsive à très courte distance pour éviter les comportements non physiques. Deux modifications couramment utilisées sont la variante "4-ranges Buckingham" (Équation I.19) ou l'ajout d'un potentiel répulsif dans le formalisme Ziegler-Biersack-Littmark (ZBL) [81] modélisant la forte répulsion nucléaire, mais d'autres approches – telles que l'ajout d'un simple terme en D/r^{12} – existent.

$$\phi_{\text{B-4-ranges}}(r_{ij}) = \begin{cases} A_{\alpha\beta} \exp\left(\frac{-r_{ij}}{\rho_{\alpha\beta}}\right) & \text{si } r < r_1 \\ \text{polynôme de degré 5} & \text{si } r_1 < r < r_{\min} \\ \text{polynôme de degré 3} & \text{si } r_{\min} < r < r_2 \\ -\frac{C_{\alpha\beta}}{r^6} & \text{si } r > r_2 \end{cases} \tag{I.19}$$

Malgré leur apparente simplicité, les potentiels de paire peuvent donner lieu à des phénomènes complexes et reproduire correctement certaines propriétés telles que l'expansion thermique d'un matériau. Cependant, certaines limitations sont inhérentes à ce type de formalisme. On peut notamment citer la non dépendance angulaire des liaisons chimiques, la non dépendance des énergies de liaison au nombre de liaisons existantes, et l'impossibilité de reproduire l'inégalité de Cauchy $C_{12} \neq C_{44}$.

2.2.4. Potentiels à N-corps

Les potentiels à N-corps introduisent comme leur nom l'indique une contribution allant au-delà de celle des simples termes de paires dans la définition de l'énergie potentielle. Daw et Baskes ont développé l'"Embedded Atom Method" (EAM) [82, 83] dans l'optique d'ajouter aux potentiels de paire une dépendance à l'environnement atomique proche, représentant l'énergie nécessaire pour intégrer un atome i dans la densité électronique $\bar{\rho}_i$ générée par ses voisins. La définition générale de l'énergie potentielle d'un atome i dans un formalisme EAM est la suivante :

$$E_i = \frac{1}{2}\sum_{j\neq i}\phi_{\alpha\beta}(r_{ij}) + F(\bar{\rho}_i) \tag{I.20}$$

Avec :

$$\bar{\rho}_i = \sum_{j\neq i}\rho(r_{ij}) \tag{I.21}$$

Trois fonctions sont donc à définir lors de la mise au point d'un potentiel dans le formalisme EAM : le potentiel de paire $\phi_{\alpha\beta}(r_{ij})$, l'évolution de la densité électronique avec la distance $\rho(r_{ij})$ et la fonction $F(\bar{\rho}_i)$ de la densité électronique à la position de l'atome i représentant l'énergie d'intégration de cet atome dans cette densité. Le potentiel de paire peut par exemple être construit par une combinaison des potentiels présentés dans la section 2.2.3. Le choix concernant les deux autres fonctions est restreint physiquement : $\rho(r_{ij})$ doit être monotone et décroissante avec la distance r_{ij} ; $F(\bar{\rho}_i)$ est limitée aux fonctions non linéaires et particulièrement celles possédant une courbure positive afin de reproduire l'inégalité de Cauchy $C_{12} \neq C_{44}$.

Les formalismes Stillinger-Weber [84], de Tersoff [85] et EDIP [86] intègrent quant à eux une dépendance aux angles formés par des triplets d'atomes à un potentiel de paire afin de reproduire la directionnalité des liaisons covalentes. Les deux approches furent par la suite combinées par Baskes dans le formalisme MEAM [87] (pour "*Modified Embedded Atom Method*") incluant à la fois le concept de densité électronique et une dépendance angulaire de celle-ci afin de rendre plus complète la description des matériaux covalents.

2.2.5. Potentiels numériques

Les potentiels numériques appelés par abus de langage *"Machine-Learning"* (abrégé ML, ou MLIP pour *"Machine-Learning Interatomic Potentials"*) se développent rapidement. Leur forme exacte est variée, mais la plupart visent à déduire l'énergie potentielle d'un atome à partir de descripteurs de son environnement local afin de reproduire au mieux les énergies et force préalablement obtenues par calculs de structure électro-

nique sur un ensemble de configurations atomiques données, ce qui peut être limitant pour les composés dans lesquels les interactions longue portée sont significatifs [88]. La construction de la base de données est cruciale et limitante dans le cas des MLIP de par le coût en temps CPU des calculs *ab initio* et la nécessité d'inclure des environnement atomiques variés, ce qui n'est faisable que pour un nombre réduit d'espèces chimiques en simultané. Les MLIP n'étant pas utilisés dans cette thèse, ils ne sont pas décrits en détail.

2.2.6. Optimisation des paramètres

La mise au point d'un potentiel interatomique, quel que soit son formalisme, passe nécessairement par une étape d'optimisation des paramètres ajustables physiques et/ou numériques du modèle pour reproduire au mieux une base de données choisie. La procédure générale d'optimisation des paramètres consiste en deux étapes majeures :

1. Le choix de la base de données de référence
2. La sélection des paramètres de l'optimisation : fonctions de coût, algorithme de minimisation et plages d'optimisation des paramètres

La base de données ne doit pas contenir l'ensemble des informations disponibles sur le système étudié afin de garder suffisamment de points de comparaison pour la validation des paramètres obtenus. Dans le cas des potentiels physiques, la base de données est généralement constituée de propriétés thermo-physico-chimiques obtenues par mesures expérimentales ou par calcul de structure électronique, telles que les paramètres de maille, l'incrément d'enthalpie, les propriétés élastiques ou encore les énergies de défaut. Les potentiels numériques basés sur des descripteurs de l'environnement atomique ne peuvent utiliser que des bases de données construites par calculs de structure électronique.

Les paramètres de l'optimisation doivent être sélectionnés avec soin au cas par cas en prenant en compte les incertitudes de la base de données, le nombre de paramètres optimisés simultanément, la physique que ceux-ci représentent et la puissance de calcul à disposition. En particulier, les fonctions coût doivent être élaborées avec rigueur afin de trouver le jeu de paramètres représentant le meilleur compromis entre les différentes propriétés recherchées, certaines d'entre elles pouvant largement varier d'un jeu de paramètres à l'autre tandis que d'autres sont plus limitées par le formalisme du potentiel interatomique utilisé.

Nous utilisons dans cette thèse les logiciels d'optimisation PPROFIT [89] et DAKOTA [90] pour l'optimisation des paramètres de potentiel interatomique. Leur fonc-

tionnement est similaire et est schématisé sur la Figure I.3. Il consiste en la réalisation itérative d'une série de simulations définies par l'utilisateur pour des combinaisons variées de valeurs pour les termes d'interaction permettant d'explorer au mieux l'espace des paramètres et de minimiser la fonction objectif globale.

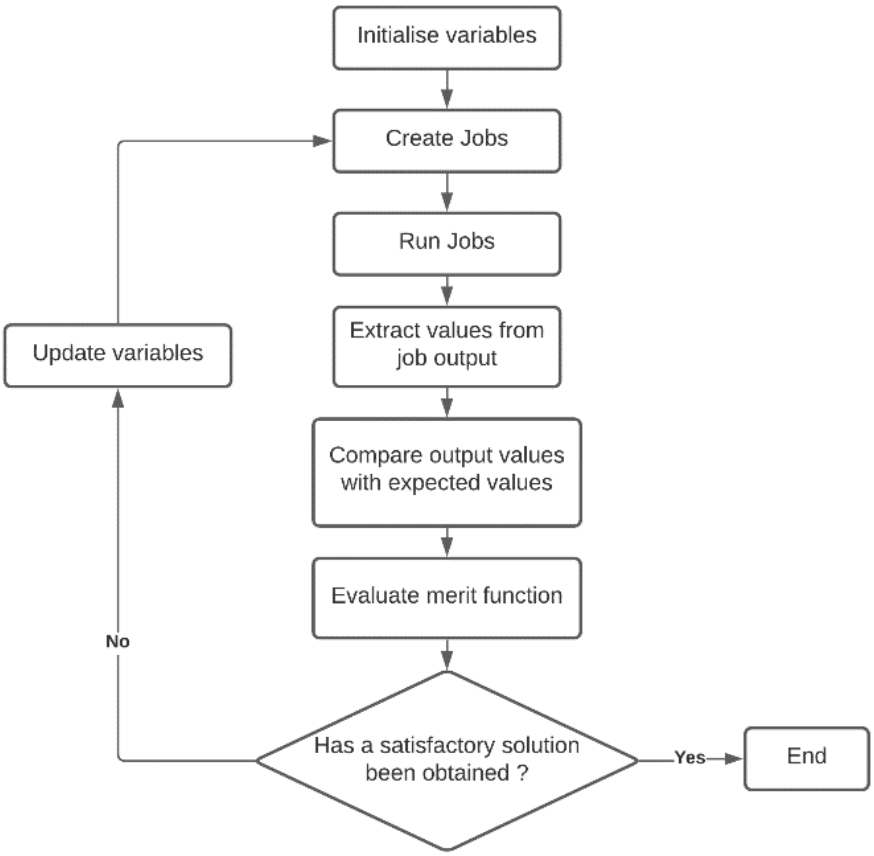


FIGURE I.3 – *Schéma de fonctionnement des logiciels PPROFIT et DAKOTA pour l'optimisation de paramètres de potentiels interatomiques, reproduit de [89]*

2.2.7. Formalismes utilisés pour l'étude des oxydes d'actinides

De nombreux potentiels ont été développés pour l'étude des oxydes d'actinides durant les dernières décennies, la plupart étant consacrés à UO_2 [91]. En raison de la nature majoritairement ionique des liaisons chimiques dans ces oxydes [92] [93], le modèle de l'ion rigide – plus simple et largement moins coûteux que les modèles polarisables – est bien adapté à la description des interactions interatomiques pour ces composés et permet d'accéder aux propriétés d'intérêt notamment à haute température.

Plusieurs potentiels de paire ont notamment été développés au cours des années 2000 et ont été largement utilisés par la suite : les potentiels de Morelon [94], Basak [95], Arima [96], Yakub [97] et Potashnikov [98], construits à partir de différentes combinaisons des potentiels de Coulomb, Buckingham, Morse et ZBL présentés dans

la section 2.2.3. Ils permettent généralement uniquement l'étude des oxydes d'actinides simples bien que certains incluent également explicitement des termes permettant de traiter les composés (U,Pu)O_2.

Ces potentiels reproduisent bien le paramètre de maille de UO_2 dans les conditions standard de température et de pression et raisonnablement bien l'expansion thermique jusqu'à la température de fusion réelle de ce matériau mais souffrent cependant des limitations inhérentes aux potentiels de paire, notamment au regard des propriétés élastiques [99]. Cela a justifié le développement d'un potentiel à N-corps dans le formalisme EAM pour l'étude spécifique des dioxydes d'actinide, nommé "Cooper-Rushton-Grimes" [23] et présenté dans la section suivante. C'est le formalisme utilisé pour les simulations en potentiel empirique de cette thèse. Le développement de potentiels numériques pour l'étude des oxydes d'actinides n'en est quant à lui qu'à ses débuts et la complexité des calculs DFT portant sur ces composés fortement corrélés électroniquement est limitante, mais les premiers résultats concernant UO_2 semblent prometteurs [31, 100].

2.2.8. Formalisme Cooper-Rushton-Grimes (CRG)

Le potentiel Cooper-Rushton-Grimes (CRG) [23] est un potentiel interatomiqe à ions rigides de type EAM dans lequel l'énergie potentielle d'un atome i s'exprime :

$$E_i = \frac{1}{2}\sum_{j\neq i}\phi_{\alpha\beta}\left(r_{ij}\right) - G_\alpha\sqrt{\sum_{j\neq i}\sigma_\beta\left(r_{ij}\right)} \tag{I.22}$$

Avec pour évolution radiale de la densité électronique autour d'un atome :

$$\sigma_\beta\left(r_{ij}\right) = \frac{n_\beta}{r_{ij}^8}\frac{1}{2}(1 + erf(20(r_{ij} - 1.5))) \tag{I.23}$$

Le potentiel de paire $\phi_{\alpha\beta}(r_{ij})$ est la somme des potentiels de Coulomb, Morse et Buckingham (dans sa variante exprimée en Équation I.17) présentés en section 2.2.3., un rayon de coupure de 11 Å étant appliqué aux interactions à courte portée. Le potentiel de Morse n'est utilisé que pour les interactions métal-oxygène. Le terme attractif du potentiel de Buckingham n'est appliqué qu'aux interactions oxygène-oxygène et sa faible valeur ne nécessite pas d'incorporer un terme purement répulsif à très courte portée. Enfin, le potentiel coulombien utilise des charges effectives calculées à partir de l'Équation I.15 en appliquant à la charge réelle un coefficient d'ionicité de 0,5552 dont la valeur fût déterminée précédemment par Yakub [101] pour son propre potentiel interatomique.

Une fonction d'erreur est ajoutée dans le calcul de la densité électronique afin de s'assurer que les effets N-corps à courte portée ne surpassent pas les forces répulsives du potentiel de Buckingham, ce qui entraînerait un comportement non physique du potentiel. La densité électronique est ensuite passée à la fonction calculant l'énergie d'intégration de l'atome dans celle-ci, ici l'opposé d'une simple racine carrée (remplissant effectivement la condition d'une courbure positive mentionnée en section 2.2.4.) pondérée par un coefficient G_α représentant ainsi la "sensibilité" de l'espèce chimique α aux effets à N-corps. Ceux-ci peuvent être perçus comme une perturbation appliquée à la contribution de paire, majoritaire, et ont notamment pour effet de diminuer l'énergie des liaisons successivement crées par un même atome.

Ce formalisme a démontré sa capacité à reproduire de nombreuses propriétés structurales, énergétiques et élastiques des dioxydes d'actinides ainsi que leur évolution avec la température [22, 24, 28, 102-109]. L'un des avantages de ce potentiel est la facilité avec laquelle les termes intercationiques pour un couple d'espèces chimiques $\alpha - \beta$ peuvent être créés à partir de la moyenne géométrique des termes d'interaction $\alpha - \alpha$ et $\beta - \beta$, facilitant ainsi grandement la simulation des oxydes mixtes d'actinides.

3. Exploration de la Surface d'Énergie Potentielle (SEP)

3.1. Dimensions et points remarquables de la SEP

Le choix du traitement des interactions interatomiques associe mathématiquement une configuration d'atomes à une énergie potentielle. On peut représenter le paysage énergétique d'un système dans l'espace des configurations atomiques par une hypersurface, communément appelée Surface d'Énergie Potentielle et abrégée SEP. La dimension de cette hypersurface est dépendante du traitement des interactions interatomiques ainsi que des éventuelles symétries du système qui peuvent parfois largement réduire sa complexité.

Sans prendre en compte les symétries, la SEP est de dimension $3N$ avec N le nombre d'objets simulés. En utilisant des potentiels interatomiques, N correspond au nombre d'atomes dans le modèle de l'ion rigide ou au double du nombre d'atomes pour les modèles polarisables *"core-shell"* et de Drude de par la séparation de chaque atome en deux sous-particules (voir section 2.2.2.). Dans le cas des calculs de structure électronique, la SEP est théoriquement la somme de deux contributions nucléaire et électronique de dimension totale $3(N_{noyaux} + n_{electrons})$. Cependant, l'utilisation de la densité électronique en DFT réduit à $3N + 3$ le nombre de degrés de liberté, et l'on suppose de plus que la densité électronique est toujours à l'état fondamental correspondant à la position instantanée des noyaux (voir section 2.1.1.) ; permettant ainsi de se concentrer sur l'exploration de la SEP nucléaire.

Dans les deux cas, cette hypersurface, schématisée en deux dimensions sur la Figure I.4, comprend des vallées définies comme étant des points auxquels toutes les dérivées secondes sont positives et des points-selle définis comme étant des points auxquels au moins l'une des dérivées secondes est positive et au moins l'une des dérivées secondes est négative. Les vallées correspondent aux configurations stables (minimum global) ou métastables (minima locaux) et les différences d'énergie entre les minima et les points-selle les séparant sont les barrières d'énergie potentielle entre ces états. L'étude de la surface d'énergie potentielle est réalisée par des méthodes d'exploration qui peuvent être locales ou globales, présentées respectivement dans les sections 3.2. et 3.3.

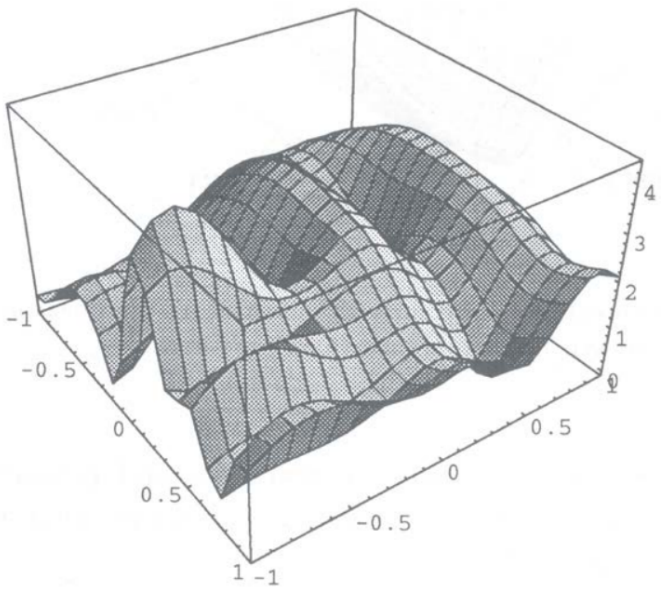


FIGURE I.4 – *Représentation schématique d'une surface d'énergie potentielle dans un espace en deux dimensions*

3.2. Exploration locale

L'exploration locale vise à atteindre le minimum énergétique le plus proche du point de départ de l'exploration dans l'espace des configurations. Pour cela, on calcule les forces agissant sur les atomes et on effectue un petit déplacement des atomes dans la direction correspondante, permettant de diminuer l'énergie, avant de calculer à nouveau les forces. La convergence au miminum énergétique est atteinte quand les forces sur tous les atomes sont nulles, indiquant effectivement une position d'équilibre. Il est à noter que les atomes n'ont pas d'inertie dans ce type de simulation : ils se déplacent à chaque pas dans la direction de la force qu'ils subissent. Le calcul peut cependant converger vers un état métastable, il faut donc commencer la simulation avec une configuration atomique au plus proche de l'état final attendu.

Plusieurs algorithmes de minimisation existent, mais le plus utilisé est celui du gradient conjugué [110] consistant à déplacer les atomes dans la direction de la force qu'ils subissent uniquement lors du premier pas. Les pas suivant sont une alternance d'essais et de corrections de déplacement d'atomes permettant d'exploiter au maximum les informations acquises lors des pas précédents, assurant ainsi une convergence en une maximum de $3N$ pas avec N le nombre de degrés de liberté mais requérant généralement largement moins d'itérations. C'est l'algorithme utilisé pour la minimisation des positions atomiques dans cette thèse, aussi bien en DFT+U qu'en potentiel interatomique. Bien que la pression extérieure puisse être imposée, les méthodes d'exploration locale ne permettent d'accéder qu'au propriétés que de systèmes à 0 K.

3.3. Exploration globale

3.3.1. Méthodes Monte Carlo

Les méthodes dites de Monte Carlo forment une classe de techniques algorithmiques stochastiques dont l'application à l'étude de systèmes atomiques permet d'explorer l'espace des configurations de façon globale. Les algorithmes utilisés sont des variantes de l'algorithme de Metropolis [111] basé sur une boucle en trois étapes :

1. Application d'une transformation à la configuration atomique i actuelle d'énergie E_i : ajout ou retrait d'un atome ; variation de la position d'un atome, d'un type atomique ou du volume de la cellule
2. Calcul de l'énergie potentielle de la nouvelle configuration $i+1$ obtenue
3. Acceptation ou rejet de la nouvelle configuration d'énergie E_{i+1} avec une probabilité $exp(\frac{\Delta E}{k_B T})$ où $\Delta E = E_{i+1} - E_i$

Cette approche offre les avantages de permettre la variation du nombre et/ou des types d'atomes et de ne pas être limitée à l'étude de processus rapides devant la durée d'une simulation. En effet, l'évolution non physique du système permet de s'affranchir des barrières cinétiques tout en conservant la distribution thermodynamique visée. Elle ne permet cependant pas d'obtenir la contribution cinétique à l'énergie totale et n'est pas utilisée dans cette thèse.

3.3.2. Simulation de la Dynamique Moléculaire (DM)

1) Principe général

La simulation de la Dynamique Moléculaire (DM) consiste en la simulation de l'évolution des positions atomiques d'un système avec le temps. Pour cela, les forces $\vec{F}_i$

agissant sur chaque atome i sont calculées à partir du gradient de l'énergie potentielle $\vec{F}_i = -\nabla E_i^p$; et le temps est discrétisé en pas de temps d'une durée Δt servant à l'intégration numérique du principe fondamental de la dynamique classique $\vec{F}_i = m_i \ddot{r}$. L'intégration est généralement réalisée par l'algorithme "saute-mouton" [112] où celui du Verlet [113] utilisé dans cette thèse. Ce dernier met à jour la position et la vitesse d'un atome i de la manière suivante :

$$\vec{r}_i(t + \Delta t) = 2\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(t - \Delta t) + \frac{\vec{F}_i(t)}{m_i}\Delta t^2 \tag{I.24}$$

$$\vec{v}_i(t) = \frac{\vec{r}_i(t + \Delta t) - \vec{r}_i(t - \Delta t)}{2\Delta t} \tag{I.25}$$

Avec une erreur de l'ordre de Δt^4 pour les positions et de Δt^2 pour les vitesses. L'une des propriétés rendant l'algorithme du Verlet particulièrement intéressant est le fait que les erreurs ne s'accumulent pas, permettant des simulations stables sur de longues durées.

Contrairement aux minimisations et à d'autres méthodes d'exploration globales telles que les algorithmes Monte Carlo, la simulation de la dynamique moléculaire prend explicitement en compte le mouvement des atomes et permet ainsi d'explorer non plus uniquement l'espace des configurations mais bien l'espace des phases de dimensions $6N$ avec pour chaque atome trois coordonnées de position et trois coordonnées de vitesse. Cela permet d'accéder à la contribution cinétique de l'énergie totale et ainsi de calculer des propriétés hors équilibre. L'imposition des conditions de température et de pression se fait au travers respectivement d'un thermostat et d'un barostat, dont le principe est décrit en section 4.2.2.

2) Spécificités de la Dynamique Moléculaire *ab initio*

La première méthode de Dynamique Moléculaire *ab initio* (acronyme anglais AIMD) à avoir été largement utilisée est celle de Car-Parrinello [114]. Celle-ci unifie le mouvement des noyaux atomiques – traités comme des particules classiques – et des électrons – traités par le formalisme de Kohn-Sham – dans un même Lagrangien fictif. Une autre approche, nommée "Dynamique Moléculaire de Born-Oppenheimer", consiste au contraire à séparer les mouvements nucléaires de l'étude des électrons dans deux boucles de calcul distinctes. Cette dernière se rapproche de la dynamique moléculaire classique puisqu'à chaque pas de temps "externe" (ionique) les forces sont appliquées aux noyaux, la différence étant qu'elles sont ici déterminées par l'état électronique du système obtenu par une boucle de calcul "interne" (électronique). C'est cette méthode qui est utilisée pour les calculs AIMD de cette thèse. Il est important de noter deux approximations qu'elle engendre (la première étant commune avec la méthode de Car-Parrinello) :

1. Une énergie électronique fictive est introduite dans l'énergie totale E
2. Les forces sont obtenues en dérivant non pas l'énergie totale E mais une généralisation de l'énergie libre F

Le premier point découle du fait qu'il n'est pas possible de reproduire la dynamique réelle des électrons sans avoir recours à l'équation de Schrödinger dépendante du temps. L'énergie fictive ajoutée au système électronique permet alors de reproduire la statistique de Fermi-Dirac [115, 116] du remplissage des orbitales électroniques et donc de s'éloigner d'autant plus de l'état fondamental que la température visée est élevée. Cependant, cela à pour effet de rendre inapplicable le principe variationnel à l'énergie totale E et entraîne donc le second point : il est nécessaire d'utiliser une fonction d'énergie libre généralisée F, construite à partir de E et du remplissage des orbitales électroniques, et dont la dérivation est par ailleurs moins onéreuse que celle de E.

4. Calcul des propriétés

4.1. Logiciels utilisés

Les calculs de cette thèse sont réalisés avec les logiciels LAMMPS (pour "*Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator*") [117] pour les calculs en potentiel empirique et avec VASP (pour "*Vienna Ab initio Simulation Package*") [118-120] pour les calculs basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité.

4.2. Contrôle des conditions thermodynamiques

4.2.1. Ensembles thermodynamiques

La thermodynamique statistique définit le concept d'ensemble thermodynamique, formalisant l'existence d'un grand nombre Ω d'états microscopiques (correspondant à des points dans l'espace des phases) menant à un même état macroscopique à l'équilibre [121]. Ces ensembles permettent de se placer dans un cadre d'étude simplifié où plusieurs des variables qui peuvent habituellement varier indépendamment se retrouvent fixées. Les grandeurs d'intérêt sont notamment le nombre de particules N, le potentiel chimique μ, le volume V, la pression P, la température T, l'énergie E et l'enthalpie H. Certaines de ces grandeurs sont directement liées : N et μ (aspect chimique) ; P et V (aspect mécanique) ; H, T et E (aspect thermique). Les ensembles thermodynamiques sont couramment symbolisés par les initiales des variables fixées, une de chaque groupe, les plus important étant les ensembles NVE, NVT, NPT, NPH et μVT. Les ensembles d'intérêt dans cette thèse sont l'ensemble micro-canonique NVE et l'ensemble isobare-isotherme NPT.

L'ensemble NVE décrit un système pour lequel le nombre de particules, le volume et l'énergie totale sont fixés, c'est à dire un système isolé. Le potentiel thermodynamique dans cette limite est l'entropie de Boltzmann $S = k_B \ln \Omega$ qui atteint sa valeur maximum à l'équilibre. Bien que l'ensemble NVE ne soit pas réaliste, un système parfaitement isolé n'étant jamais atteint, il présente l'intérêt de rendre possible la simulation à l'échelle atomique des transitions de phase pour des systèmes de petite taille, ce qui est mis à profit avec la "*Z-Method*" présentée en section 4.4. L'ensemble NVE est particulièrement sensible au choix du pas de temps d'intégration de la dynamique moléculaire et nécessite généralement de le diminuer d'un facteur quatre à dix en comparaison des calculs dans d'autres ensembles thermodynamiques afin d'assurer que l'énergie reste effectivement constante.

L'essentiel des calculs est fait dans l'ensemble NPT décrivant quant à lui un système pour lequel le nombre de particules reste constant mais étant en contact avec un thermostat et un barostat avec lesquels il équilibre continuellement respectivement sa température et sa pression. Le potentiel thermodynamique associé est alors l'enthalpie libre $G = U + PV - TS$ qui est minimale à l'équilibre. Cet ensemble thermodynamique permet de réaliser des simulations dans des conditions accessibles expérimentalement – par exemple en imposant les conditions standard de température et de pression – afin de faciliter la comparaison avec les données disponibles dans la littérature et de générer en retour des données dans des conditions réalistes. Les concepts de thermostat et barostat sont détaillés dans la section suivante.

À partir de l'hypothèse ergodique énonçant que la moyenne temporelle d'une grandeur physique est égale à la moyenne de cette même grandeur sur les différents micro-états accessibles au système [122], il est possible de s'appuyer sur ces ensembles thermodynamiques pour calculer les différentes grandeurs d'intérêt en appliquant différentes techniques de calcul explorant l'espace des configurations ou l'espace de phases de manière globale. Les minimisations d'énergie n'utilisent pas les ensembles thermodynamiques.

4.2.2. Thermostats et barostats

Les thermostats et barostats sont des réservoirs supposés infinis, respectivement de température et de pression, servant à maintenir ces grandeurs quasi-constantes dans une simulation. Ils sont donc utilisés dans les ensembles fixant l'une, l'autre, ou les deux grandeurs : les thermostats sont appliqués à l'ensemble NVT, les barostats à l'ensemble NPH, et les deux conjointement à l'ensemble NPT.

Il existe de nombreux modèles de thermostats. L'approche naïve est de réajuster directement les vitesses atomiques par un facteur quantifiant l'écart entre la température du système et la température visée. Cependant, utilisée telle quelle, cette

approche est trop rigide et peut entraîner des violations du théorème d'équipartition de l'énergie [123]. Deux autres modèles de thermostat basés sur le réajustement des vitesses ont donc été développés : celui d'Andersen [124], stochastique, et celui de Berendsen [125], déterministe. Une autre approche consiste à résoudre les équations de Langevin [126, 127] introduisant aléatoirement à la quantité de mouvement d'un atome i des contributions respectant une distribution Gaussienne de variance σ_i^2 :

$$\dot{r}_i = \frac{p_i}{m_i} \tag{I.26}$$

$$\dot{p}_i = F_i - \gamma_i p_i + f_i \tag{I.27}$$

$$\sigma_i^2 = \frac{2 m_i \gamma_i k_B T_{aimed}}{\Delta t} \tag{I.28}$$

Avec k_B la constante de Boltzmann, γ_i un coefficient de friction et f_i la contribution aléatoire de ce thermostat. C'est le thermostat utilisé dans cette thèse pour les calculs de dynamique moléculaire *ab initio*. Enfin, le thermostat de Nosé-Hoover [128, 129], utilisé pour les calculs de dynamique moléculaire en potentiel empirique de cette thèse, consiste à introduire un coefficient multiplicateur dynamique ζ (généralement appelé de "friction" bien qu'il puisse amplifier la vitesse) dans le calcul de l'accélération d'un atome i :

$$m_i \frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2} = \vec{F}_i - \zeta m_i \vec{v}_i \tag{I.29}$$

Avec pour évolution temporelle du coefficient multiplicateur :

$$\frac{d\zeta(t)}{dt} = \frac{1}{T_{damp}} \left[\sum_{i=1}^{N} m_i \frac{v_i^2}{2} - \frac{3N+1}{2} k_B T_{aimed} \right] \tag{I.30}$$

Où k_B est la constante de Boltzmann et T_{damp} un paramètre lié au temps de relaxation de la température, seule variable autre que la température visée T_{aimed} à devoir être fournie au thermostat. Le thermostat de Nosé-Hoover permet de générer une distribution canonique correcte et est couramment utilisé pour les calculs à température fixée.

Les barostats sont basés sur les mêmes approches que celles des thermostats mais viennent ajuster la taille de la cellule de simulation et non pas la vitesse des atomes. Trois barostats sont couramment utilisés : ceux de Berendsen, Langevin et Nosé-Hoover, chacun existant dans des versions isotrope et anisotrope. Nous utilisons dans cette thèse la version anisotrope du barostat de Langevin, introduisant simplement un coefficient de friction sur l'ajustement du volume de la boîte, pour les calculs AIMD ; et de celui de Nosé-Hoover [130, 131] pour les simulations de dynamique moléculaire en potentiel empirique. Celui-ci définit la dérivée seconde de la déformation ϵ par :

$$\ddot{\epsilon} = \frac{V(P - P_{aimed})}{k_B T P_{damp}^2} \tag{I.31}$$

Avec à nouveau un seul paramètre P_{damp}, lié au temps de relaxation du volume du système, à fournir en plus de la valeur de pression désirée P_{aimed}.

Les équations utilisées pour les thermostats et les barostats montrent que bien que l'on parle couramment de température et/ou pression fixées, celles-ci varient en adoptant on comportement oscillatoire autour de la valeur visée. Il est important de noter que la période et l'amplitude de l'oscillation (inversement corrélées) dépendent des valeurs de T_{damp} et P_{damp} : un trop faible temps de relaxation entraînera des fluctuations très rapides et de grandes amplitudes ; mais une valeur trop élevée empêchera le système d'atteindre les température et pression visées dans un temps de simulation réalisable.

4.3. Détermination des propriétés en fonction de la température : méthode "*Heat Until it Melts*"

La méthode "*Heat Until it Melts*" ou "*One-Phase Approach*" permet de déterminer l'évolution avec la température de plusieurs propriétés [132, 133]. Celles-ci sont structurales : paramètre de maille, densité, coefficient d'expansion thermique ; et énergétiques : enthalpie, incrément d'enthalpie, capacité thermique, enthalpie de fusion. Pour cela, les supercellules sont équilibrées dans l'ensemble NPT à pression fixe et par paliers de températures croissantes, en débutant généralement la simulation dans des conditions proches des conditions standard.

Les paramètres à choisir pour ce type de simulation sont la température initiale, la température finale, l'incrément de température, la pression, la durée d'un palier et la durée de calcul des moyennes des propriétés, comme schématisé sur la Figure I.5.

Le coefficient général d'expansion thermique, la capacité calorifique massique, l'enthalpie de fusion et l'enthalpie de mélange ne sont pas extraits directement de la simulation mais calculés *a posteriori*. Les propriétés dérivées, le coefficient général d'expansion thermique α et la capacité calorifique massique c_p, sont définies comme :

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \tag{I.32}$$

$$c_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P \tag{I.33}$$

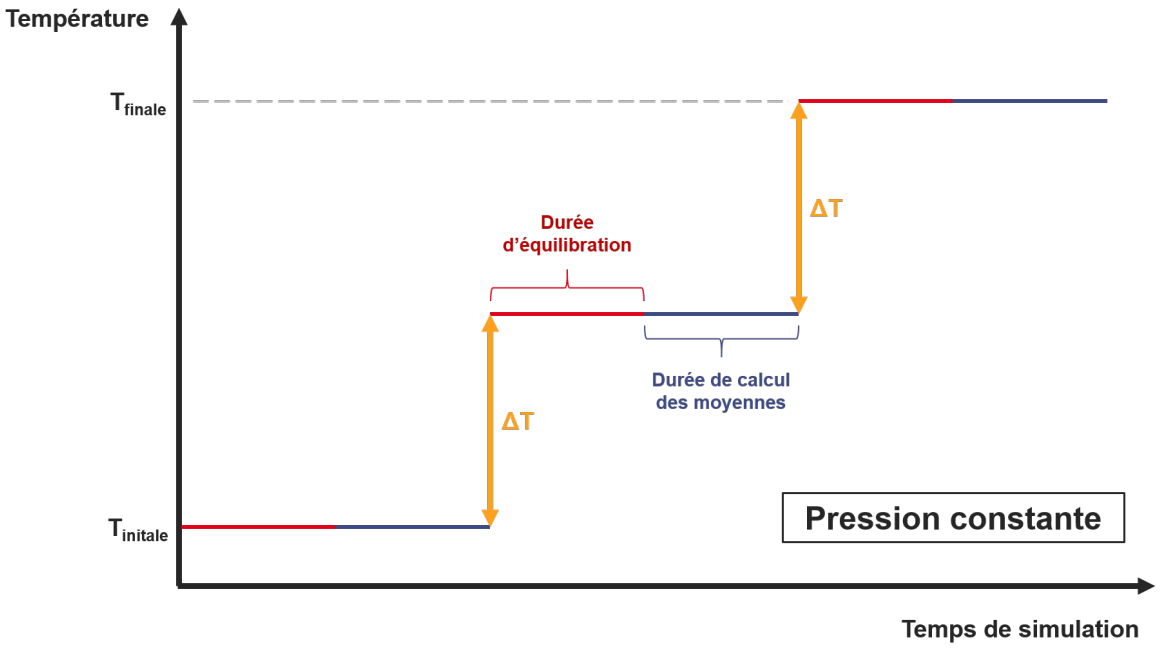


FIGURE I.5 – *Schéma de principe de la méthode HUM*

Les dérivées sont calculées par la méthode des différences finies :

$$\left(\frac{\partial X}{\partial T}\right)_P = \frac{X_{T+\frac{\Delta T}{2}} - X_{T-\frac{\Delta T}{2}}}{\Delta T} \tag{I.34}$$

Elles peuvent également être calculées en convoluant la fonction X avec la dérivée première d'un noyau Gaussien G de variance σ : $\partial(X * G^\sigma) = X * \partial G^\sigma$.

L'enthalpie de mélange H_{mix} d'un oxyde mixte ayant pour enthalpie totale H_{tot} et étant composé d'oxydes simples i présent chacun en proportion x_i est quant à elle définie par :

$$\Delta H_{mix} = H_{tot} - \sum x_i H_i \tag{I.35}$$

Elle peut également être obtenue par une approche paramétrique proposée par Sluiter [134] dans les mélanges binaires en l'approximant par un polynôme fonction de la proportion y de l'espèce B incluse dans l'espèce A :

$$\Delta H_{mix}(y) \approx H_{sol}^{AinB} y^2(1-y) + H_{sol}^{BinA} y(1-y)^2 \tag{I.36}$$

En fixant $\Delta H_{mix}(y) = 0$ pour $y = 0$ et pour $y = 1$, les deux seuls paramètres sont les enthalpies de solution H_{sol}^{AinB} et H_{sol}^{BinA} définies par :

$$\Delta H_{sol}^{AinB} = -\left(\frac{\partial \Delta H_{mix}}{\partial y}\right)_{y\to 1} \tag{I.37}$$

$$\Delta H_{sol}^{BinA} = -\left(\frac{\partial \Delta H_{mix}}{\partial y}\right)_{y\to 0} \tag{I.38}$$

Celles-ci pouvant être approximées par :

$$\Delta H_{sol}^{AinB} \approx \frac{1}{\Delta y}[\Delta H_f(1-\Delta y)] \tag{I.39}$$

$$\Delta H_{sol}^{BinA} \approx \frac{1}{\Delta y}[\Delta H_f(\Delta y)] \tag{I.40}$$

Avec :

$$\Delta H_f(y) = E^y - (1-y)E^A - yE^B \tag{I.41}$$

Elles deviennent ainsi accessibles en incorporant un atome de l'espèce B dans une matrice de l'espèce A pour H_{sol}^{BinA} et en incorporant un atome de l'espèce A dans une matrice de l'espèce B pour H_{sol}^{AinB}. Dans les oxydes, il faut prendre en compte l'oxygène dans l'énergie de formation de l'oxyde mixte. On a alors :

$$\Delta H_f(y) = E^y - (1-y)E_A^{metal} - yE_B^{metal} - 2E_O^{O2} \tag{I.42}$$

Cette approche a déjà été appliquée avec succès dans les oxydes (U,Pu)O_2 [43] et (U,Am)O_2 [135].

La méthode HUM permet également d'évaluer la température de fusion, facilement identifiable par un saut dans l'incrément d'enthalpie – correspondant à l'enthalpie de fusion – et par un saut dans l'évolution avec la température des propriétés structurales. Cependant, la nature probabiliste de la transition de phase couplée à la petite taille des systèmes et la courte durée simulées cause une large surestimation de la température de fusion déterminée par cette approche, d'environ 20 % [136, 137]. Des méthodes de simulation spécifiques doivent donc être mises en place pour l'estimation de la température de fusion, deux d'entre elles étant présentées dans la section suivante.

4.4. Méthodes spécifiques pour l'estimation de la température de fusion : "*Z-Method*" et "*Moving Interface*"

Il est important de noter que pour la quasi-totalité des compositions étudiées dans cette thèse, la fusion n'est théoriquement pas congruente, c'est-à-dire qu'il existe une coexistence solide-liquide sur une plage finie de températures. Cependant, bien que des techniques de détermination de température de solidus et de liquidus aient commencé à être développées ces dernières années [106, 138], nous estimons dans cette thèse une température unique de transition de phase solide-liquide. En effet, la modélisation à l'échelle atomique des solidus et liquidus n'est pas entièrement justifiée physiquement et les méthodes d'estimation des températures de transition de phases restent imprécises. De plus, les valeurs expérimentales – quand elles existent – sont généralement associées à de larges incertitudes étant donné la grande complexité des expériences à réaliser.

La "*Z-Method*" est basée sur le fait qu'il existe une quantité d'énergie maximale que l'on peut donner à un système sans qu'il fonde : au-delà, toute augmentation de l'énergie provoque une fusion ainsi qu'une baisse de la température. L'énergie initiale de la simulation est déterminée par la température initiale donnée au système, et la cellule est ensuite relaxée dans l'ensemble NVE. À la fin de la simulation, le système atteint un équilibre à une pression et une température données. En effectuant plusieurs simulations pour une même volume mais avec différentes énergies initiales, on obtient différentes conditions finales de pression et température. On peut alors tracer les diagrammes isochores pression-température ou énergie-température finales pour les différentes simulations et observer deux segments linéaires pour lesquels la température augmente avec la pression (ou l'énergie). Ces deux segments sont reliés par une chute brutale de la température alors que la pression (ou l'énergie) augmente, comme le montre la Figure I.6, dessinant ainsi le "*Z*" donnant son nom à la méthode.

Sur ce diagramme, le point le plus haut avant la chute de température correspond à la limite de surchauffe et le point le plus bas à la température de fusion. Les deux branches indiquent clairement la séparation entre les simulations pour lesquelles l'état final est solide et celles s'équilibrant à l'état liquide. Cette méthode n'est pas entièrement justifiée physiquement bien que des explications aient été proposées [139], mais il a été observé empiriquement que ses prédictions sont en bon accord avec les expériences pour de nombreux systèmes [137, 139-145]. En outre, la "*Z-Method*" est applicable à des supercellules de plus petite taille, ce qui la rend adaptée aux calculs DFT+U.

La "*Moving Interface*" (abrégée MI) ou "*Two-Phase Approach*" [146, 147] consiste quant à elle, comme ses noms l'indiquent, à mettre en contact une phase solide et une phase liquide de même composition dans une unique simulation d'un barreau parallélépi-

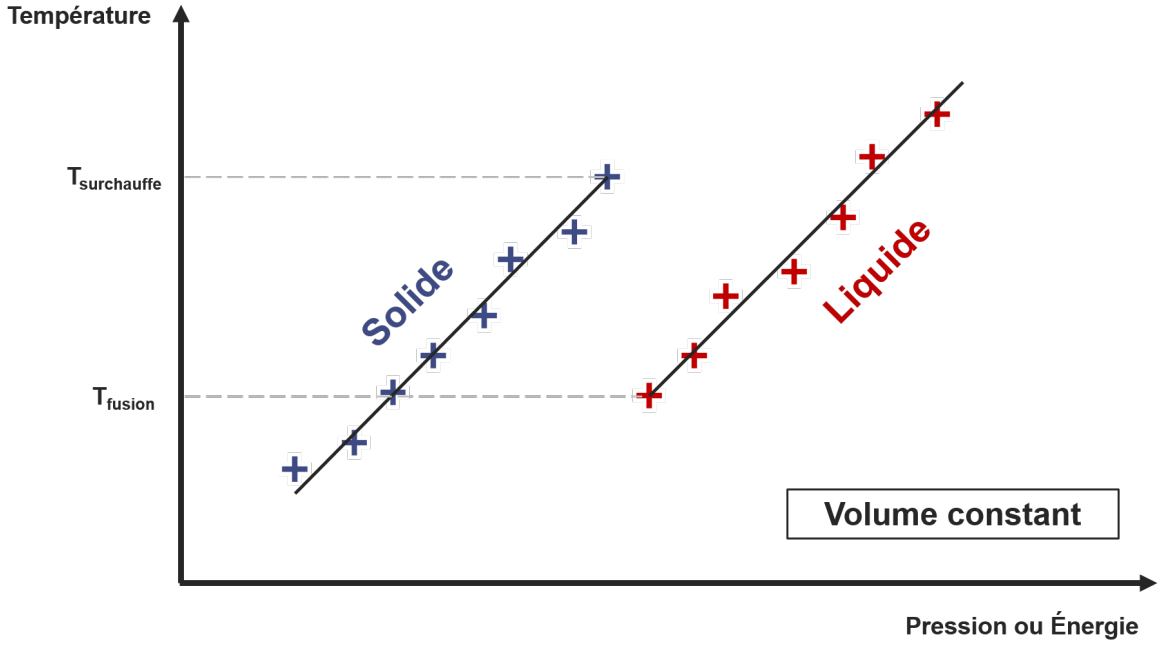


FIGURE I.6 – *Schéma de courbe isochore obtenue par la Z-Method*

pèdique (Figure I.7), puis imposer les conditions de pression et température finales (ensemble NPT) sur une longue durée et enfin suivre le déplacement de l'interface solide-liquide. Si l'interface s'est déplacée vers le liquide, c'est-à-dire que du solide se forme, alors la température finale imposée était inférieure à la température de fusion du système prédite par la méthode de description des interactions. Au contraire, si elle se déplace vers le solide par la formation de liquide, on déduit que la température imposée était supérieure à la température de fusion du système prédite par la méthode de description des interactions, comme illustré sur la Figure I.8.

En réalisant plusieurs simulation à différentes températures finales pour une même composition, on peut ainsi estimer par encadrement la température de fusion de celle-ci. Étant donné les tailles des systèmes nécessaire à la mise en œuvre de cette technique, celle-ci est utilisée principalement en potentiel empirique et les températures imposées sont sélectionnées par une méthode de dichotomie afin de minimiser le nombre de simulations nécessaires.

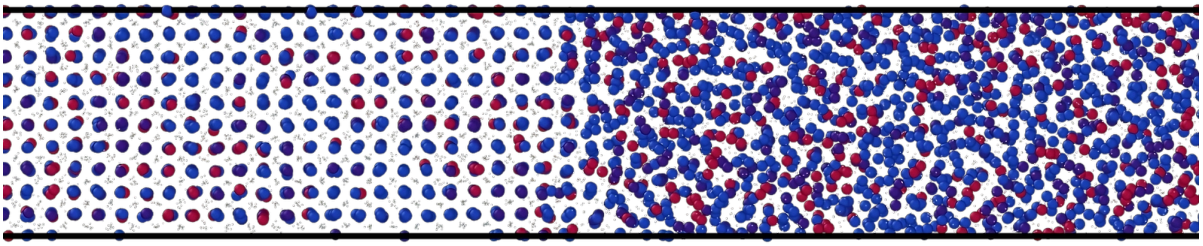


FIGURE I.7 – *Visualisation d'une supercellule avec les deux phases au début de la simulation*

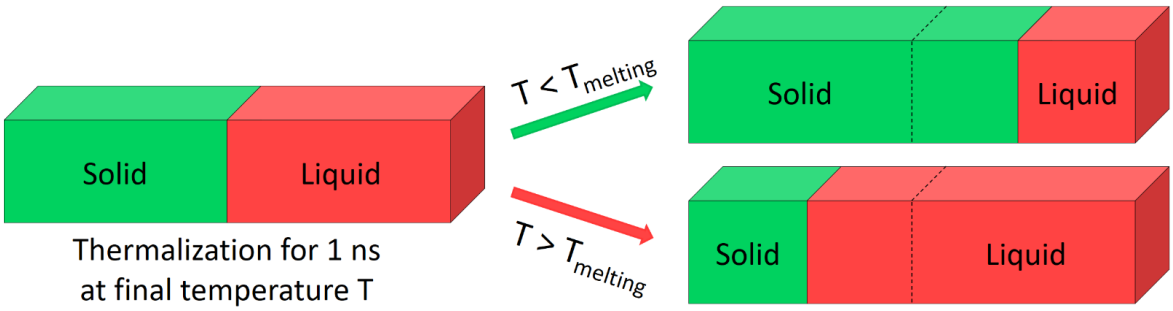


FIGURE I.8 – *Schéma de principe de la méthode MI*

Une méthode de caractérisation du degré d'ordre de la structure locale est nécessaire pour le suivi de l'interface. On peut par exemple utiliser des fonctions telles que le CNP (pour "*Common Neighbourhood Parameter*"), le paramètre de centrosymétrie et/ou l'entropie par atome, disponibles dans les codes de simulation. Ces trois indicateurs permettent, en comparant leur valeur au début et à la fin de la simulation, de déterminer le déplacement de l'interface et donc la proportion solide-liquide finale. L'entropie s^i utilisée dans cette thèse est calculée pour chaque atome i selon la définition de Piaggi et Nettleton [148, 149] :

$$s^i = -2\pi\rho k_B \int_0^{r_{cut}} [g^i_{smooth}(r)\ln(g^i_{smooth}(r)) - g^i_{smooth}(r) + 1]r^2 dr \tag{I.43}$$

Avec r la distance à l'atome i, ρ la densité du système et $g^{smooth}(r)$ la fonction de distribution radiale préliminairement lissée selon :

$$g^i_{smooth}(r) = \frac{1}{4\pi\rho r^2}\sum_{j\neq i}\frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}}e^{-(r-r_{ij})^2/(2\sigma^2)} \tag{I.44}$$

Avec r_{cut} et σ les deux paramètres à fournir.

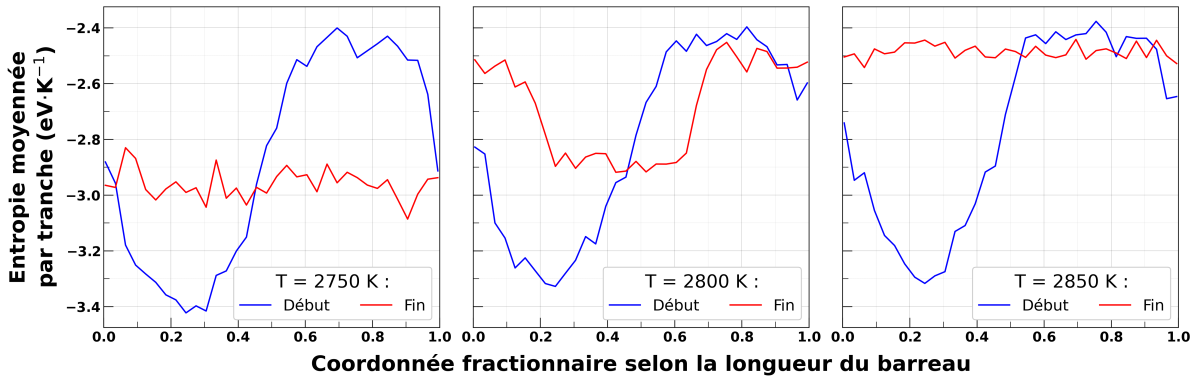


FIGURE I.9 – *Entropie par tranche selon l'axe de longueur du barreau pour trois états finaux*

La Figure I.9 présente les valeurs par tranches d'entropie pour trois situations finales. On note qu'il existe en réalité deux interfaces de par l'utilisation des conditions aux limites périodiques (voire section 1.2.). On considère avoir effectué la simulation à une température très proche de la température de fusion prédite par le potentiel interatomique lorsque les phases solide et liquide occupent chacune environ 50 % de la supercellule à la fin de la simulation, ici pour 2800 K, alors que la supercellule est entièrement solide à 2750 K et entièrement liquide à 2850 K. On observe que l'état solide en fin de simulation possède une plus grande entropie que l'état solide initial : cela s'explique par le désordre introduit au cristal parfait au cours de la simulation, notamment au sous-réseau anionique. Les états solide et liquide restent malgré cela facilement identifiables.

Nous utilisons uniquement la *Moving Interface* pour nos estimations de température de fusion dans cette thèse, la *Z-Method* restant complexe et coûteuse à mettre en place sur des oxydes mixtes dans le cas de calculs DFT+U, et étant moins précise que la MI pour les simulations en potentiel empirique.

4.5. Détermination des propriétés élastiques

Les supercellules équilibrées à température et pression connues par la méthode HUM peuvent être utilisées pour calculer les propriétés élastiques. Pour cela, des déformations sont appliquées à la cellule, avec une intensité suffisamment petite pour que la relation contrainte/déformation soit considérée comme respectant la loi de Hooke, c'est-à-dire comme étant linéaire. Les déformations sont dirigées selon les trois axes cristallographiques, dans les deux sens, et appliquées à chaque face de la supercellule. Cela permet de déterminer le tenseur d'élasticité C^{ijkl} de rang 4 généralement représenté par la matrice symétrique 6×6 de ses 21 composantes indépendantes notée C_{ij} qui, dans le cas de matériaux cubiques, est entièrement décrite par les constantes élastiques C_{11}, C_{12} et C_{44} dans la notation de Voigt.

La matrice C_{ij} est ensuite utilisée pour calculer la matrice des souplesses s_{ij} :

$$s_{ij} = C_{ij}^{-1} \tag{I.45}$$

Puis C_{ij} et s_{ij} sont utilisées pour calculer les modules d'élasticité isostatique K, de cisaillement G et de Young E en suivant le schéma de calcul Voigt-Reuss-Hill (abrégé VRH) [150-152], ainsi que les ratios de Poisson ν, et de Zener A :

$$\frac{1}{K_R} = (s_{11} + s_{22} + s_{33}) + 2\,(s_{12} + s_{23} + s_{31}) \tag{I.46}$$

$$9K_V = (C_{11} + C_{22} + C_{33}) + 2\,(C_{12} + C_{23} + C_{31}) \tag{I.47}$$

$$K = \frac{K_R + K_V}{2} \tag{I.48}$$

$$\frac{15}{G_R} = 4\left(s_{11} + s_{22} + s_{33}\right) - 4\left(s_{12} + s_{23} + s_{31}\right) + 3\left(s_{44} + s_{55} + s_{66}\right) \tag{I.49}$$

$$15G_V = \left(C_{11} + C_{22} + C_{33}\right) - \left(C_{12} + C_{23} + C_{31}\right) + 3\left(C_{44} + C_{55} + C_{66}\right) \tag{I.50}$$

$$G = \frac{G_R + G_V}{2} \tag{I.51}$$

$$E = \frac{9GK}{3K + G} \tag{I.52}$$

$$\nu = \frac{3K - 2G}{6K + 2G} \tag{I.53}$$

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \tag{I.54}$$

Le module d'élasticité isostatique K mesure la proportionnalité entre les variations de pression et de volume. Le module de cisaillement G mesure la résistance aux déformations dues à un effort de cisaillement. Le module de Young mesure la rigidité sous contrainte uniaxiale. Le coefficient de Poisson caractérise le rapport entre les déformations transverse et axiale sous contrainte uniaxiale. Enfin, le ratio de Zener quantifie le degré d'anisotropie des matériaux cubiques. Les propriétés élastiques d'un matériau homogène, isotrope et linéaire sont entièrement définies par n'importe quel couple de valeurs pour K, G, E, et/ou ν.

La connaissance des propriétés élastiques, et en particulier des constantes élastiques C_{11}, C_{12} et C_{44}, est nécessaire pour la modélisation des matériaux à l'échelle mésoscopique, puisqu'elles représentent leur réponse mécanique à de petites contraintes. Ce sont des paramètres directs des lois micromécaniques pour les monocristaux, qui sont ensuite homogénéisés pour la simulation du comportement du matériau polycristallin.

4.6. Analyses et visualisation

Les analyses des configurations et trajectoires atomiques utilisées dans cette thèse sont réalisées à la fois directement avec LAMMPS [117] et *a posteriori* en utilisant le logiciel OVITO (pour "*Open VIsualization TOol*") [153] pour les simulations de la dynamique moléculaire en potentiel empirique. Les analyses portant sur les calculs de structure électronique ainsi que toutes les visualisations de supercellules sont réalisées uniquement avec OVITO.

En particulier, les Fonctions de Distribution Radiales $g(r)$ (acronyme anglais RDF) sont définies comme :

$$g(r) = \frac{dn_r}{4\pi r^2 dr\rho} \tag{I.55}$$

Avec ρ la densité numérique de l'espèce sélectionnée, en atomes/Å^3. Celles-ci peuvent par la suite être intégrées jusqu'au premier minimum pour accéder à la coordinance n des atomes correspondant :

$$n = 4\pi\rho \int_0^{r_{cut}} g(r) r^2 dr \tag{I.56}$$

4.7. Estimation de l'incertitude statistique

La simulation de la dynamique moléculaire est déterministe par nature, mais des variations de configurations atomiques et de conditions initiales peuvent affecter les propriétés calculées. Pour quantifier cette dispersion, il est d'usage de réaliser le même type de simulation plusieurs fois sur des configurations atomiques différentes lorsque cela est nécessaire – lorsque le système possède un désordre configurationnel – et pour plusieurs initialisations des vitesses. Les propriétés sont ensuite moyennées par composition et l'incertitude statistique considérée est choisie comme deux fois l'écart-type. En supposant que la dispersion des propriétés suit une loi normale, on se place ainsi dans la plage de normalité au niveau de confiance 95 %. Cependant, cette incertitude est purement statistique et ne dit rien de l'exactitude des propriétés calculées qui sont entièrement dépendantes de la description de la SEP et donc des méthodes de traitement des interactions interatomiques.

5. Conclusion du chapitre I

Dans ce chapitre ont été décrits le principe de la modélisation à l'échelle atomique ainsi que les différentes méthodes et techniques utilisées dans cette thèse pour la détermination de propriétés fondamentales de plusieurs oxydes contenant de l'américium. Nous avons présenté les deux types de description des interactions utilisés : calculs de structure électronique, en particulier la théorie de la fonctionnelle de la densité, et potentiels interatomiques, ainsi que les méthodes d'exploration des surfaces d'énergies potentielles employées pour déterminer les propriétés recherchées : minimisation de l'énergie et simulation de la dynamique moléculaire. Les approximations spécifiques nécessaires pour l'étude des composés d'actinides et les oxydes mixtes ont été détaillées.

Chapitre II

Revue des données disponibles pour les systèmes Am-O, U-Am-O et Pu-Am-O

Ce chapitre recense les données disponibles dans la littérature sur les oxydes contenant de l'américium pouvant servir au développement et à la validation de termes pour des potentiels interatomiques, de points de comparaison pour les propriétés calculées par la suite et de base de données pour la modélisation CALPHAD dans le contexte global de cette thèse. Dans ce chapitre, les données disponibles sur les systèmes Am-O, U-Am-O et Pu-Am-O sont présentées en détail, les données des sous-systèmes U-O et Pu-O étant mentionnées dans le système ternaire correspondant. On s'intéresse dans cette thèse pratiquement exclusivement à la structure fluorine dans laquelle cristallisent les trois systèmes lorsque le ratio oxygène/métal est proche de 2,00, illustrée sur la Figure II.1. Le système Am-O est étudié sur une plus large gamme de ratios O/M et d'autres structures sont modélisées. Bien qu'il existe des mesures de potentiel oxygène et de conductivité thermique dans la littérature pour certains de ces oxydes, elles ne sont pas répertoriées ici car ces propriétés ne sont pas étudiées dans ce travail de thèse.

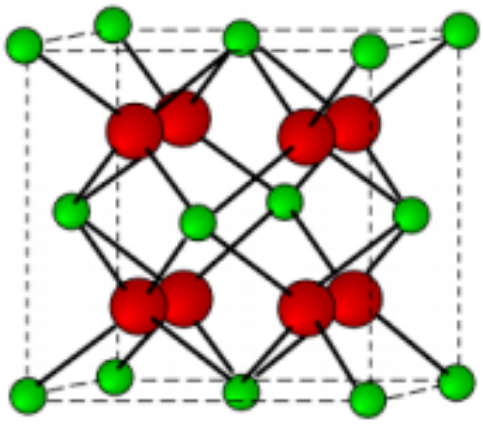


FIGURE II.1 – *Structure fluorine avec les cations représentés en vert et les anions représentés en rouge*

1. Système Am-O

1.1. Diagramme de phase

Le système Am-O a été revisité au cours des dernières années au travers des thèses expérimentales et par modélisation CALPHAD de Lebreton [154] et d'Epifano [155] et de modélisation à l'échelle atomique de Talla-Noutack [44]. Le diagramme de phase déterminé premièrement par Sari et Zamorani [156] puis modifié par Casalta [157], Thiriet et Konings [158], et Gotcu-Freiss [159], a été récemment mis à jour par Epifano [160] utilisant la méthode CALPHAD en incluant ses propres mesures visant à confirmer ou infirmer l'existence d'une lacune de miscibilité présente dans le domaine AmO_{2-x} sur le diagramme précédent. Cette lacune de miscibilité n'est plus prédite dans la dernière version du diagramme de phase, représentée sur la Figure II.2.

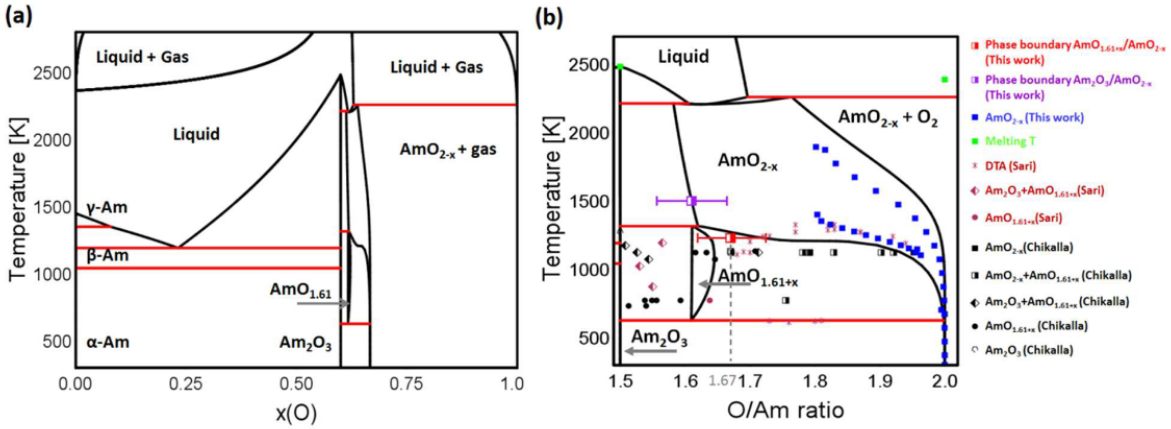


FIGURE II.2 – *(a) Diagramme de phase du système Am-O calculé par méthode CALPHAD (b) agrandissement de la région* $1,50 < O/Am < 2,00$ *extrait de [160]*

Trois phases existent pour des ratios O/M compris entre 1,50 et 2,00. La plus importante pour l'application au combustible nucléaire est la phase fluorine AmO_{2-x} dont le domaine hypostœchiométrique n'existe que pour des températures supérieures à environ 750 K et pour laquelle il n'existe pas de domaine surstœchiométrique. Il est également important de noter que la phase parfaitement stoechiométrique existe seulement jusqu'à 1100 K : au-delà, le dioxyde se réduit systématiquement, même sous oxygène pur.

La seconde est la phase intermédiaire $AmO_{1.61+x}$, parfois appelée C', dont les frontières et propriétés restent très mal définies. Enfin, le sesquioxyde Am_2O_3 pour lequel l'existence de deux structures, A-Am_2O_3 (hexagonale $P\bar{3}m1$) et C-Am_2O_3 (cubique $Ia\bar{3}$, bixbyite, superstructure de la fluorine [160-163]) est établie. Une troisième forme allotropique, B-Am_2O_3 (monoclinique $C2/m$), a été observée par certains auteurs dans une gamme restreinte de températures aux alentours de 1200 K mais son existence

reste débattue. La structure stable du sesquioxyde en fonction de la température est également incertaine. En effet, plusieurs études semblent s'accorder sur la stabilité du C-Am_2O_3 à basse température et celle du A-Am_2O_3 à plus haute température jusqu'à la fusion [156-158, 164] ; mais d'autres étudient la phase hexagonale à température ambiante [165, 166] ou comparent la stabilité relative des deux phases à 0 K par calculs DFT+U et concluent que la phase hexagonale est énergiquement la plus favorable [44]. Hurtgen et Fuger [163] indiquent également avoir observé la transition C-Am_2O_3 $\rightarrow$ A-Am_2O_3 après 3,5 ans d'auto-irradiation. En se basant sur les structures stables des sesquioxydes de lanthanides, Konings [167] suppose de plus que le sesquioxyde d'américium subit, à des températures légèrement inférieures à sa température de fusion, deux transitions A-Am_2O_3 $\rightarrow$ H-Am_2O_3 (groupe d'espace $P6_3/mmc$) puis H-Am_2O_3 $\rightarrow$ X-Am_2O_3 (groupe d'espace $Ia\bar{3}m$). Le diagramme de phase actuel d'Epifano ne prend en compte pour le sesquioxyde d'américium que la structure hexagonale A-Am_2O_3 [160].

1.2. États d'oxydation de l'américium

Les états d'oxydation de l'américium dans le dioxyde et le sesquioxyde sont bien définis aux valeurs respectivement (+IV) et (+III) [168, 169]. Pour les rapports O/M intermédiaires, les calculs de structure électronique de Talla-Noutack [169] et Ghosh [170] ont montré que les électrons ont tendance à être entièrement localisés sous forme de petits polarons et non à se délocaliser sur l'ensemble des cations, conduisant à un mélange d'états d'oxydation (+III)/(+IV) dans ces composés. Il a également été calculé que les électrons ne se localisent pas sur les sites premiers voisins des lacunes en oxygène [169], ceci étant expliqué par le fait que la transition continue entre la fluorine et sa superstructure bixbyite différencie deux types d'emplacement pour chaque sous-réseau, privilégiant certains sites du sous-réseau cationique pour Am^{3+} et certains sites du sous-réseau anionique pour les lacunes d'oxygène [161-163].

1.3. Propriétés structurales

Les paramètres de maille des oxydes d'américium ont été mesurés par différents auteurs et sont connus pour AmO_2 [157, 160-163, 171, 172], $AmO_{1.61+x}$ [162], A-Am_2O_3 [161-163, 166], B-Am_2O_3 [162, 163, 166] et C-Am_2O_3 [157, 162, 163]. La Table II.1 regroupe les paramètres de maille de ces composés dans les conditions standard de pression et de température.

L'expansion thermique de A-Am_2O_3 [165, 166] et de AmO_2 [160, 165, 173] a également été étudiée et des valeurs sont disponibles jusqu'à 1900 K. Il faut cependant rappeler que le dioxyde se réduit rapidement à partir de 1100 K, le paramètre de maille

mesuré pour des températures supérieures correspond donc à AmO_{2-x}. Les calculs DFT+U [27] permettent quant à eux d'obtenir l'expansion thermique du matériau parfaitement stœchiométrique en oxygène, tracée en Figure II.3.

TABLE II.1 – *Paramètres de maille mesurés des oxydes d'américium dans les conditions standard*

Composé	Groupe d'espace	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)	Réf
AmO_2	$Fm\bar{3}m$	5,375			90			[173]
$AmO_{1.61+x}$	$Ia\bar{3}$	10,96			90			[162]
A-Am_2O_3	$P\bar{3}m1$	3,821		5,984	90		120	[166]
B-Am_2O_3	$C2/m$	14,38	3,52	8,92		100,4		[162]
C-Am_2O_3	$Ia\bar{3}$	11,01			90			[162]

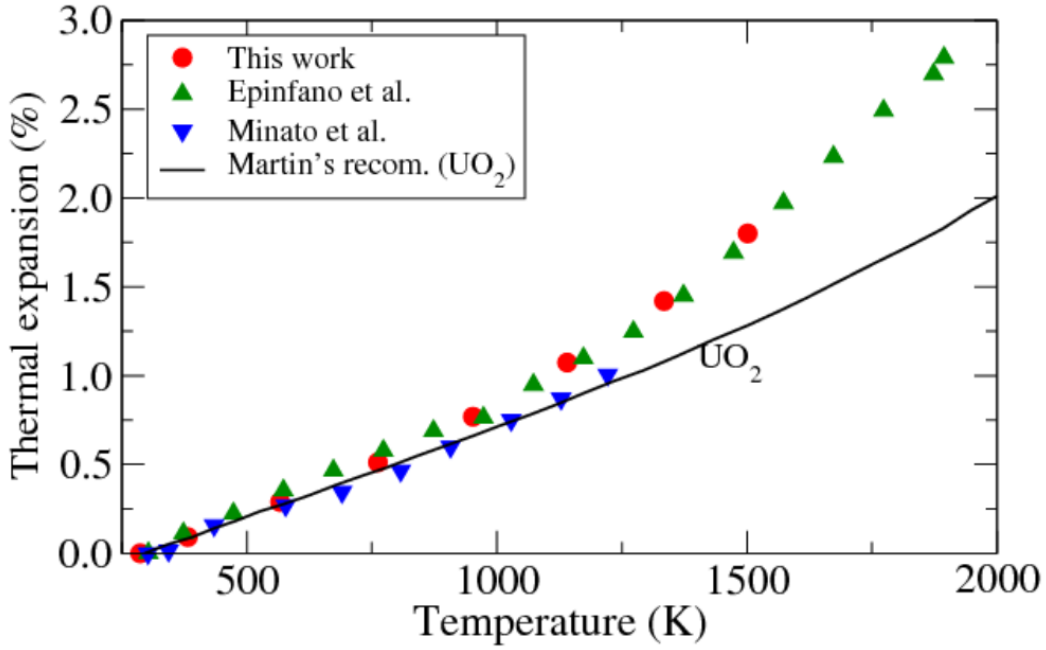


FIGURE II.3 – *Expansion thermique de AmO_{2-x} mesurée par Minato [165] et Epifano [160], et de AmO_2 calculée en DFT+U par Talla-Noutack [27]. Figure extraite de [27], auquel fait référence "This work"*

Les trois jeux de données sont en relativement bon accord jusqu'à 1200 K. Au-delà, les calculs DFT+U semblent coller quasi-parfaitement aux mesure d'Epifano. Le changement de pente de l'expansion thermique calculée en DFT+U reste cependant difficile à interpréter.

1.4. Propriétés énergétiques

L'enthalpie standard de formation $\Delta_f H°$ a été mesurée pour AmO_2 par Morss et Fuger [174] et pour A-Am_2O_3 par Morss et Sonnenberger [175]. L'entropie standard de formation $S°$ a été estimée pour ces deux composés par Konings [167, 176], lui permettant de calculer leur enthalpie libre standard de formation $\Delta_f G°$. Ces valeurs sont regroupées dans la Table II.2.

TABLE II.2 – *Valeurs mesurées de $\Delta_f H°$, estimées de $S°$ et calculées de $\Delta_f G°$ pour AmO_2 et A-Am_2O_3*

Composé	$\Delta_f H°\ (kJ \cdot mol^{-1})$	$S°\ (J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1})$	$\Delta_f G°\ (kJ \cdot mol^{-1})$
AmO_2	$-932,2 \pm 3,0$	$75,5 \pm 3,0$	-877 ± 5
A-Am_2O_3	$-1690,4 \pm 7,9$	$134,2 \pm 5,0$	$-1619,5 \pm 8,0$

Nishi [177] a également mesuré l'incrément d'enthalpie de A-Am_2O_3 et AmO_2 et calculé la capacité calorifique $c_p(T)$ correspondante jusqu'à environ 1100 K. La petite taille des échantillons et leur contenant entraîne cependant une forte dispersion des valeurs ne permettant pas de retrouver une valeur raisonnable pour $c_p°$. Konings a donc réajusté deux fonctions $c_p(T)$ [167] sur les données de Nishi en imposant la valeur de $c_p°$ pour A-Am_2O_3 et AmO_2. La capacité calorifique pour $T > 1100$ K incluse dans l'ajustement pour les deux composés provient d'estimations se basant sur les travaux de Thiriet et Konings [158] pour AmO_2 et sur la série des sesquioxides de lanthanides et de plutonium dans le cas de A-Am_2O_3 [167]. Les expressions obtenues sont, avec T en K :

$$c_p^{AmO2}(T) = 78.9718 + 3.8365 \times 10^{-3}T - 1.40591 \times 10^{6}T^{-2} \tag{II.1}$$

$$c_p^{A-Am2O3}(T) = 126.0084 + 8.0097 \times 10^{-3}T - 1.05752 \times 10^{6}T^{-2} \tag{II.2}$$

Talla-Noutack [27] a calculé l'incrément d'enthalpie de AmO_2 parfaitement stœchiométrique en dynamique moléculaire *ab initio* jusqu'à 1500 K. Ses résultats sont tracés en Figure II.4 et comparés aux valeurs de Nishi [177] et celles calculées par Epifano par méthode CALPHAD en imposant O/M = 2,00 [155]. Malgré une légère surestimation par les calculs DFT+U à basse température, l'accord entre les trois ensembles de données est excellent. Il n'existe pas de mesure ni d'estimation de l'enthalpie de fusion de AmO_2.

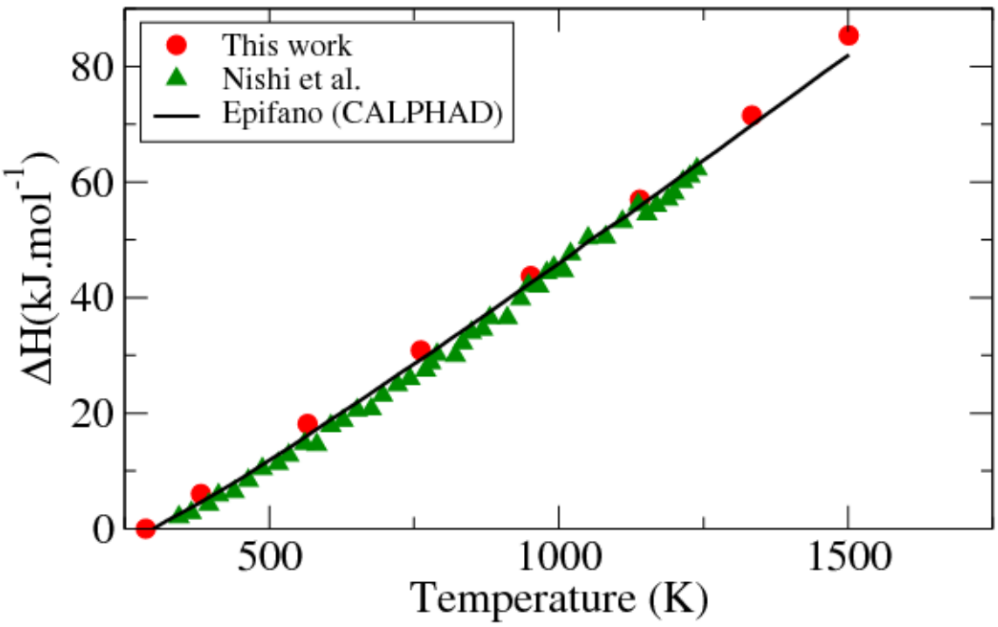


FIGURE II.4 – *Incrément d'enthalpie de AmO_2 mesuré [177], calculé par méthode CALPHAD [155] et calculé par dynamique moléculaire ab initio [27]. Extrait de [27] auquel fait référence "This work"*

1.5. Propriétés élastiques

Les propriétés élastiques de AmO_2 sont assez mal connues. Le module d'élasticité isostatique K a été mesuré par benedict [178] mais la valeur a ensuite été corrigée et largement revue à la baisse par Idiri [179] en prenant en compte l'effet de la solidification de l'huile de silicone s'étant produite lors de l'expérience. Plusieurs études en calculs de structure électronique ont été réalisées avec différentes approximations de la DFT [44, 92, 180-182] et fournissent les valeurs à 0 K du module d'élasticité isostatique K, généralement des constantes C_{11}, C_{12} et C_{44} et parfois des modules de cisaillement G et de Young E ainsi que du ratio de Poisson ν. Une étude a également été faite avec le potentiel CRG par Jossou [109] pour calculer les propriétés élastiques à 0 K et en température. Les valeurs à 0 K obtenues par les différentes études sont regroupées dans la Table II.3.

On observe une grande dispersion dans les valeurs des constantes élastiques. Bien que l'écart des valeurs de Lu [180] soit probablement dû à une convergence vers un état métastable (voir section 2.1.3. du chapitre I) selon Talla-Noutack [44], les écarts entre les autres études – notamment pour C_{44} – sont difficiles à expliquer.

Les seules valeurs disponibles pour les propriétés élastiques de A-Am_2O_3 et C-Am_2O_3 sont celles du module K, calculées à 0 K par Talla-Noutack en DFT+U [44] en utilisant pour chaque composé deux valeurs de 5 eV et 6 eV pour le terme U. Les deux valeurs de K obtenues pour A-Am_2O_3 sont de 139 GPa, celles pour C-Am_2O_3 sont respectivement de 100 GPa et de 135 GPa pour $U = 5$ eV et $U = 6$ eV.

TABLE II.3 – *Valeurs des propriétés élastiques calculées pour AmO_2. En gras les valeurs non mentionnées dans les sources et recalculées ici à partir des constantes élastiques*

Méthode	$C_{11}(GPa)$	$C_{12}(GPa)$	$C_{44}(GPa)$	$K(GPa)$	$G(GPa)$	$E(GPa)$	ν	Réf
exp (corrigée)				205				[179]
DFT-SIC				210				[92]
DFT-GGA+SOC +U (4 eV)	250,4	87,0	55,3	141,5	64,7	168,4	0,302	[180]
DFT-GGA-rPBE	356	93	44	180,7	69,7	185,2	0,33	[181]
DFT-HSE				209				[44]
DFT-GGA +U (5 eV)	361	101	73	187	**92,1**	**237,6**	**0,29**	[44]
DFT-GGA +U (6 eV)	363	102	71	189	**90,8**	**234,8**	**0,29**	[44]
DFT-GGA +U (6 eV)	355,8	107,3	102,8	185,7	73,6	195	0,32	[182]
CRG	428	107	74	217	102	263	**0,295**	[109]

1.6. Propriétés électroniques

Il n'existe pas de mesure des propriétés électroniques des oxydes du système Am-O. Plusieurs études théoriques en calculs de structure électronique [44, 92, 170, 180, 183-187] ont visé à déterminer la largeur de la bande interdite (appelée gap électronique ou simplement gap) pour AmO_2. Quatre études [44, 92, 170, 185] s'intéressent de plus au sesquioxyde A-Am_2O_3 dont trois [44, 92, 170] examinent également C-Am_2O_3. Les valeurs sont regroupées en Table II.4.

On observe que malgré la difficulté de calcul du gap électronique en DFT avec la LDA et la GGA [188], les valeurs calculées pour AmO_2 sont pour la majorité en relativement bon accord au vu de la diversité des fonctionnelles employées. En particulier, celles calculées par trois auteurs distincts avec la fonctionnelle hybride HSE, plus adaptée au calcul de cette propriété, sont en excellent accord. Pour A-Am_2O_3, les valeurs sont légèrement plus dispersées mais conservent le même ordre de grandeur. Le gap calculé pour C-Am_2O_3 reste quant à lui très incertain.

Les études calculant la structure de bandes électroniques de AmO_2 s'accordent sur le fait que le gap se forme entre les bandes $2p$ des anions oxygène, occupées, et les bandes $5f$ des cations américium, vides, faisant de AmO_2 un isolant par transfert de charges [189]. Dans le cas des sesquioxydes, le gap semble se former entre les bandes $5f$ de l'américium, les qualifiant ainsi d'isolant de Mott [190].

TABLE II.4 – *Valeurs du gap électronique calculées pour AmO_2, A-Am_2O_3 et C-Am_2O_3*

Composé	Méthode	U (eV)	Gap (eV)	Réf
AmO_2	DFT-SIC		0,8	Petit [92]
	DFT-HSE		1,6	Petit [92]
	FP-LAPW+U	5	1,3	Suzuki [183]
	DFT-HSE		1,5	Wen [184]
	DFT-HSE+SOC		1,5	Wen [184]
	DFT-LDA+U	4,8	1,3	Suzuki [185]
	DFT-LDA+U+SOC	5	1,0	Lu [180]
	DFT-GGA+U+SOC	5	1,4	Lu [180]
	DFT-GGA+U+SOC	6,5	1,3	Bendjedid [186]
	DFT-HSE		1,6	Prodan [187]
	DFT-HSE		1,6	Talla-Noutack [44]
	DFT-GGA+U	5	0,7	Talla-Noutack [44]
	DFT-GGA+U	6	1,1	Talla-Noutack [44]
	DFT-GGA+U	6	1,1	Ghosh [170]
A-Am_2O_3	DFT-SIC		2,54	Petit [92]
	DFT-LDA+U	4,8	2,6	Suzuki [185]
	DFT-HSE		2,2	Talla-Noutack [44]
	DFT-GGA+U	5	2,85	Talla-Noutack [44]
	DFT-GGA+U	6	3,29	Talla-Noutack [44]
	DFT-GGA+U	6	3,3	Ghosh [170]
C-Am_2O_3	DFT-SIC		0,44	Petit [92]
	DFT-GGA+U	5	1,17	Talla-Noutack [44]
	DFT-GGA+U	6	1,25	Talla-Noutack [44]
	DFT-GGA+U	6	2,0	Ghosh [170]

1.7. Propriétés magnétiques

L'ordre magnétique de AmO_2 a été étudié par différents auteurs utilisant des méthodes variées. Les mesures initiales de susceptibilité magnétique par Karraker [191] ont indiqué une transition d'un ordre antiferromagnétique (AFM) vers un ordre paramagnétique (PM) autour de 8,5 K avec un moment magnétique de l'ordre de 1,42 $\pm$ 0,1 μ_B pour l'ion Am^{4+}. Cette transition ne fût cependant pas détectée par les mesures de spectroscopie Mössbauer de Friedt [192] et de diffraction de neutrons aux petits angles de Bœuf [193]. Elle fût finalement confirmée par les mesures de résonance magnétique nucléaire (RMN) des ions ^{17}O par Tokunaga [194] vers 8,5 K et associée à un moment magnétique des ions Am^{4+} de 1,38 μ_B. Il a également été supposé qu'il existe une distorsion du sous-réseau oxygène à très basse température, mais l'orientation de l'ordre magnétique n'a pas été établie.

Les calculs de structure électronique de Wen [184], Lu [180], Bendjedid [186], Talla-Noutack [44] et Ghosh [182] s'accordent sur la stabilité d'un ordre AFM mais les moments magnétiques associés sont en désaccord avec la valeur expérimentale, de l'ordre de 5,0 $\pm$ 0,3 μ_B . En prenant en compte le couplage spin-orbite, Talla-Noutack [44] a obtenu des valeurs de 2,2 μ_B et 2,4 μ_B pour Am^{4+} respectivement pour les ordres magnétiques AFM-1k et AFM-3k, bien plus proches de la valeur expérimentale. Ceci semble indiquer que le moment magnétique orbital L est antiparallèle au moment magnétique de spin S, l'écart restant à la valeur expérimentale pouvant être dû au traitement du couplage spin-orbite dans le formalisme LS et non dans le formalisme jj (ou un formalisme intermédiaire), plus adapté à l'étude de l'américium [195, 196]. Il observe également une distorsion du sous-réseau oxygène d'environ 0,17 Å dans la direction <111>, en accord avec la mesure RMN de Tokunaga [194]. Il conclut que la simulation de l'ordre AFM-1k sans prise en compte du couplage spin-orbite et en imposant la structure fluorine non déformée est une très bonne approximation pour la simulation du dioxyde d'américium.

Concernant les sesquioxydes, cette même étude explicite les moments magnétiques d'Am^{3+}, à nouveau pour deux valeurs de U de 5 eV et 6 eV. Pour les deux groupes d'espace $P\bar{3}m1$ et $Ia\bar{3}$, les valeurs de moment magnétique sont de 6,1 μ_B en prenant $U = 5$ eV et de 6,2 μ_B avec $U = 6$ eV. Ghosh [170] trouve des valeurs similaires de 6,1 μ_B et 6,2 μ_B respectivement pour A-Am_2O_3 et C-Am_2O_3.

1.8. Température de fusion

La température de fusion de A-Am_2O_3 a été mesurée par Chikalla [197] à (2481 $\pm$ 15) K. Celle de AmO_2 a été mesurée par McHenry [198] et est donnée à 2386 K. Cependant, le rapport O/Am n'a été ni contrôlé pendant l'expérience ni mesuré *a posteriori*, et le dioxyde a tendance a se réduire particulièrement rapidement au-delà

de 1100 K. Il est donc pratiquement certain que la température de fusion annoncée pour AmO_2 est en réalité celle d'un oxyde AmO_{2-x} pour lequel le rapport O/Am est inconnu et qui, si l'on se réfère au diagramme de phase du système Am-O (Figure II.2), devrait être inférieur à 1,76.

2. Système U-Am-O

2.1. Diagramme de phase

Le premier diagramme de phase du système ternaire U-Am-O a été développé par méthode CALPHAD par Lebreton [154] suite à ses mesures de propriétés structurales et de stabilité des phases sur les oxydes $U_{1-y}Am_yO_{2-x}$. Il a ensuite été mis à jour par Epifano [155] pour prendre en compte les modifications qu'elle avait elle-même apportée au diagramme de phase du sous-système Am-O [160] ainsi que ses nouvelles mesures de propriétés structurales [199] et thermodynamiques [200] incluant les températures de fusion [201] dans le système U-Am-O. Le diagramme ternaire résultant est tracé en Figure II.5 pour une isotherme à 300 K.

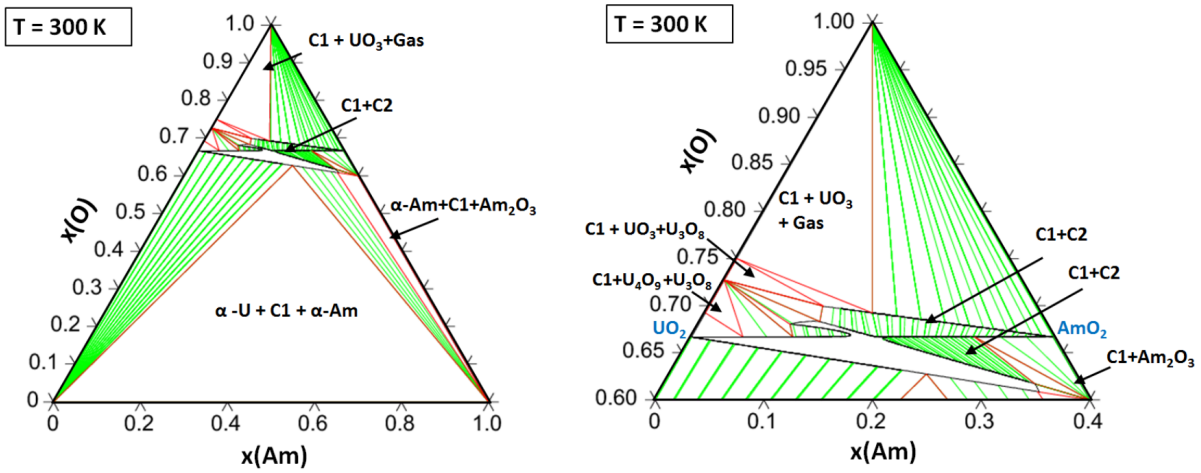


FIGURE II.5 – *Gauche : Diagramme de phase du système U-Am-O à 300 K calculé par méthode CALPHAD. Droite : agrandissement autour du domaine dioxyde. Extrait de [155]*

L'un des objectifs des mesures d'Epifano était de confirmer ou d'infirmer la présence d'une lacune de miscibilité – potentiellement observée par Lebreton lors de ses mesures et présente sur le diagramme de phase qu'il a développé – dans les oxydes mixtes U-Am sous-stœchiométriques et riches en américium (teneurs en Am autour de 70 %). Les mesures dédiées par Lebreton à l'identification de cette lacune de miscibilité n'avaient pas pu confirmer son existence. Epifano a supposé que l'atmosphère utilisée lors de la mesure par Lebreton était trop réductrice et effectua à nouveau l'expérience dans des conditions légèrement plus oxydantes, confirmant l'existence d'une lacune de miscibilité pour $U_{0.30}Am_{0.70}O_{2-x}$ entre 300 K et environ 700 K. Cette lacune de

miscibilité est présente sur la dernière version du diagramme de phase pour $T < 800$ K, en bon accord avec l'expérience. Malgré les apports récents au diagramme de phase U-Am-O, celui-ci reste à affiner : il prédit en particulier l'existence d'autres lacunes de miscibilité dans le domaine sur-stœchiométrique, qu'Epifano infère aux paramètres du modèle et considère comme des artefacts probables.

2.2. États d'oxydation des cations

De par leur spécificité dans ces composés, la détermination des états d'oxydation des cations dans les oxydes mixtes uranium-américium a fait l'objet de plusieurs études. Des mesures XPS par Mayer [202], XANES par Prieur [203], Lebreton [204] et Epifano [205] et Raman par ces deux derniers auteurs et des calculs de structure électronique par Suzuki [185] et Talla-Noutack [135] sont rapportés dans la littérature. Jusqu'à une teneur en américium de 50 %, l'américium se trouve uniquement à l'état d'oxydation (+III) et que la quantité d'uranium correspondante s'oxyde à l'état (+V), suggérant un mécanisme de compensation de charge dû à la différence de potentiel d'oxygène entre AmO_2 et UO_2 [135]. Epifano [205] a de plus réalisé des mesures XAS et Raman pour des teneurs en Am de 60 % et 70 %, observant pour ces deux teneurs l'apparition de l'état d'oxydation Am^{4+} dans des proportions suggérant que la teneur maximale possible en Am^{3+} se situe très proche de 50 %. Les études expérimentales souffrent cependant de la difficulté de synthétiser des oxydes $U_{1-y}Am_yO_2$ parfaitement stœchiométriques. Talla-Noutack a poursuivi l'étude des états d'oxydation pour toute la gamme de teneurs en américium en imposant un rapport O/M = 2,00 [135] et a obtenu les courbes tracées en Figure II.6 pour la concentration des différents états d'oxydation en fonction de la teneur en américium. Le modèle CALPHAD, dérivé des données expérimentales sur le potentiel d'oxygène et le diagramme de phase, reproduit également cette tendance [206].

L'étude de Talla-Noutack montre qu'à 0 K et pour des composés parfaitement stœchiométriques, la concentration en U^{5+} et toujours parfaitement égale à celle en Am^{3+}. L'auteur conclut également que les configurations les plus stables sont celles dans lesquelles les Am^{3+} sont situés dans la première ou seconde sphère de voisinage de U^{5+}, en fonction des possibilités offertes par les concentrations étudiées, confirmant l'existence d'une compensation de charge comme suggéré précédemment. Les calculs DFT+U ont par ailleurs permis de confirmer que l'américium doit être entièrement réduit à l'état d'oxydation (+III) avant que l'uranium ne subisse lui-même une réduction, permettant ainsi de prédire la concentration de chaque état d'oxydation dans les cas sous-stœchiométriques en oxygène.

Les mesures de Lebreton [204] et Epifano [205] indiquent que les états d'oxydation divers des cations et la variation des rayons ioniques qu'ils induisent ont pour effet de modifier les distances interatomiques M-O et, pour des teneurs en américium de 40 % et

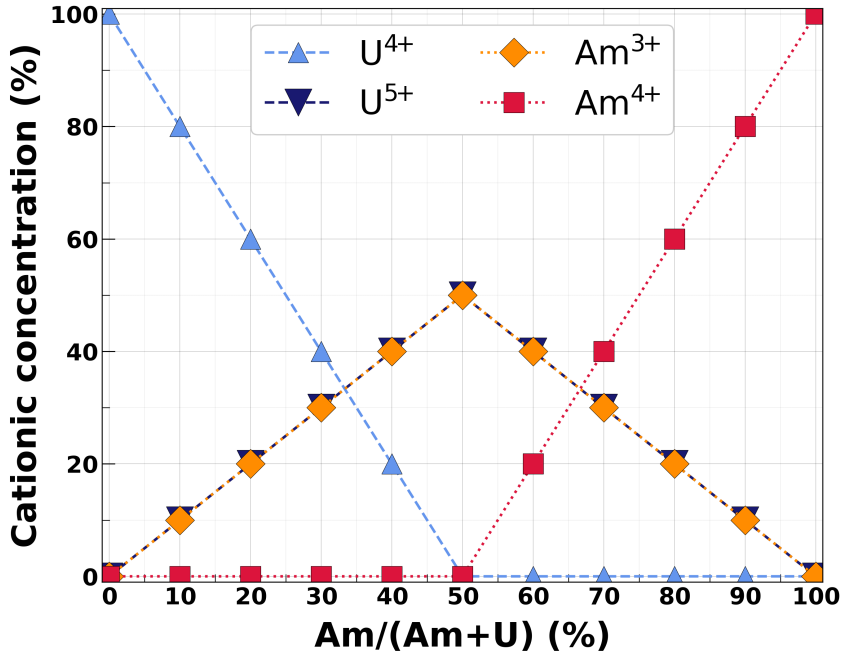


FIGURE II.6 – *Concentration cationique des différents états d'oxydation dans les composés (U,Am)O_2 en fonction de la teneur en américium. Reproduit de [135]*

50 %, de modifier localement la structure avec la formation de cuboctaèdres d'oxygène autour de certains uranium et la concentration de lacunes d'oxygène autour de certains américium. La structure fluorine globale du sous-réseau cationique est cependant conservée. Les calculs DFT+U ont quant à eux permis de prédire que l'environnement local autour des lacunes neutres d'oxygène dans les composés sous-stœchiométriques n'a pas d'impact sur la structure électronique du composé, les électrons relâchés par ces défauts pouvant voyager dans le cristal pour se localiser sur un atome éloigné.

2.3. Propriétés structurales

Les propriétés structurales de UO_2 sont bien connues. La valeur de paramètre de maille à 298 K recommandée par Leinders [207], basée sur les mesures de nombreux auteurs, est donnée à 5,47154 Å. L'expansion thermique recommandée par Martin [208], elle-aussi basée sur plusieurs ensembles de mesures, est donnée par deux équations pour les domaines de température 273 K $\leq T \leq$ 923 K et 923 K $\leq T \leq$ 3120 K :

$$a^{UO2}_{273K-923K} = a^{UO2}_{273K}(9.9734 \times 10^{-1} + 9.802 \times 10^{-6}T - 2.705 \times 10^{-10}T^2 + 4.391 \times 10^{-13}T^3) \quad \text{(II.3)}$$

$$a^{UO2}_{923K-3120K} = a^{UO2}_{273K}(9.9672 \times 10^{-1} + 1.179 \times 10^{-5}T - 2.429 \times 10^{-9}T^2 + 1.219 \times 10^{-12}T^3) \quad \text{(II.4)}$$

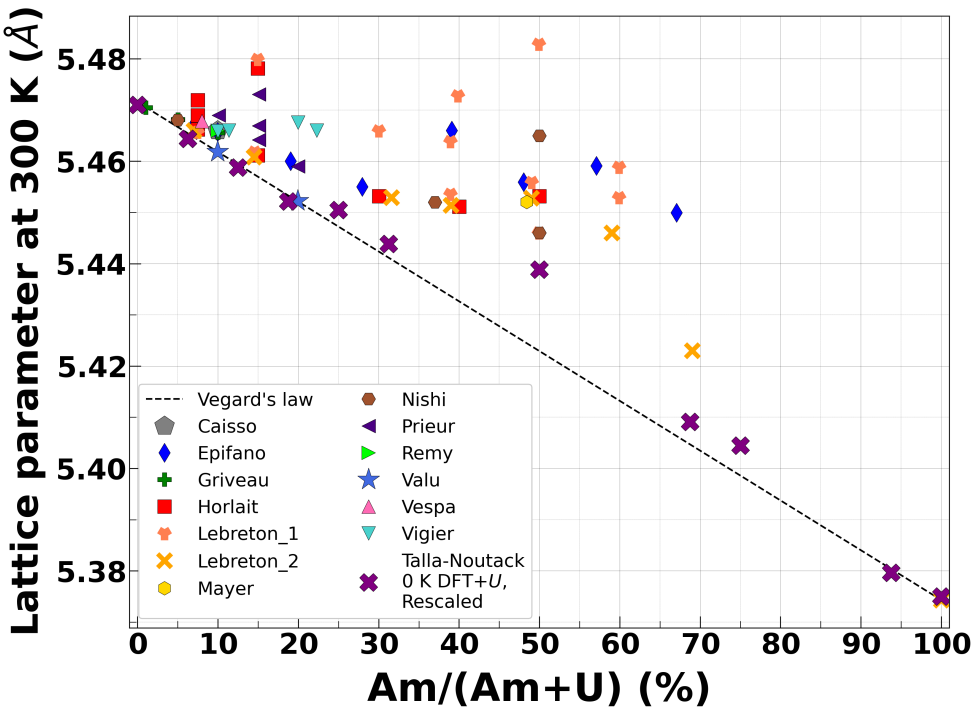


FIGURE II.7 – *Paramètre de maille des oxydes (U,Am)O_2 dans les conditions standard en fonction de la teneur en américium*

Concernant les oxydes mixtes (U,Am)O_2, le paramètre de maille à 300 K a été mesuré par plusieurs auteurs pour des teneurs allant jusqu'à 70 % Am/(Am+U) [154, 155, 202, 209-218] mais la plupart portant sur des concentrations en américium inférieures à 30 %. Les valeurs souffrent d'une large dispersion mais indiquent clairement une déviation à la loi de Vegard. Les oxydes mixtes présentent en effet des paramètres de maille largement supérieurs à la valeur attendue par une simple interpolation linéaire des paramètres de maille des oxydes simples, comme le montre la Figure II.7.

Plusieurs explications, basées sur les différents états d'oxydation des cations (voir section 2.2.), les modifications qu'elles induisent sur les distances interatomiques, l'auto-irradiation, ou la présence d'impuretés ont été avancées pour expliquer cette déviation. Comme déjà mentionné, il est de plus extrêmement difficile de maintenir un rapport O/M = 2,00 lors de la synthèse de ces oxydes mixtes se réduisant facilement, induisant une augmentation du paramètre de maille et pouvant placer les oxydes fortement chargés en américium dans le domaine de compositions de la lacune de miscibilité identifiée par Epifano [155]. Récemment, Vauchy [219] a proposé que les états d'oxydation sont insuffisants pour expliquer cette déviation qui serait selon lui due à une combinaison de tous les facteurs mentionnés ci-dessus et notamment le rapport O/M. Les calculs DFT+*U* de Talla-Noutack [135] réalisés pour un rapport O/M = 2,00 tendent effectivement à produire une évolution plus linéaire du paramètre de maille avec la concentration en américium, mais permettent tout de même l'observation d'une déviation de la loi de Vegard pour $U_{0.5}Am_{0.5}O_2$.

L'expansion thermique des oxydes (U,Am)O_2 a été mesurée par Lebreton sous deux atmosphères pour des teneurs en Am/(Am+U) de 49 %, 59 % et 69 % jusqu'à 2000 K [154] et par Epifano sous air pour 10,5 %, 15 %, 28 %, 48 % et 67 % d'américium jusqu'à 1500 K [199]. Les échantillons contenant 10,5 % et 15 % d'américium se sont cependant largement oxydés lors de la chauffe, menant à la formation de la phase M_4O_9.

2.4. Propriétés énergétiques

L'enthalpie standard de formation $\Delta_f H°$, l'entropie standard de formation $S°$ et l'enthalpie libre standard de formation $\Delta_f G°$ sont connues pour UO_2, avec des valeurs recommandées respectivement par Konings de $(-1085,0 \pm 1,0)$ kJ·mol^{-1}, $(77,03 \pm 0,20)$ J·K·mol^{-1}, et $(-1031,8 \pm 1,0)$ kJ·mol^{-1} [167]. En température, de nombreux auteurs ont mesuré l'incrément d'enthalpie et/ou la capacité calorifique molaire de UO_2 [220-227]. Les recommandations de Fink [220] pour l'incrément d'enthalpie (en kJ·mol^{-1}) et de Konings [167] pour le c_p en J·K·mol^{-1} sont, avec T en K et $t = T/1000$:

$$H^{UO2}(T) - H^{UO2}(298.15K) = -21.1762 + 52.1743 \times t - 43.9735 \times t^2 - 28.0804 \times t^3 + 7.88552 \times t^4 - 0.52668 \times t^5 + 0.71391 \times t^{-1} \quad \text{(II.5)}$$

$$c_p^{UO2}(T) = 66.7437 + 43.1393 \times 10^{-3}T - 35.640 \times 10^{-6}T^{-2} + 11.655 \times 10^{-9}T^3 - 1.1686310^6T^{-2} \quad \text{(II.6)}$$

Les auteurs s'accordent sur une augmentation exponentielle de la capacité calorifique de UO_2 à partir d'environ 1700 K, reflétée dans la recommandation de Konings. Cependant, un désaccord subsiste sur l'évolution de cette propriété entre 2600 K et la température de fusion, les mesures de Ralph [221], Hiernaut [223], Ronchi [224, 225] et Pavlov [227] révélant une diminution des valeurs à très hautes températures, formant ainsi un pic dont le maximum se situerait entre 2610 K et 2715 K. Ce pic, appelé pic de Bredig [228] ou pic λ, est représentatif d'une transition de phase, potentiellement de second ordre, vers un oxyde superionique. Ce type de transition a déjà été observé dans d'autres cristaux formant un phase fluorine et est empiriquement considéré comme ayant lieu à une température proche de $0,8 \times T_{fusion}$. Les simulations à l'échelle atomique avec les potentiel de Potashnikov [99] et CRG [24] prédisent également ce pic à une température proche de celles mentionnées par les expérimentateurs. Les simulations de dynamique moléculaire *ab initio* semblent également prédire ce pic dans la même gamme de température [29, 229] mais souffrent d'une plus grande

incertitude de par le nombre réduit d'atomes modélisés et de températures simulées. Enfin, des potentiels machine-learning basés sur différents formalismes et entraînés sur des calculs DFT prédisent également un pic dans la capacité calorifique pour des températures légèrement inférieures, de l'ordre de 2500 K [31]. Le mécanisme exact de la transition de Bredig n'est pas connu et a fait l'objet de plusieurs études dédiées en simulation à l'échelle atomique [230-233]. Les auteurs, y compris les expérimentateurs, sont partagés entre plusieurs hypothèses : formation croissante de défauts de Frenkel [223, 227, 234-236], fusion du sous-réseau oxygène avec maintien du sous-réseau cationique [237-239], diffusion collective des ions oxygène [230-232, 240], ou déformation du sous-réseau anionique évoluant d'une organisation cubique simple vers un réseau hexagonal compact [233].

L'incrément d'enthalpie des oxydes mixtes uranium-américium a été mesuré jusqu'à 1800 K par Vălu pour UO_2 et des teneurs en américium de 8,77 % et 18,95% [241] et par Epifano pour des teneurs en Am de 32 %, 39 %, 49 %, 58 % et 68 % [200]. En comparant ses mesures d'incrément d'enthalpie avec les valeurs attendues selon la règle de Kopp-Neumann entre UO_2 et des valeurs extrapolées des mesures de Nishi [177] pour AmO_2, Epifano observe une contribution d'excès pour les teneurs de 39 %, 49 %, 58 % et 68 % Am/(Am+U), d'autant plus importante que la température est élevée. Celle-ci est représentée sur la Figure II.8. Epifano attribue cette contribution d'excès à l'expansion thermique impactée par les divers états d'oxydation (voir section 2.2.) affectant les modes de phonons dans les oxydes mixtes ; et à la formation de lacunes d'oxygène facilitée par la présence d'américium, enclin à provoquer une réduction en température.

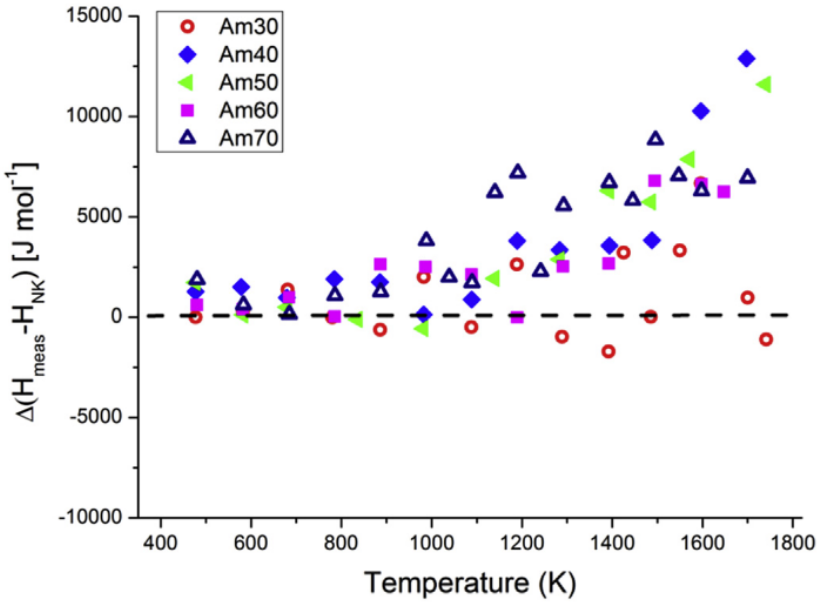


FIGURE II.8 – *Contribution d'excès à l'incrément d'enthalpie pour les oxydes (U,Am)O_2. Extrait de [200]*

Vălu et Epifano ont tous deux dérivé leurs valeurs d'incrément d'enthalpie par rapport à la température pour obtenir la capacité calorifique molaire et ajusté une fonction de Maier-Kelley [242] de la forme $c_p(T) = a + bT + cT^{-2}$ sur les valeurs obtenues. Les coefficients sont reportés dans la Table II.5 pour toutes les teneurs étudiées. Vălu a de plus directement mesuré cette propriété entre 9 K et 300 K pour deux échantillons comportant 8 % et 20 % d'américium [216].

TABLE II.5 – *Coefficients obtenus pour la fonction de Maier-Kelly modélisant la capacité calorifique molaire des oxydes (U,Am)O_2*

(Am/Am+U) (%)	a	b·10^{-3}	c·10^{-6}	Réf
0	72,214	14,5847	-1,152296	[241]
8,77	74,172	14,6010	-1,321384	[241]
18,95	62,367	23,0544	-0,489837	[241]
32	79 ± 4	6 ± 4	-1,567 ± 0,280	[200]
39	85 ± 9	8 ± 5	-2,122 ± 0,716	[200]
49	82 ± 10	11 ± 8	-1,902 ± 1,200	[200]
58	74 ± 6	16 ± 7	-1,313 ± 0,323	[200]
68	71 ± 8	19 ± 10	-1,137 ± 0,483	[200]

L'enthalpie de mélange ΔH_{mix} des oxydes mixtes a été calculée par simulation à l'échelle atomique par Caglak [243] avec le potentiel d'Arima incluant seulement l'état d'oxydation (+IV) pour les deux types de cations [96], en DFT+U par Talla-Noutack [135] et par méthode CALPHAD par Rochedy [206]. Les valeurs sont tracées sur la Figure II.9.

On observe que le potentiel empirique prédit une enthalpie de mélange positive, incompatible avec la stabilité observée des oxydes (U,Am)O_2. La DFT+U ainsi que la modélisation CALPHAD donnent en revanche une enthalpie de mélange négative sur toute la gamme de teneurs en américium, indiquant l'absence d'une lacune de miscibilité à 0 K. Elle atteint une valeur minimum de l'ordre de 100 fois supérieure en valeur absolue à celle calculée en DFT+U dans (U,Pu)O_2 par Njifon [43], indiquant que la solution solide (U,Am)O_2 est plus stable et moins idéale que le MOX.

L'enthalpie de fusion $\Delta_{fus}H°$ de UO_2 a été mesurée par deux groupes obtenant une valeur de 74 kJ·mol^{-1} pour Hein et Flagella [244] et de 76 kJ·mol^{-1} pour Leibowitz et al. [245]. La valeur recommandée par Konings [167] est de (75 ± 3) kJ·mol^{-1}. Il n'existe pas de mesure ni d'estimation pour les oxydes AmO_2 et (U,Am)O_2.

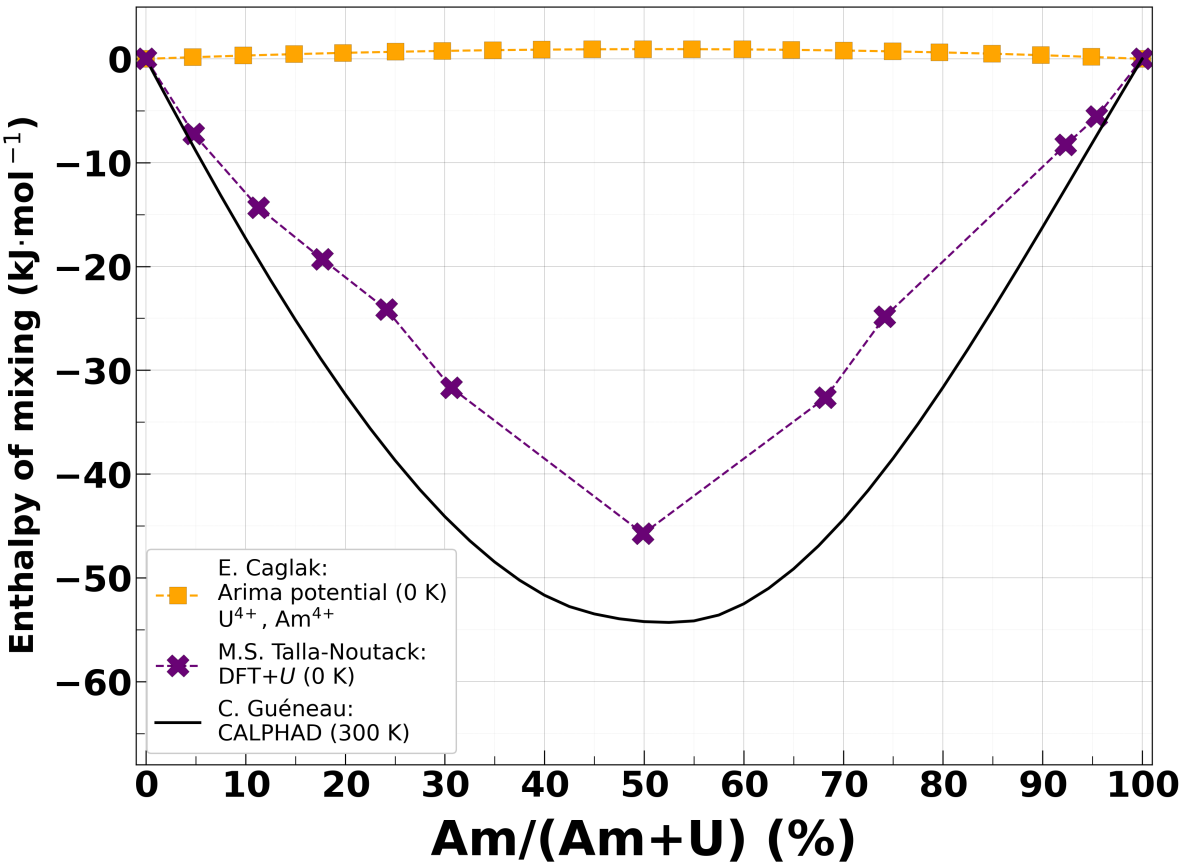


FIGURE II.9 – *Enthalpie de mélange des oxydes (U,Am)O_2 calculée à l'échelle atomique en potentiel empirique [243], en DFT+U [135] et par méthode CALPHAD [206]*

2.5. Propriétés élastiques

Les constantes élastiques de UO_2 ont été mesurées sur des échantillons vierges monocristallins par mesure des vitesses des ondes acoustiques dans les conditions standard par Wachtman [246] et Kato [247] et par diffraction de neutrons jusqu'à 2900 K par Hutchings [234]. Des recommandations pour des échantillons polycristallins sont données jusqu'à 2900 K par Martin [248]. Les constantes élastiques ont également été calculées à l'échelle atomique de 0 K à 3000 K en avec les potentiels MOX-07 et CRG par Van Brutzel [249] et à 0 K en DFT+U par Njifon [43] avec un couple (U ; J) de (4,50 ; 0,51) eV. Parmi les potentiels empiriques, le potentiel CRG reproduit quantitativement l'évolution avec la température de C_{11} et C_{44} et qualitativement celle de C_{12} et du ratio de Zener de UO_2, comme le montre la Figure II.10. Les valeurs expérimentales et calculées à 300 K en potentiel empirique ainsi que celles calculées à 0 K en DFT+U sont regroupées dans la Table II.6. Il n'existe aucune donnée pour les oxydes mixtes uranium-américium.

TABLE II.6 – *Propriétés élastiques de UO_2 expérimentales [246, 247] et calculées en potentiel empirique [249] dans les conditions standard ; et à 0 K en DFT+U [43]. En gras les valeurs non mentionnées dans les sources et recalculées ici à partir des constantes élastiques*

Méthode	C_{11} (GPa)	C_{12} (GPa)	C_{44} (GPa)	K (GPa)	G (GPa)	E (GPa)	ν	Réf
exp	396	121	64,1	**213**	85,8	228	**0,319**	[246]
exp				202,1	83,1	219,3	0,319	[247]
DFT-GGA +U (4,50 eV)	364	112	58	196	**79,6**	**210**	**0,32**	[43]
CRG (300 K)	391	116	61	**207**	**85**	**224**	**0,32**	[249]

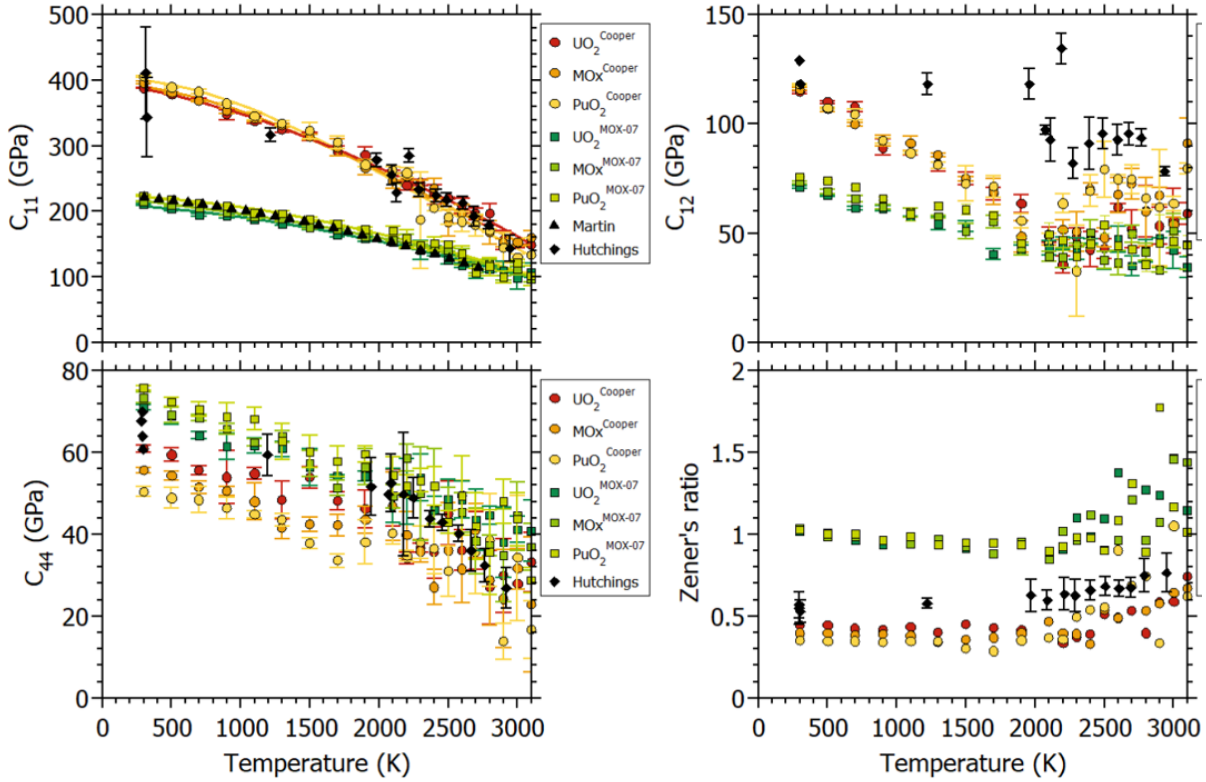


FIGURE II.10 – *Valeurs mesurées [234, 248] et calculées en potentiel empirique [249] de C_{11}, C_{12}, C_{44} et du ratio de Zener pour UO_2. Extrait de [249]*

2.6. Propriétés électroniques et magnétiques

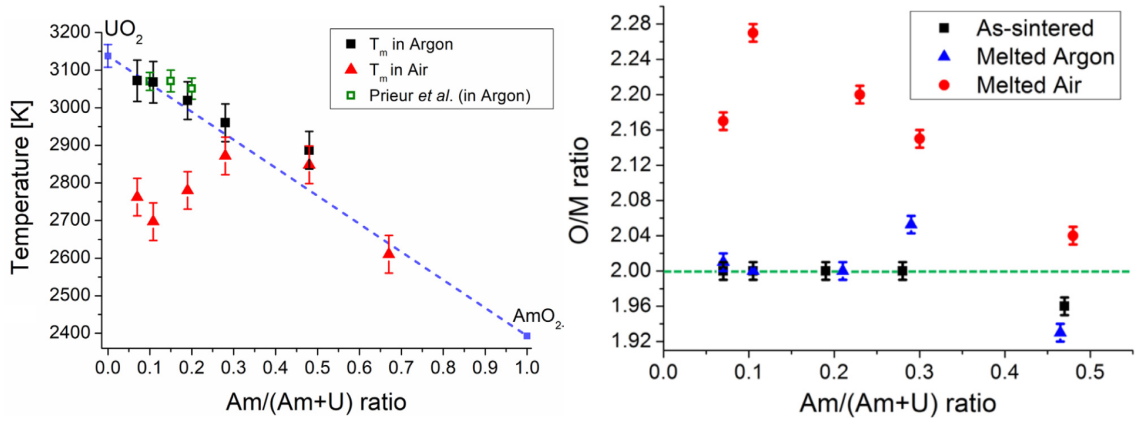
Le gap électronique de UO_2 a été mesuré à $(2,1 \pm 0,1)$ eV par Shoenes [250] et calculé en DFT par Roy [251] avec deux fonctionnelles HSE, bien adaptées à ce type de calcul, l'une ayant été utilisée avec et sans prise en compte du couplage spin-orbite. Les trois valeurs théoriques sont en bon accord, obtenant 2,39 eV avec HSE03, 2,76 eV avec HSE06 et 2,68 eV avec HSE06+SOC. L'état magnétique de UO_2 a également fait l'objet de plusieurs études expérimentales [252-257] et par calsuls de structure électronique [66, 67]. Les études expérimentales s'accordent sur une transition $3k$-AFM-transverse $\rightarrow$ PM à la température de Néel de 30,8 K, confirmée par des mesures de capacité calorifique [258]. À très basse température, le moment magnétique associé à U^{4+} a été mesuré à $1,74\mu_B$ et calculé à $2,0 \pm 0,1\ \mu_B$ en DFT. Ces études sont également en accord sur l'existence d'une distorsion du sous-réseau oxygène selon la direction <111> menant à la phase Jahn-Teller. Cependant, l'amplitude de ce déplacement a été calculée à 0,014 Å à partir des données expérimentales contre 0,16 Å [66] et 0,09 Å [67] en DFT. Dorado a par ailleurs montré que la simulation DFT avec un ordre magnétique $1k$-AFM sans prise en compte du SOC et en imposant la structure fluorine non déformée est une bonne approximation pour la simulation des propriétés de UO_2 [67, 259].

Concernant les oxydes mixtes, les propriétés électroniques ont été étudiées en DFT par Suzuki pour $U_{0.5}Am_{0.5}O_2$ [185] et par Talla-Noutack pour une teneur en Am de 6,25 % [135]. Suzuki utilise la LDA+U dans l'approche de Dudarev avec des valeurs de U de 4,5 eV pour l'uranium et de 4,8 eV pour l'américium. Il observe que le gap électronique de 1,5 eV est formé entre les orbitales occupées $5f$ de l'américium et celles vides de l'uranium. Talla-Noutack utilise quant à lui la GGA+U dans l'approche de Lichtenstein avec des couples (U ; J) en eV de (4,50 ; 0,54) pour l'uranium et de (6,00 ; 0,75) pour l'américium. Dans cette étude, le gap de 1,2 eV s'ouvre alors entre les orbitales $5f$ occupées des uranium (+IV) et celles vides des uranium (+V). Les seules données apportant des indications sur l'aspect magnétique des oxydes mixtes sont les mesures de capacité calorifique de Huntziker [258], Griveau [217] et Vălu [216] à très basse température. Celles-ci montrent clairement dans UO_2 un pic à 30,8 K associé à la transition magnétique mentionnée ci-dessus [258] ainsi qu'un pic de moindre intensité pour un échantillon comprenant 1 % d'américium à une température d'environ 28 K [217]. Les mesures pour les échantillons comportant 5 %, 8 % et 20 % d'américium [216, 217] n'ont cependant révélé aucun pic, démontrant que la transition magnétique n'existe que pour de très faibles concentrations en américium ou qu'elle est trop faible ou située à trop basse température ($T < 10$ K) pour être observée par ces expériences.

2.7. Température de fusion

Plusieurs auteurs ont mesuré la température de fusion de UO_2. Les valeurs souffrent d'une légère dispersion entre 3000 K et 3150 K, probablement due au moins en partie à des changements de rapport O/M lors de la mesure. La majorité des valeurs obtenues se situent cependant entre 3110 K et 3150 K [260-265]. La température de fusion recommandée par Konings [167] est (3130 ± 20) K bien qu'il soit précisé que les rapports O/M pour laquelle la fusion est congruente reste incertaine mais probablement contenue dans une gamme restreinte de valeurs, 1,98 < O/M < 2,00.

Les oxydes uranium-américium n'ont fait l'objet que de deux campagnes de mesures de leur température de fusion, la première par Prieur sous argon pour des oxydes avec une teneur en Am de 8,7 %, 14,8 % et 18,9 % [266] et la seconde par Epifano sous argon et sous air pour des teneurs en américium de 7 %, 10,8 %, 19 %, 28 %, 48 % et 67 % [201]. Ces mesures portent sur un arrêt thermique unique malgré la fusion non congruente de ces matériaux, l'incertitude associée englobant largement l'épaisseur solidus-liquidus si celle-ci est du même ordre de grande que dans le MOX [267]. Les valeurs obtenues sont tracées en Figure II.11a.



(a) (b)

FIGURE II.11 – *(a) Température de fusion des oxydes $U_{1-y}Am_yO_{2-x}$ mesurées par Prieur [266] (carrés vides) et Epifano [201] (triangles et carrés pleins) (b) Rapport O/M des oxydes $U_{1-y}Am_yO_{2-x}$ mesurés par Epifano avant et après mesure de leur température de fusion. Extraites de [201]*

Les mesures sous argon des deux jeux de données sont en très bon accord. Les mesures sous air sont dispersées en raison de l'oxydation importantes des échantillons ayant lieu lors de la mesure, comme le montre la Figure II.11b. On observe également que, même sous argon, le rapport O/M varie au cours de l'expérience pour les échantillons comportant 30 % d'Am ou plus. La teneur en américium évolue de plus elle aussi légèrement.

3. Système Pu-Am-O

3.1. Diagramme de phase

Le premier diagramme de phase du système Pu-Am-O a été calculé par Gotcu-Freiss se basant sur de rares expériences de pression de vapeur disponibles [268, 269] et ses propres mesures [159]. Le diagramme obtenu a ensuite été mis à jour par Fouquet-Métivier [270] pour inclure les modifications apportées par Epifano au sous-système Am-O (voir section 1.1.), ainsi que ses propres modifications du sous-système Pu-O [271]. Le diagramme résultant est tracé en Figure II.12 pour une isotherme à 1273 K.

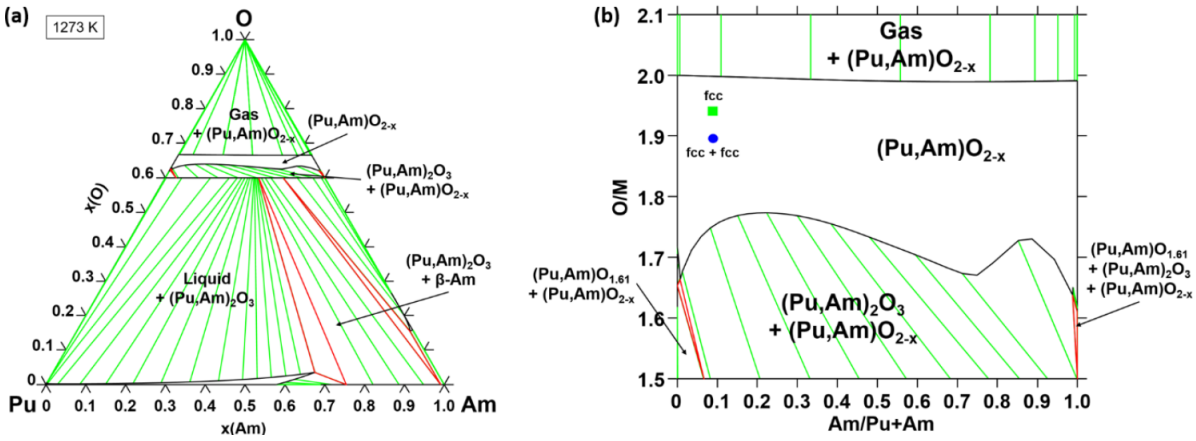


FIGURE II.12 – *Gauche : Diagramme de phase du système Pu-Am-O à 1273 K calculé par méthode CALPHAD. Droite : agrandissement autour du domaine 1,50 < O/M < 2,1. Extrait de [270]*

Les phases prédites à température ambiante dans ce système sont semblables à celles présentes dans les sous-systèmes Pu-O et Am-O : un dioxyde potentiellement sous-stœchiométrique (Pu,Am)O_{2-x} et un sesquioxyde hexagonal A-(Pu,Am)$_2O_3$. À des températures légèrement plus élevées ($T \gtrsim 570K$), la phase $MO_{1.61+x}$ (ou C'-M_2O_3) est également prédite. La lacune de miscibilité observée par Miwa [268] à 1273 K pour $Pu_{0.91}Am_{0.09}O_{2-x}$, dont les mesures sont indiquées sur le diagramme par les deux points "fcc" et "fcc + fcc", n'est pas présente sur cette figure mais est prédite pour une température allant jusqu'à 1238 K, en bon accord avec l'expérience. L'existence d'une phase (Pu,Am)$_9O_{16}$ – supposée par Otobe [269] – n'est pas prédite. En raison de la faible quantité de données disponibles, le diagramme de phase du système Pu-Am-O reste très incertain.

3.2. États d'oxydation des cations

Pour un rapport O/M = 2,00, les cations sont tous dans l'état d'oxydation (+IV) dans les oxydes $Pu_{1-y}Am_yO_2$. Suite à ses mesures de potentiel oxygène sur un échantillon $Pu_{0.91}Am_{0.09}O_{2-x}$, Osaka a considéré que tous les atomes d'américium devaient se trouver à l'état d'oxydation (+III) avant que le plutonium ne commence lui aussi à être réduit [272]. Ceci fût confirmé par les expériences de Belin [273] et Prieur [274] ainsi que par les calculs DFT+*U* de Neilson [275] et la modélisation CALPHAD de Fouquet-Métivier [270]. Cette dernière a cependant observé expérimentalement la coexistence des cations Pu^{3+}/Pu^{4+} par XANES pour des teneurs en Am de 22,3 %, 50,8 % et 80,4 %. Les concentrations des différentes espèces en fraction de site en fonction du rapport O/M calculés par méthode CALPHAD pour un oxyde $Pu_{0.8}Am_{0.2}O_{2-x}$ sont reportées sur la Figure II.13 avec les valeurs mesurées par Fouquet-Métivier.

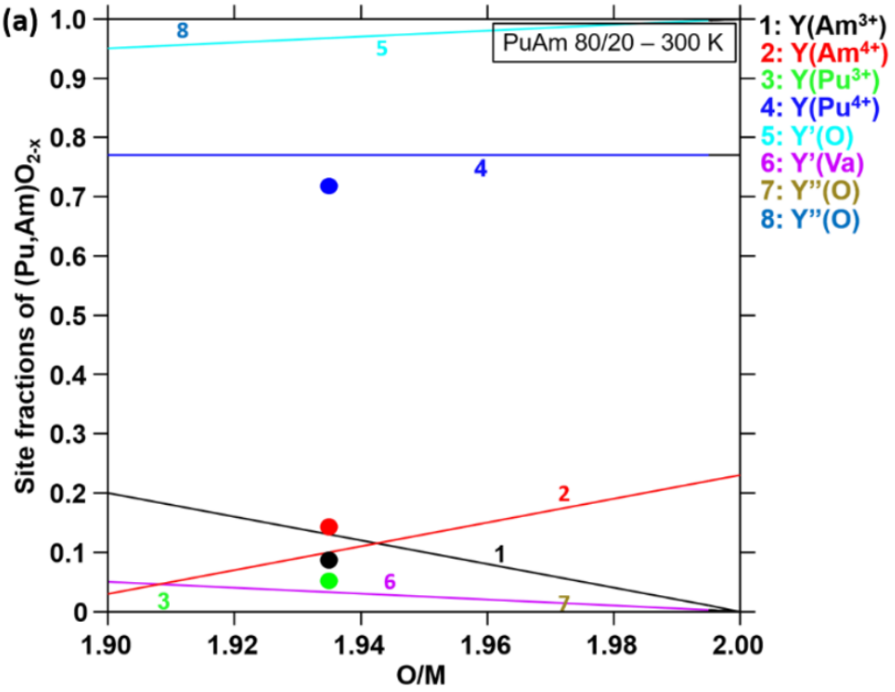


FIGURE II.13 – *Fraction des sites de chaque sous-réseau occupée par chaque état d'oxydation en fonction du rapport O/M calculée pour une isoplèthe $Pu_{0.8}Am_{0.2}O_{2-x}$ par méthode CALPHAD (lignes) et mesurée par XANES (points). Extrait de [270]*

Plusieurs auteurs ayant manipulé des oxydes $Pu_{1-y}Am_yO_{2-x}$ observent cependant une démixion [268, 270, 274, 276] conduisant à la coexistence d'au moins deux phases qui n'ont pas toujours été identifiées. La présence de plusieurs phases pourrait potentiellement expliquer au moins partiellement l'observation de l'état d'oxydation Pu^{3+} dans l'expérience de Fouquet-Métivier. Celle-ci n'a cependant pas pu déterminer le groupe d'espace des phases observées malgré la prise en compte des sesquioxydes ou de phases plus exotiques telles que l'hypothétique $(Pu,Am)_9O_{16}$ dont l'existence est supposée par Otobe [269].

3.3. Propriétés structurales

Le paramètre de maille de PuO_2 est bien connu dans les conditions standard, avec une valeur donnée à 5,396 Å par Gardner [277]. En température, Yamashita [278] a proposé l'équation II.7 pour décrire l'expansion thermique de PuO_2 jusqu'à 1300 K, en picomètres :

$$a^{PuO2}_{298K-1300K} = 538.147 + 4.452 \times 10^{-3}T + 7.184 \times 10^{-7}T^2 + 1.995 \times 10^{-11}T^3 \quad \text{(II.7)}$$

Il n'existe que peu de mesures des propriétés structurales des oxydes $Pu_{1-y}Am_yO_2$ mais celles-ci sont bien réparties pour les différentes teneurs en américium. La Figure II.14 montre l'évolution du paramètre de maille avec la teneur en américium dans les conditions standard. Ceux-ci semblent clairement suivre la loi de Vegard. Les mesures de Fouquet-Métivier [270] ont été réalisées sur les échantillons fabriqués par Jankowiak [276] une quinzaine d'années auparavant ayant subi une réduction et une auto-irradiation importantes pendant leur stockage, menant à un gonflement conséquent du paramètre de maille. De même, les échantillons de Belin [273] sont largement sous-stœchiométriques, expliquant l'écart aux autres mesures.

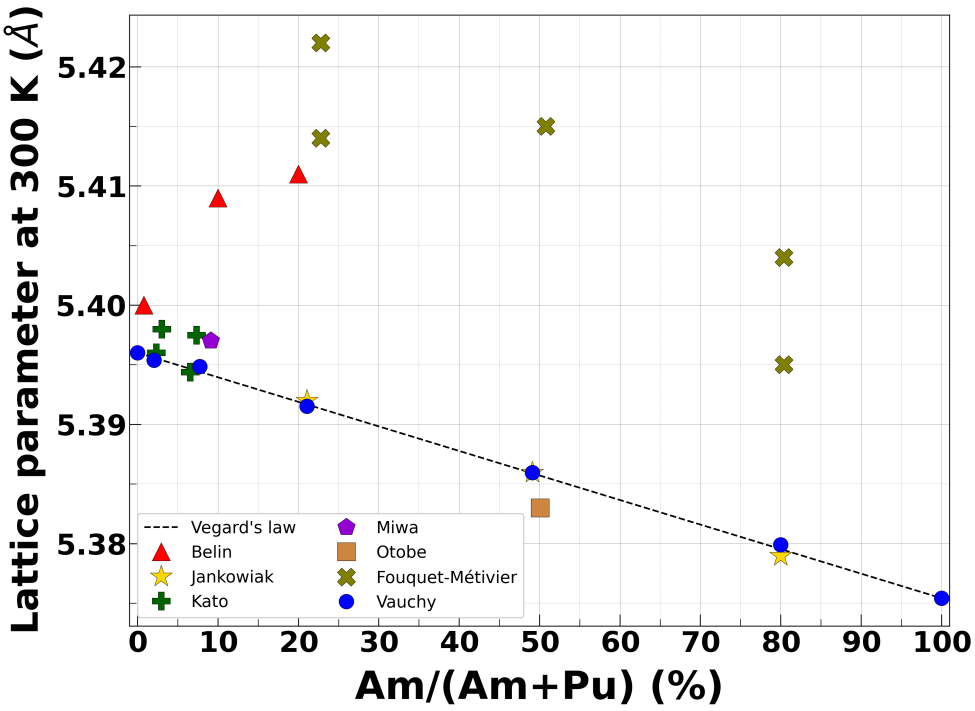


FIGURE II.14 – *Paramètre de maille des oxydes (Pu,Am)O_2 dans les conditions standard en fonction de la teneur en américium*

En température, seuls deux jeux de mesures existent, réalisées par Vauchy [279] et Fouquet-Métivier [270]. Les mesures de Fouquet-Métivier ont cependant été réalisées sur des échantillons initialement non stœchiométriques et dont les paramètres de maille

varient de façon irrégulière avec la température. Les valeurs mesurées par Vauchy sont tracées sur la Figure II.15 (gauche). Ce dernier estime également l'évolution du rapport O/M avec la température pour ses échantillons, tracée sur la Figure II.15 (droite), en considérant qu'une variation de ce dernier impacte linéairement le paramètre de maille. On observe que les échantillons deviennent sous-stœchiométrique à partir d'environ 1100 K et se réduisent d'autant plus vite avec la température que leur teneur en américium est élevée.

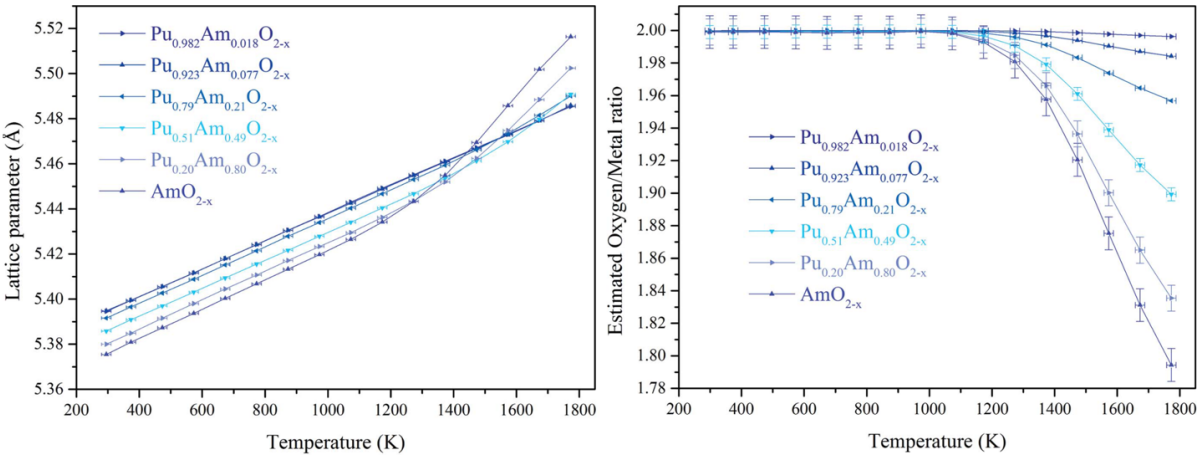


FIGURE II.15 – *Gauche : évolution avec la température du paramètre de maille des oxydes (Pu,Am)O_{2-x} pour plusieurs teneurs en américium. Droite : évolution avec la température du rapport O/M des oxydes (Pu,Am)O_{2-x} estimée pour plusieurs teneurs en américium. Extrait de [279]*

Des calculs de dynamique moléculaire ont également été réalisés par Seetawan [280] sur les oxydes (Pu,Am)O_2 pour toute la gamme de teneurs en américium en utilisant un potentiel empirique de paire combinant les potentiels de Coulomb, de Buckingham et de Morse (voir section 2.2.3. du chapitre I). Il observe que pour une température donnée, les paramètres de mailles de ces oxydes évolue linéairement entre les deux extrêmes jusqu'à 1500 K. Le comportement des propriétés calculées pour les dioxydes fortement chargés en plutonium est cependant irrégulier, le paramètre de maille pour PuO_2 évoluant de façon non monotone avec la température.

3.4. Propriétés énergétiques

Les valeurs d'enthalpie standard de formation $\Delta_f H°$, l'entropie standard de formation $S°$ et l'enthalpie libre standard de formation $\Delta_f G°$ sont connues pour PuO_2, avec des valeurs recommandées de respectivement $(-1055,8 \pm 1,0)$ kJ·mol^{-1}, $(66,13 \pm 0,30)$ J·K·mol^{-1} et $(-998,1 \pm 1,0)$ kJ·mol^{-1} [167]. De même, des lois sont fournies pour l'évolution avec la température de l'incrément d'enthalpie (en kJ·mol^{-1}) par Fink [281] et du c_p en J·K·mol^{-1} par Konings [167], avec T en K et $t = T/1000$:

$$H^{PuO2}(T) - H^{PuO2}(298.15K) = -32,034 + 84,495 \times t - 5,319 \times t^2 \\ -0,204 \times t^3 + 1,901 \times t^{-1} \quad \text{(II.8)}$$

$$c_p^{PuO2}(T) = 35,295 + 0,152 \times T - 127,255 \times 10^{-6}T^{-2} + 36,289 \times 10^{-9}T^3 - 3,476^5T^{-2} \quad \text{(II.9)}$$

Aucune donnée d'incrément d'enthalpie n'est disponible pour les oxydes mixtes plutonium-américium. Un seul jeu de mesures réalisées par Ottaviani de la capacité calorifique pour trois oxydes contenant 20 %, 50 % et 80 % d'Am est reporté dans la littérature [282]. Les valeurs pour les trois compositions étant très proches, une seule fonction $c_p(T)$ a été ajustée pour ces oxydes mixtes, avec T en K :

$$c_p^{(Pu,Am)O2}(T) = 469.3 - 3.821 \times 10^{-1}T + 1.949 \times 10^{-4}T^2 - 195.246 \times 10^5T^{-2} \quad \text{(II.10)}$$

Il est à noter que ces données sont extrêmement incertaines. En effet, la stœchiométrie des composés n'a été ni contrôlée pendant l'expérience ni mesurée avant ou après celle-ci. De plus, les valeurs obtenues semblent beaucoup plus proches des valeurs recommandées pour les sesquioxydes de plutonium ou d'américium que des dioxydes.

L'enthalpie de fusion de PuO_2 est estimée par Konings en supposant que l'entropie de fusion est identique à celle de UO_2, donnant $\Delta_{fus}H°= (64 \pm 6)$ kJ·mol^{-1} [167]. Il n'existe pas de mesure ni d'estimation pour AmO_2 et pour les oxydes (Pu,Am)O_2.

3.5. Propriétés élastiques

Les propriétés élastiques de PuO_2 et des oxydes mixtes plutonium-américium sont mal connues. Similairement à AmO_2, une mesure du module d'élasticité isostatique K par Benedict existe [178] mais a par la suite été corrigée à 178 GPa par Idiri [179]. Plus récemment, des mesures ont été réalisées par Kato sur un échantillon $Pu_{0.97}Am_{0.03}O_2$ pour déterminer ses modules K, G et E ainsi que son ratio de Poisson [247]. En DFT+U, l'étude de Sun [283] a systématiquement déterminé le module K de PuO_2 avec la LDA+U et la GGA+U dans le formalisme de Dudarev pour des valeurs de U comprises entre 0 eV et 7 eV. L'étude de Cheik-Njifon [43] réalisée avec la GGA+U dans le formalisme de Lichtenstein avec (U ; J) = (4,00 ; 0,70) eV donne quant à elle les constantes C_{11}, C_{12} et C_{44} en plus du module K. Le potentiel CRG a également été utilisé par van Brutzel pour déterminer les constantes élastiques en température [249]. Les valeurs expérimentales et en potentiel empirique à 300 K ainsi qu'en DFT à 0 K sont regroupées dans la Table II.7.

TABLE II.7 – *Propriétés élastiques expérimentales de PuO_2 [179] et $Pu_{0.97}Am_{0.03}O_2$ [247] et calculées en potentiel empirique de PuO_2 [249] dans les conditions standard ; et à 0 K en DFT [43, 283]. En gras les valeurs non mentionnées dans les sources et recalculées ici à partir des constantes élastiques*

Méthode	C_{11} (GPa)	C_{12} (GPa)	C_{44} (GPa)	K (GPa)	G (GPa)	E (GPa)	ν	Réf
exp PuO_2 (corrigée)				178				[179]
exp $Pu_{0.97}Am_{0.03}O_2$				226,7	94,7	249,3	0,317	[247]
DFT-LDA +U (4 eV)				208,5				[283]
DFT-GGA +U (4 eV)				184,5				[283]
DFT-GGA +U (4 eV)	375	111	70	199	**90,5**	**235,8**	**0,303**	[43]
CRG (300 K)	405	118	51	**214**	**78**	**209**	**0,34**	[249]

3.6. Propriétés électroniques et magnétiques

Quatre mesures existent pour la largeur de la bande interdite dans PuO_2 avec des valeurs de 1,8 eV par McNeilly [284], 2,80 eV par Mark [285], 4,1 eV par Roussel [286] et 3,92 eV par le même auteur [287]. Celle-ci a également été calculée en DFT, prédisant des valeurs allant de 1,5 eV à 3,4 eV et s'accordant sur la nature d'isolant de Mott pour PuO_2 [57, 92, 283, 288-293]. Les calculs réalisés avec la fonctionnelle HSE par Ghosh donnent une valeur de 2,64 eV pour un ordre magnétique simulé AFM-1k sans SOC [293] et ceux réalisés par Pegg avec cette même fonctionnelle obtiennent quant à eux une valeur 3,04 eV en incluant le couplage spin-orbite pour un ordre magnétique AFM-3k transverse [292], déterminé comme étant le plus stable dans cette même étude. Les expériences de Kern [294] et Tokunaga [295] tendent cependant plutôt à suggérer un état diamagnétique pour le dioxyde de plutonium, ce qui a récemment été appuyé par de nouveaux calculs DFT+U de Chen [296] utilisant la fonctionnelle PBEsol, mais reste à confirmer. Aucune transition magnétique n'est observée à basse température par les mesures de susceptibilité magnétique de Raphael [297].

Aucune donnée expérimentale n'est disponible pour les propriétés électroniques et magnétiques des oxydes mixtes plutonium-américium et seules trois études DFT ont porté sur ces composés. Deux d'entre elles simulent l'inclusion de faibles quantités d'Am dans un cristal de PuO_2 en imposant un ordre magnétique AFM-1k [275, 298]. La troisième porte [299] sur $Pu_{0.5}Am_{0.5}O_2$ en utilisant la DFT+U et la DFT+DMFT et conclut que la prise en compte du SOC dans un formalisme jj [195, 196] serait plus adaptée pour l'étude de ces oxydes.

3.7. Température de fusion

La température de fusion de PuO_2 a longtemps été mesurée entre 2500 K et 2700 K. Il a par la suite été découvert que ce composé réagissait avec le conteneur en tungstène, abaissant largement le point de fusion. Les expériences de Kato [265] avec un conteneur en rhénium ont démontré cette interaction et permis de mesurer une température de fusion à 2843 K. Plus tard, l'expérience de De Bruycker [300] sans conteneur a permis d'accéder à une température de fusion de 3017 ± 28 K qui fut confirmée lors de l'étude de Böhler [267] mesurant les solidus et liquidus du système U-Pu-O et obtenant un solidus à $3040 \pm 59,9$ K et un liquidus à $3050 \pm 55,1$ K pour le dioxyde de plutonium. Le rapport O/M lors de la fusion n'est pas connu exactement mais les calculs CALPHAD indiquent que l'oxyde devrait être légèrement réduit.

Il n'existe qu'une mesure concernant les oxydes $(Pu,Am)O_{2-x}$, portant sur un composé $Pu_{0.49}Am_{0.51}O_{2-x}$, réalisée par Fouquet-Métivier [270] utilisant le chauffage par laser répétée cinq fois. Trois couples (solidus ; liquidus) ont été obtenus avec pour valeur en Kelvin de (2834 ; 2960), (2835 ; 2980) et (2845 ; 2956), chaque valeur étant associée à une incertitude de 60 K. La moyenne de ces trois couples est (2838 ; 2965) K. Les valeurs obtenues lors des trois tirs sont particulièrement resserrées si l'on considère les changements de rapport O/M lors des mesures et pour chaque tir successif, estimées après les trois tirs à 1,824, 1,813 et 1,806.

4. Conclusion du chapitre II

Ce chapitre a présenté une analyse détaillée des données disponibles dans la littérature sur la phase fluorine des systèmes AmO_{2-x}, $(U,Am)O_{2-x}$ et $(Pu,Am)O_{2-x}$. Les propriétés connues d'autres phases des oxydes d'américium, en particulier les sesquioxydes Am_2O_3, ont également été présentées. Les données expérimentales et de modélisation, par la méthode CALPHAD et à l'échelle atomique, restent limitées et sont inégalement réparties entre les trois systèmes, démontrant la nécessité de poursuivre leur étude.

Chapitre III

Optimisation des paramètres d'interaction du potentiel interatomique

1. Nécessité d'optimiser des termes d'interaction

Le potentiel CRG (voir section 2.2.8. du chapitre I) a été publié avec un ensemble de paramètres permettant la simulation des actinides à l'état d'oxydation (+IV) et de l'oxygène à l'état d'oxydation (-II). Par la suite, de nombreux termes ont été optimisés dans ce formalisme, notamment pour différents états d'oxydation des actinides [108, 301] et pour les lanthanides [302]. Cependant, aucun jeu de termes d'interaction n'était disponible au début de cette thèse pour l'état d'oxydation (+III) de l'américium observé dans les oxydes AmO_{2-x}, $(U,Am)O_{2-x}$ et $(Pu,Am)O_{2-x}$. De plus, les termes donnés pour l'état d'oxydation (+IV) de l'américium conduisent pour l'oxyde stœchiométrique AmO_2 à une température de fusion très élevée, de l'ordre de 3350 K en utilisant la technique de la *Moving Interface* (voir section 4.4. du chapitre I).

Une seule valeur expérimentale de la température de fusion de AmO_2 a été publiée par McHenry en 1965 [198]. La mesure, effectuée sans contrôle de la teneur en oxygène, a donné 2386 K à la pression standard. Les calculs basés sur la méthode CALPHAD [159, 160] et les caractérisations expérimentales [160, 200] montrent cependant que le processus de réduction de AmO_2 commence vers des températures relativement basses, de l'ordre de 1100 K. Le diagramme de phase calculé [160] indique également que la fusion devrait se produire pour un rapport O/M d'environ 1,76. La température de fusion du dioxyde d'américium stœchiométrique ne peut donc être qu'estimée. Casalta a estimé la température de fusion de AmO_2 à 2520 K sans fournir de méthode [157]. Plus récemment, Kato et al. ont proposé une valeur de 2773 K [265] en se basant sur l'effet de l'Am sur la température de fusion des oxydes d'actinides mixtes.

La température de fusion de AmO_2 calculée avec CRG ($\approx$ 3350 K) a une forte influence sur celle des oxydes mixtes d'uranium-américium à haute teneur en Am et sa description correcte est importante pour la modélisation précise des composés AmO_{2-x}. Une réoptimisation des paramètres du potentiel liés à Am^{4+} du potentiel

CRG original [23] est donc nécessaire pour abaisser cette valeur. Nous proposons ici une méthode pour déterminer un intervalle de température de fusion probable pour un hypothétique dioxyde d'américium stœchiométrique.

Nous utilisons l'enthalpie de formation $\Delta_f H°$ et l'enthalpie libre de formation $\Delta_f G°$ des dioxydes d'actinides qui traduisent la stabilité de ces composés. En utilisant les valeurs données par Konings [167] et Guéneau [303], nous calculons les rapports entre la température de fusion T_m et ces quantités, $T_m/\Delta_f H°$ et $T_m/\Delta_f G°$, pour les dioxydes d'actinides de la série ThO_2 à AmO_2. Les résultats sont présentés dans la Table III.1 et illustrés sur la Figure III.1. On observe que les valeurs sont similaires pour tous les dioxydes d'actinides à l'exception d'AmO_2, donnant une indication supplémentaire que la valeur expérimentale de McHenry n'a pas été obtenue sur le composé stœchiométrique.

TABLE III.1 – *Ratios $T_m/\Delta_f H°$ et $T_m/\Delta_f G°$ calculés pour les dioxydes d'actinides à partir des données de [167, 303]*

	ThO_2	PaO_2	UO_2	NpO_2	PuO_2	AmO_2
$\frac{T_m}{\Delta_f H^o}$ (K·mol·kJ^{-1})	-2,977	-2,891	-2,876	-2,848	-2,858	-2,560
$\frac{T_m}{\Delta_f G^o}$ (K·mol·kJ^{-1})	-3,123	-3,036	-3,024	-3,007	-3,023	-2,721

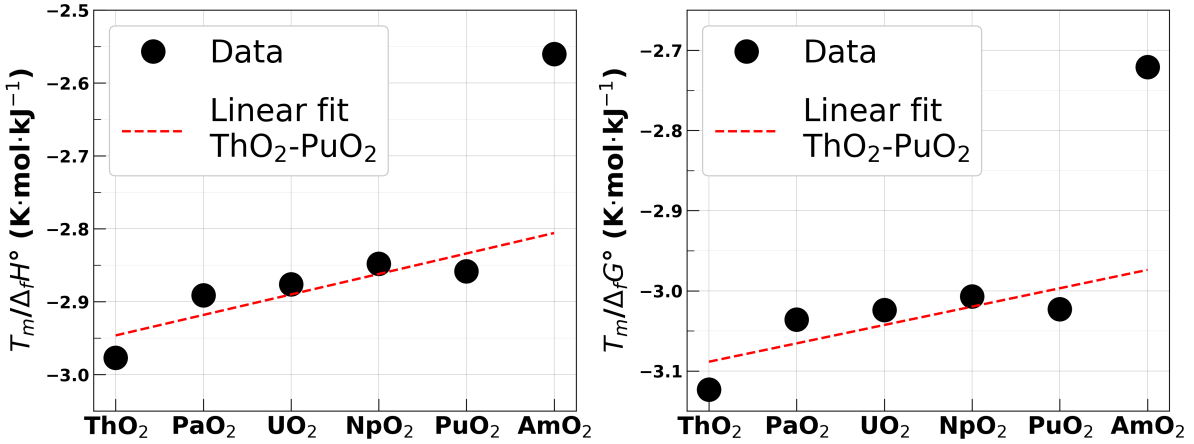


FIGURE III.1 – *Ratios $T_m/\Delta_f H°$ et $T_m/\Delta_f G°$ calculés pour les dioxydes d'actinides à partir des données de [167, 303]*

Étant donné la relativement faible évolution des valeurs de $T_m/\Delta_f H°$ et $T_m/\Delta_f G°$ entre PaO_2 et PuO_2, un ajustement linéaire sur les valeurs des dioxydes d'actinides est utilisé pour déterminer une limite supérieure probable pour ces deux rapports pour le dioxyde d'américium. Les valeurs obtenues sont -2,81 K·mol·kJ^{-1} et -2,97 K·mol·kJ^{-1}

pour respectivement $T_m/\Delta_f H°$ et $T_m/\Delta_f G°$, correspondant à des températures de fusion de respectivement 2620 K et 2605 K. Cette dernière est choisie comme limite inférieure pour notre estimation de l'intervalle de température de fusion.

La limite inférieure de ces deux rapports, correspondant à la limite supérieure de l'intervalle de température, est plus difficile à évaluer en raison de la transition dans la nature chimique des liaisons cation-oxygène ayant lieu entre les dioxydes de plutonium et de neptunium [92, 187]. On constate que la valeur des deux rapports diminue légèrement de NpO_2 à PuO_2, mais nous n'avons pas d'indication sur leur évolution pour les actinides plus lourds. Nous prenons donc les valeurs extrêmes, c'est-à-dire celles de ThO_2, comme étant la limite inférieure pour AmO_2. Les températures de fusion correspondantes sont respectivement de 2780 K et 2735 K pour $T_m/\Delta_f H°$ et $T_m/\Delta_f G°$.

Nous considérons donc que la température de fusion d'un dioxyde d'américium hypothétique se situe entre 2605 et 2780 K. Cette règle empirique donne des résultats conformes aux évaluations précédentes tout en diminuant la largeur de l'intervalle couvert par les estimations précédentes de Casalta et de Kato et al. citées ci-dessus. Malgré les incertitudes significatives de cette évaluation, il est clair que le potentiel CRG actuel surestime largement la température de fusion d'un hypothétique dioxyde d'américium stœchiométrique.

Nous avons donc cherché à réoptimiser les termes relatifs à Am^{4+} pour modifier uniquement la température de fusion de AmO_2 et à optimiser de nouveaux termes pour Am^{3+} pour permettre l'étude des oxydes AmO_{2-x}, $(U,Am)O_{2-x}$ et $(Pu,Am)O_{2-x}$. Cependant, les premiers tests ont clairement montré qu'il serait impossible de reproduire les propriétés des oxydes mixtes uranium-américium contenant des états d'oxydation variés (voir section 2.2. du chapitre II) en optimisant seulement de nouveaux termes relatifs à Am^{3+}, le nombre de degrés de liberté étant trop faible. Nous avons donc décidé de réoptimiser pour ces oxydes également les termes concernant U^{5+} de Liu [301] optimisés sur UO_{2+x}.

Les termes relatifs au plutonium sont disponibles dans le formalisme CRG pour Pu^{4+} [24] et Pu^{3+} [108], incluant leurs interactions communes ainsi que celles avec U^{4+} et O^{2-}. Ces paramètres ne sont pas réoptimisés afin d'assurer la cohérence entre nos résultats et les calculs réalisés précédemment sur UO_2 et $(U,Pu)O_{2-x}$. Nous n'optimisons pas les interactions inter-cations entre les différents états d'oxydation de l'américium et du plutonium et tirons parti du formalisme permettant de facilement créer de nouveaux termes intermétalliques entre deux espèces α et β en utilisant pour le potentiel de Buckingham les valeurs de 18600 eV et 0 eV·Å^6 pour les termes respectivement $A_{\alpha\beta}$ et $C_{\alpha\beta}$, et $\rho_{\alpha\beta} = (\rho_{\alpha\alpha}\rho_{\beta\beta})^{\frac{1}{2}}$. Nous n'incluons pas dans le potentiel de termes concernant U^{3+} qui complexifieraient significativement l'optimisation et ne donneraient accès qu'à un nombre restreint de compositions supplémentaires.

2. Préparation des supercellules

2.1. *Special Quasirandom Structure* (SQS)

Afin de représenter au mieux le désordre réel du sous-réseau cationique pour le calcul des propriétés des oxydes mixtes réalisés sur des cellules de petites tailles en DFT+U, nous utilisons la méthode SQS développée par Zunger [304] implémentée dans le package Python ICET (pour "*Integrated Cluster Expansion Toolkit*") [305] couplée au package ASE (pour "*Atomic Simulation Environment*") [306]. En nous basant sur les travaux de Bathellier sur le MOX (U,Pu)O_2 [29], nous fixons les rayons de coupure des "*cluster spaces*" à 15 Å pour les paires, 9 Å pour les triplets et 6 Å pour les quadruplets, quintuplets et sextuplés. Nous obtenons ainsi pour les oxydes mixtes l'organisation du sous-réseau cationique minimisant la fonction objectif proposée par van de Walle [307] dans une limite de deux millions de configurations générées pour chaque composition. Ce sous-réseau est ensuite combiné au sous-réseau oxygène, invariant, et la cellule obtenue est redimensionnée au paramètre de maille correspondant à la composition étudiée.

2.2. Aléatoire contrôlé

Les cellules utilisées pour la dynamique moléculaire en potentiel empirique contiennent largement plus d'atomes que celles étudiées en DFT+U. Il n'est alors plus possible d'utiliser la méthode SQS pour générer des configurations représentatives du désordre cationique dans les composés étudiés, d'autant que les compositions sous-stœchiométriques induisent également un désordre sur le sous-réseau anionique. Cependant, la plus grande taille de boîte réduit l'effet de l'organisation atomique sur les propriétés calculées et celle-ci peut donc être plus largement approximée. Les sections suivantes détaillent la procédure de génération et de contrôle des supercellules utilisées pour les simulations en potentiel interatomique dans cette thèse.

2.2.1. États d'oxydation des cations

L'état d'oxydation des cations a été déterminé expérimentalement et/ou en DFT+U pour les oxydes AmO_{2-x}, $U_{1-y}Am_yO_{2-x}$ et $Pu_{1-y}Am_yO_{2-x}$ (voir les sections respectivement 1.2., 2.2. et 3.2. du chapitre II). Nous utilisons ces données pour générer une organisation cationique pseudo-aléatoire biaisée dans le cas des oxydes AmO_{2-x} et (U,Am)O_{2-x}. La création des supercellules a été réalisée avec un script Python calculant les distances interatomiques y compris au travers des PBC et prenant en compte les spécificités des trois systèmes étudiés. Son fonctionnement est décrit ci-dessous.

Dans le système Am-O, nous considérons une transition continue entre la fluorine AmO_2 et la bixbyite C-Am_2O_3 différenciant deux sites distincts dans le sous-réseau américium labellisés dans la notation de Wyckoff de la structure bixbyite 24d et 8b, ce dernier étant plus favorable à l'état d'oxydation (+III). Partant d'une structure fluorine parfaite, nous remplaçons aléatoirement des ions Am^{4+} par des Am^{3+} dans la proportion nécessaire pour maintenir l'électroneutralité de la cellule en fonction du rapport O/M visé en priorisant d'abord les emplacements favorables à cet état d'oxydation.

Afin de minimiser le nombre de remplacements dans le système U-Am-O, deux cas sont considérés : pour les teneurs en américium inférieures à 50 %, les supercellules sont créées en remplaçant aléatoirement les ions U^{4+} par des ions Am^{3+} dans une cellule UO_2 parfaite, puis en remplaçant aléatoirement les ions U^{4+} par des ions U^{5+} aussi près que possible des ions Am^{3+}. Pour les teneurs en américium supérieures à 50 %, les ions Am^{4+} sont remplacés de manière aléatoire par U^{5+} dans une cellule d'AmO_2 parfaite, puis les cations Am^{4+} les plus proches sont remplacés de manière aléatoire par Am^{3+}. Dans ce contexte, "aussi près que possible" signifie dans la majorité des cas la première sphère de voisins, mais peut correspondre à la seconde sphère pour les oxydes à concentration moyenne, la première sphère ne contenant pas toujours l'ion ciblé.

Pour les compositions sous-stœchiométriques en oxygène, l'américium (+IV) est réduit en premier s'il est présent, c'est-à-dire pour les concentrations en américium supérieures à 50 %. Si la réduction de tous les Am^{4+} ne permet pas de maintenir l'électroneutralité de la cellule, l'uranium (+V) subit à son tour une réduction. Cela ne se produit que pour de fortes déviations du rapport O/M pour des concentrations en américium situées entre 50 % et 60 %. Si l'américium n'est pas initialement présent à l'état d'oxydation (+IV) – cas Am/(Am+U) $\leq$ 50 % – c'est alors uniquement l'uranium (+V) qui subit une réduction. Le potentiel ne prenant pas en compte l'état d'oxydation U^{3+}, la gamme de ratios O/M qu'il est possible d'étudier est alors limitée par la teneur en U^{5+} initiale, parfaitement équivalente à celle en américium.

Pour le système Pu-Am-O enfin, l'évolution linéaire du paramètre de maille avec la teneur en américium (voir section 3.3. du chapitre II) suggère une solution solide idéale et le sous-réseau cationique a donc été généré aléatoirement. De même, pour des rapports O/M < 2,00, la réduction de Am^{4+} en Am^{3+} puis – si nécessaire – de Pu^{4+} en Pu^{3+} est effectuée sur des emplacements aléatoires avec pour seul critère l'électroneutralité globale de la supercellule.

2.2.2. Lacunes d'oxygène

La transition continue entre la structure fluorine et la structure bixbyite dans les oxydes d'américium différencie deux types de sites oxygènes dénotés 48e et 16c dans la notation de Wyckoff de la structure bixbyite, le second accueillant en priorité les lacunes et correspondant aux sites entièrement inoccupés dans le cas limite O/M = 1,50. La bixbyite voit également un décalage – dont la valeur est connue – de tous les atomes par rapport à leur position de référence dans la fluorine, à l'exception des sites accueillant en priorité les Am^{3+}. Nous appliquons ici ce décalage de manière continue en le pondérant par un coefficient dépendant linéairement du rapport O/M, valant 0 pour O/M = 2,00 et 1 pour O/M = 1,50.

Étant donné la faible concentration en lacunes d'oxygène devant le nombre de sites disponibles et la possibilité pour les oxygènes de diffuser en température, celles-ci sont placées aléatoirement dans les oxydes mixtes $U_{1-y}Am_yO_{2-x}$ et $Pu_{1-y}Am_yO_{2-x}$ étudiés pour des ratios O/M compris entre 1,90 et 2,00.

2.2.3. Procédure de contrôle des supercellules

De par la nature partiellement aléatoire du procédé de génération de supercellules, celui-ci peut produire des configurations peu représentatives des composés réels avec par exemple l'agrégation non désirée d'atomes du même type ou de lacunes d'oxygène. Pour pallier cela, cent supercellules sont générées pour chaque composition puis analysées par un script Python analysant la concentration locale en chaque espèce à différentes échelles et calculant un score basé sur l'écart de ces concentrations à la concentration globale désirée. Pour les supercellules destinées à être utilisées dans des simulations de *Moving Interface*, l'analyse porte additionnellement sur la concentration en chaque espèce sur une fine couche autour du bord de la cellule afin d'assurer que celles-ci ne soient pas déséquilibrées à l'interface. Suite à cette analyse, les cellules sont classées par score pour chaque composition et seules les dix meilleures configurations sont conservées.

Cette méthode de contrôle est arbitraire et peu précise ; cependant des tests préliminaires réalisés sur plusieurs cellules générées purement aléatoirement et d'autres suivant le processus de contrôle, incluant des structures avec de mauvais scores, n'a montré qu'une très faible influence sur les propriétés structurales, thermodynamiques et élastiques obtenues.

3. Procédure d'optimisation des termes du potentiel

3.1. Optimisation de termes pour Am^{3+} et U^{5+}

La première étape de l'optimisation du potentiel est le choix de la base de données d'ajustement. Nous avons utilisé les valeurs du paramètre de maille à température ambiante pour sept teneurs en américium dans les oxydes (U,Am)O_2 (7,5 %, 15 %, 32 %, 39 %, 50 %, 59 % et 69 % Am/(Am+U)) recommandées par D. Horlait [308] et F. Lebreton [154] car celles-ci sont corrigées de l'impact de l'auto-irradiation, non prise en compte dans nos simulations. En ce qui concerne les propriétés à plus haute température, nous avons inclus le paramètre de maille et l'incrément d'enthalpie à une seule température (1000 K) pour quatre compositions (32 %, 48 %, 59 % et 69 % américium) [154, 199, 200, 241] car celles-ci contiennent de grandes quantités d'ions Am^{3+} et U^{5+} mais également U^{4+} et Am^{4+}, permettant une meilleure optimisation des nouveaux termes d'interaction inter-espèces. L'incrément d'enthalpie et l'expansion thermique pour des teneurs en américium plus faibles ou plus élevées devraient ensuite être correctement reproduites, même si les données correspondantes ne sont pas incluses dans la base de données, en raison de la prédominance des ions U^{4+} ou Am^{4+} pour ces compositions. Les données utilisées pour l'ajustement sont résumées dans la Table III.2.

TABLE III.2 – *Propriétés incluses dans la base de données pour l'optimisation des termes concernant Am^{3+} et U^{5+}*

Propriété	Température (K)	Am/(Am+U) (%)
Paramètre de maille	300	7,5 ; 15 ; 32 ; 39 ; 50 ; 59 ; 69
Paramètre de maille	1000	32 ; 48 ; 59 ; 69
Incrément d'enthalpie	1000	32 ; 48 ; 59 ; 69

Les simulations pour l'optimisation des coefficients du potentiel interatomique sont effectuées sur des supercellules de 2592 atomes avec un pas de temps de simulation de 2 fs. Les paramètres T_{damp} et P_{damp} du thermostat et du barostat de Nosé-Hoover ont été fixés à respectivement 0,1 ps et 0,5 ps. Deux configurations atomiques distinctes sont utilisées pour chaque composition afin d'atténuer l'impact de la distribution cationique sur les résultats de l'optimisation. Pour les simulations à température ambiante, les cellules sont équilibrées pendant 8 ps et les propriétés sont moyennées sur les dernières 4 ps. Pour les propriétés à température plus élevée, le temps d'équilibration a été fixé à 10 ps, les propriétés étant également moyennées sur les dernières 4 ps. Ces durées relativement faibles sont imposées par la nature itérative du procédé

d'optimisation nécessitant la réalisation d'un très grand nombre de simulations. Des tests préliminaires ont cependant montré qu'elles étaient suffisantes pour obtenir une précision satisfaisante sur les propriétés calculées.

Nous n'avons pas réoptimisé les termes d'interactions U^{4+}/U^{4+}, U^{4+}/O^{2-} et O^{2-}/O^{2-} ni, dans un premier temps, les termes de paire Am^{4+}/O^{2-} et à N-corps relatifs à Am^{4+}. Cela a largement simplifié l'ajustement du potentiel puisque seuls les termes impliquant Am^{3+} ou U^{5+} ont été optimisés. Le processus d'ajustement a été encore simplifié en séparant l'optimisation en deux grandes étapes, la première comprenant uniquement les compositions avec des teneurs en américium inférieures ou égales à 50 % et ne nécessitant donc pas d'adapter les termes d'interaction Am^{3+}/Am^{4+} et U^{5+}/Am^{4+} de par l'absence d'américium à l'état d'oxydation (+IV). La seconde étape incluait alors seulement les teneurs en américium supérieures à 50 % et ne modifiait aucun des termes optimisés durant la première partie.

Les valeurs de X.Y. Liu [301] sur les composés UO_{2+x} pour les termes N-corps pour U^{5+} ainsi que le termes de paire pour U^{5+}/U^{5+}, U^{5+}/U^{4+} et U^{5+}/O^{2-} ont été utilisées comme point de départ et réoptimisées pour prendre en compte la présence d'américium. Comme l'ont suggéré les auteurs du potentiel CRG [23], le paramètre $\rho_{Am3+/Am3+}$ a été initialisé en ajustant le paramètre $\rho_{Am4+/Am4+}$ sur le rayon ionique de l'ion Am^{3+}. Les termes Am^{4+}/O^{2-} ont été utilisés comme point de départ pour les termes Am^{3+}/O^{2-}. Conformément aux travaux antérieurs visant à optimiser les paramètres pour le formalisme CRG [108, 301, 302], tous les paramètres d'interaction cation-cation du potentiel de Buckingham $A_{\alpha\beta}$ et $C_{\alpha\beta}$ ont été maintenus à leur valeur initiale, respectivement de 18 600 eV et de 0 eV·Å^6. Les paramètres cation-cation inter-espèces $\rho_{\alpha\beta}$ ont été initialisés à la moyenne géométrique des paramètres $\rho_{\alpha\alpha}$ et $\rho_{\beta\beta}$. Enfin, les paramètres à N-corps pour Am^{3+} et U^{5+} ont été initialisés aux valeurs utilisées pour respectivement Am^{4+} et U^{4+}.

Les paramètres du potentiel ont été optimisés à l'aide de deux logiciels distincts. Nous avons d'abord utilisé le logiciel *Potential Pro-Fit* (PPROFIT) [89], développé par M.J.D. Rushton et dédié à l'ajustement des potentiels interatomiques empiriques dans le formalisme CRG. L'ajustement du potentiel consiste en une minimisation globale suivie d'une minimisation locale d'une fonction d'erreur, pour laquelle les algorithmes respectivement DEA [309] et Nelder-Mead [310] ont été utilisés. Nous avons ajusté les paramètres des plus sensibles aux moins sensibles en quatre étapes, comme l'a fait C. Takoukam-Takoundjou [108] pour la paramétrisation des termes Pu^{3+} dans le formalisme CRG. La première étape a consisté à optimiser seulement les paramètres de Buckingham $\rho_{\alpha\beta}$ et de Morse $r^0_{\alpha\beta}$. La deuxième étape s'est concentrée sur l'optimisation des paramètres de Buckingham $A_{\alpha\beta}$ et de Morse $D_{\alpha\beta}$. La troisième étape a été consacrée à l'optimisation des paramètres de Morse $\gamma_{\alpha\beta}$. Enfin, nous avons optimisé les paramètres N-corps η_β et G_α.

Nous avons ensuite affiné la paramétrisation en utilisant le logiciel de minimisation DAKOTA (pour "*Design Analysis Kit for Optimization and Terascale Applications*") développé par Sandia National Laboratories [90], nous permettant d'optimiser plus de paramètres simultanément. Les résultats de l'optimisation précédente ont été utilisés comme point de départ d'une minimisation à l'aide de l'Algorithme Génétique à Objectif Unique (acronyme anglais SOGA) utilisant le package JEGA [311] implémenté dans DAKOTA. Nous avons ici effectué l'optimisation en deux étapes correspondant à l'affinage d'abord des termes de paire et ensuite des termes à N-corps. À la fin de chaque essai, l'erreur relative est calculée pour toutes les propriétés incluses dans la base de données puis celles-ci sont combinées linéairement par DAKOTA pour déterminer une fonction de coût globale à minimiser. Pour choisir le "meilleur" potentiel interatomique une fois l'optimisation terminée, nous définissons une Fonction Objectif Globale (FOG) tenant compte de la variabilité de chaque fonction de coût lors de l'optimisation :

$$FOG = \sum_{i=1}^{i=N} \frac{\delta_i^r}{\sigma(\delta_i^r)} \tag{III.1}$$

Avec N le nombre de fonctions coût, δ_i^r l'erreur relative absolue de la fonction de perte i, et $\sigma(\delta_i^r)$ l'écart type de δ_i^r sur tous les ensembles de paramètres évalués pendant l'optimisation. Cette forme permet d'ajouter des fonctions coût de différentes dimensions et de prendre en compte leur variabilité au cours de l'optimisation. Nous sélectionnons finalement la paramétrisation du potentiel interatomique pour lequel la FOG est la plus faible.

3.2. Réoptimisation des termes à N-corps Am^{4+} et de paire Am^{4+}/O^{2-}

Nous avons utilisé uniquement le logiciel DAKOTA [90] pour réoptimiser les paramètres du potentiel interatomique afin d'abaisser la température de fusion du dioxyde d'américium tout en conservant les autres propriétés telles que le paramètre de maille et le module d'élasticité isostatique à température ambiante, l'expansion thermique et l'incrément d'enthalpie inchangés, car elles sont en excellent accord avec les données expérimentales disponibles. Sur la base des travaux antérieurs de Cooper et al. [24] visant à abaisser la température de fusion de PuO_2 obtenue avec les paramètres originaux de 2014 du potentiel CRG, nous avons largement augmenté les paramètres à N-corps de Am^{4+} tout en ajustant les termes de paire Am^{4+}/O^{2-} afin de garantir que les autres propriétés soient modifiées aussi peu que possible. Nous avons

utilisé l'algorithme génétique à objectif unique (SOGA) à l'aide du progiciel JEGA [311] implémenté dans DAKOTA pour optimiser tous les paramètres simultanément, en réalisant cinq fois l'optimisation avec des initialisation différentes pour les vitesses atomiques. Les propriétés ont été calculées dans l'ordre suivant : 1) paramètre de maille à température ambiante, 2) module d'élasticité isostatique à température ambiante, 3) température de fusion, 4) paramètre de maille et incrément d'enthalpie à 1000 K. Après chaque étape, le résultat est examiné et l'ensemble des paramètres est rejeté si les propriétés calculées sont trop éloignées de leur valeur de référence. La tolérance pour chaque propriété a été choisie suffisamment grande pour permettre l'optimisation ultérieure des paramètres, tout en rejetant les ensembles n'ayant aucune chance de converger vers une solution valide. Les valeurs utilisées pour l'optimisation ainsi que les critères de tolérance sont indiqués dans la Table III.3.

TABLE III.3 – *Propriétés incluses dans la base de données pour la réoptimisation des termes concernant Am^{4+} et critères de tolérance associés*

Propriété	Valeur de référence	Tolérance
Paramètre de maille à 300 K (Å)	5,375 [173]	0,05
Module d'élasticité isostatique à 300 K (GPa)	205 [179]	50
Température de fusion (K)	Intervalle 3100-3400	Doit être dans l'intervalle
Paramètre de maille à 1000 K (Å)	5,414 [173]	Pas de vérification
Incrément d'enthalpie à 1000 K ($kJ \cdot mol^{-1}$)	55,8 [177]	Pas de vérification

Nous avons utilisé plusieurs fonctions coût pour guider l'optimisation : d'une part l'erreur relative absolue sur les propriétés numériques et d'autre part une valeur de 0 ou 1 correspondant respectivement à l'identification de la transition de la phase solide à la phase liquide ou non. Nous avons appliqué différents poids à la combinaison linéaire de ces fonctions coût pour trouver le meilleur ensemble de paramètres. Un poids de 5 a été choisi pour la fonction de coût concernant chaque paramètre de maille et le module d'élasticité isostatique à température ambiante, ainsi que pour le paramètre de maille à 1000 K. Une valeur de pondération de 1 a été utilisée pour la fonction de coût de l'incrément d'enthalpie en raison de la rigidité assez élevée du formalisme potentiel concernant les propriétés énergétiques. Une valeur de pondération de 10 a été appliquée à la détection de la fusion.

Pour choisir le "meilleur" potentiel interatomique, nous sélectionnons le sous-ensemble de tous les jeux de paramètres prédisant la fusion dans la plage de température estimée puis appliquons la même fonction objectif globale que dans la section précédente et sélectionnons le jeu de paramètres pour lequel elle est la plus faible.

Le pas de temps, les paramètres T_{damp} et P_{damp} et la durée d'équilibration des simulations à 300 K et 1000 K sont identiques à ceux utilisés pour l'optimisation des termes pour Am^{3+} et U^{5+} (voir section précédente). Le calcul du module d'élasticité isostatique a été réalisé en appliquant des déformations de ± 4 % à la supercellule. Le coût relativement élevé d'un calcul *Moving Interface* est quant à lui incompatible avec le schéma itératif de l'optimisation. L'alternative consiste à équilibrer la supercellule à deux températures correspondant aux limites inférieure et supérieure de l'intervalle acceptable que nous avons déterminé en section 1., multipliées par un coefficient de surestimation calibré sur des calculs test. Nous avons observé que ce coefficient liant les températures de fusion calculées en HUM et MI est quasi-constant, avec une valeur de 1,205±0,005. Nous avons donc effectué deux équilibrations d'une durée de 30 ps à 3100 K et 3400 K correspondant à des valeurs corrigées de respectivement 2575 K et 2825 K. L'intervalle a été légèrement élargi par rapport aux valeurs déterminées dans la section 1. pour tenir compte des incertitudes intrinsèques à cette méthode de détermination de la température de fusion.

Nous avons moyenné les fonctions de distribution radiales $g(r)$ sur les dernières 10 ps de l'équilibration puis utilisé l'existence des pics les plus éloignés des $g(r)$ (ou leur absence) pour déduire la phase de la supercellule à la fin de l'équilibration. En nous assurant que AmO_2 était solide à la limite inférieure de la plage estimée de température de fusion probable et liquide à sa limite supérieure, nous avons incorporé avec succès la température de fusion dans la procédure d'optimisation.

4. Jeu de paramètres final

Les paramètres obtenus à la fin de l'optimisation pour Am^{3+}, U^{5+} et Am^{4+} ainsi que toutes les autres valeurs utilisées pour U^{4+}, Pu^{4+}, Pu^{3+} et O^{2-} dans le potentiel interatomique final sont présentés en Table III.5 pour les termes de paire et en Table III.4 pour les termes à N-corps.

TABLE III.4 – *Paramètres à N-corps finaux du potentiel CRG utilisés dans cette thèse. En gras les valeurs optimisées ou réoptimisées dans ce travail*

Espèce	G (eV·Å$^{1.5}$)	η (Å^5)
U^{4+}	1.806	3450.995
U^{5+}	**1.7921**	**3448.0359**
Pu^{3+}	2.168	3980.058
Pu^{4+}	2.168	3980.058
Am^{3+}	**0.3553**	**1630.7277**
Am^{4+}	**1.3726**	**6034.3348**
O^{2-}	0.690	106.856

TABLE III.5 – *Paramètres de paires finaux du potentiel CRG utilisés dans cette thèse. En gras les valeurs optimisées ou réoptimisées dans ce travail*

Espèce α	Espèce β	$A_{\alpha\beta}$ (eV)	$\rho_{\alpha\beta}$ (Å)	$C_{\alpha\beta}$ (eV·Å^6)	$D_{\alpha\beta}$ (eV)	$\gamma_{\alpha\beta}$ (Å^{-1})	$r^0_{\alpha\beta}$ (Å)
U^{4+}	U^{4+}	18600	0.2747	0.0			
U^{4+}	O^{2-}	448.779	0.387758	0.0	0.6608	2.05815	2.38051
U^{4+}	Am^{4+}	18600	0.2677	0.0			
Am^{4+}	Am^{4+}	18600	0.2609	0.0			
Am^{4+}	**O^{2-}**	**361.3445**	**0.41441**	0.0	**0.85916**	**2.01777**	**2.31482**
O^{2-}	O^{2-}	830.283	0.352856	3.884372			
Am^{3+}	**U^{4+}**	18600	**0.248879**	0.0			
Am^{3+}	**U^{5+}**	18600	**0.234726**	0.0			
Am^{3+}	**Am^{3+}**	18600	**0.286433**	0.0			
Am^{3+}	**Am^{4+}**	18600	**0.272028**	0.0			
Am^{3+}	**O^{2-}**	**367.4422**	**0.381697**	0.0	**0.80836**	**2.16288**	**2.325338**
U^{5+}	**U^{4+}**	18600	**0.297631**	0.0			
U^{5+}	**U^{5+}**	18600	**0.256063**	0.0			
U^{5+}	**Am^{4+}**	18600	**0.286782**	0.0			
U^{5+}	**O^{2-}**	**1157.0704**	**0.357723**	0.0	**1.85097**	**1.917152**	**1.916728**
Pu^{4+}	Pu^{4+}	18600	0.2637	0.0			
Pu^{4+}	O^{2-}	527.516	0.379344	0.0	0.70185	1.98008	2.34591
Pu^{4+}	U^{4+}	18600	0.2691	0.0			
Pu^{4+}	**U^{5+}**	18600	**0.25985**	0.0			
Pu^{4+}	**Am^{3+}**	18600	**0.27483**	0.0			
Pu^{4+}	**Am^{4+}**	18600	**0.26230**	0.0			
Pu^{3+}	Pu^{3+}	18600	0.2761	0.0			
Pu^{3+}	O^{2-}	527.5159	0.3842	0.0	0.7019	1.9801	2.4084
Pu^{3+}	U^{4+}	18600	0.2567	0.0			
Pu^{3+}	Pu^{4+}	18600	0.2576	0.0			
Pu^{4+}	**Am^{4+}**	18600	**0.26839**	0.0			
Pu^{4+}	**Am^{3+}**	18600	**0.28122**	0.0			
Pu^{4+}	**U^{5+}**	18600	**0.26589**	0.0			

5. Conclusion du chapitre III

Dans ce chapitre, nous avons présenté la méthode utilisée pour optimiser dans le formalisme Cooper-Rushton-Grimes les paramètres d'interaction manquants pour les états d'oxydation Am^{3+} et U^{5+} et réoptimiser ceux relatifs à l'état d'oxydation Am^{4+}, nécessaires à la modélisation des oxydes contenant de l'américium.

La réoptimisation des termes associés à l'état d'oxydation Am^{4+} est justifiée par la température de fusion calculée pour AmO_2, initialement très élevée avec les paramètres donnés lors de la publication du formalisme du potentiel en 2014 et incompatible avec les données thermodynamiques disponibles pour cet oxyde. Après avoir déterminé un intervalle probable pour la température de fusion de celui-ci, nous avons mis en place une méthode pour réajuster les termes du potentiel interatomique en incluant la température de fusion sans modifier les propriétés structurales, énergétiques et élastiques qui sont en excellent accord avec les données disponibles.

Les termes obtenus à l'issue de l'optimisation pour les espèces Am^{3+}, Am^{4+} et U^{5+} ont été combinés, en tirant profit du formalisme du potentiel interatomique, aux paramètres existants pour les états d'oxydation Pu^{3+} et Pu^{4+} qui n'ont pas été réajustés dans cette thèse. Les paramètres finaux utilisés ont été listés.

Chapitre IV

Paramètres de calcul et validation du potentiel interatomique

Avant d'être utilisés pour l'étude systématique des système Am-O, U-Am-O et Pu-Am-O, les paramètres obtenus à l'issue de l'optimisation présentée dans le chapitre précédent doivent tout d'abord être validés en comparant les propriétés qu'ils permettent d'obtenir aux données disponibles dans la littérature, présentées dans le chapitre II. Cette validation est réalisée dans ce chapitre présentant dans un premier temps en détail les paramètres de simulation utilisés à la fois pour cette validation du potentiel interatomique puis par la suite pour les calculs de production pour l'étude des propriétés des oxydes AmO_{2-x}, $(U,Am)O_{2-x}$ et $(Pu,Am)O_{2-x}$.

1. Détail des paramètres de calcul

1.1. Calculs de DFT+U

1.1.1. Calculs à 0 K

Les calculs de minimisation d'énergie sont réalisés sur des cellules comportant entre 80 et 96 atomes (en fonction du rapport O/M) pour l'étude du système AmO_{2-x} et comportant 324 atomes pour celle des oxydes mixtes $(Pu,Am)O_2$ afin de mieux reproduire le désordre cationique dans les oxydes mixtes. Les cellules de 96 atomes ne permettent en effet pas de reproduire localement la teneur cationique globale, comme la montre la Figure IV.1 extraite de [312] basée sur les oxydes $(U,Pu)O_2$.

Certains paramètres et stratégies de minimisation sont communs aux deux systèmes. La cellule est tout d'abord mise à l'échelle aux alentours du paramètre de maille attendu, surestimé d'environ 1,5 % par rapport aux valeurs expérimentales par la fonctionnelle incluant les interactions de van der Waals opt-PBE+U utilisée dans cette thèse. Les calculs sont réalisés sans symétrie, en prenant en compte la polarisation du spin selon un axe unique et sans le couplage spin-orbite. Le volume de la cellule et les positions atomiques sont optimisés simultanément, ces dernières par l'algorithme du gradient conjugué avec une largeur de pas de 0,2. Les simulations sont effectuées par

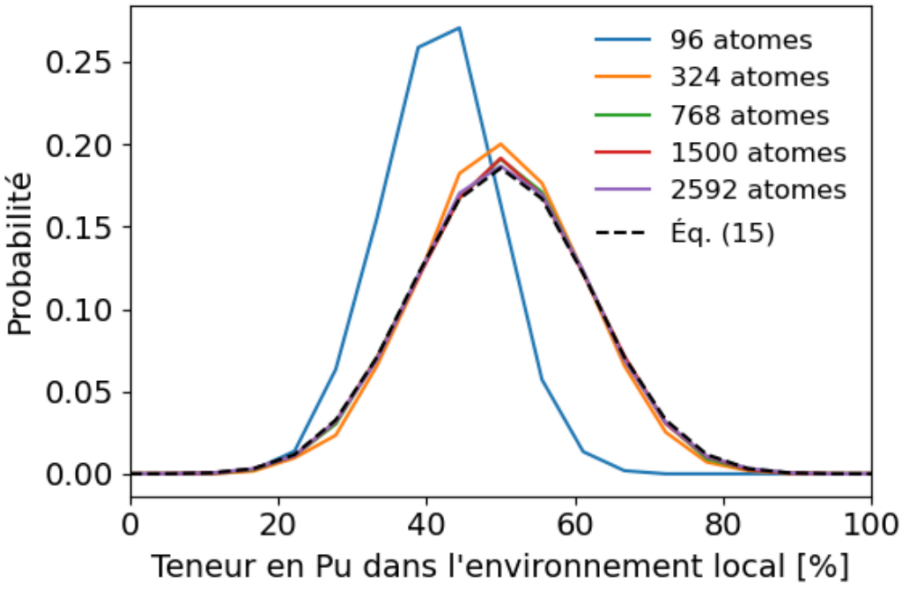


FIGURE IV.1 – *Distribution de teneurs locales dans un MOX avec 50 % Pu, obtenue par échantillonnage Monte Carlo de 100 supercellules désordonnées de taille croissante, en fixant la taille de l'environnement local à 18 atomes (incluant les premiers et les deuxièmes voisins). La courbe labelisée "Éq. (15)" correspond à une solution idéale. Extraite de [312]*

blocs de 25 pas ioniques, dans l'approche "*Projector Augmented-Wave*" (PAW) [313, 314], avec une valeur d'énergie de coupure de 500 eV pour la base d'ondes planes, tirée des tests de convergence réalisés sur les oxydes UO_2, PuO_2 et $(U,Pu)O_2$. Concernant les paramètres électroniques, des occupations partielles sont mises en place avec un étalement gaussien d'une largeur de 0,2 eV, puis l'optimisation électronique est réalisée avec l'algorithme "*blocked-Davidon*" [119, 120] pour atteindre une convergence visée de 10^{-8} eV ou dans la limite de 99 pas électroniques. La densité électronique est mixée quasi-linéairement avec l'algorithme de Broyden [315, 316] dont les paramètres $AMIX$ et $BMIX$ sont initialement fixés à respectivement 0,4 et 0,0001. La densité de magnétisation est mixée en utilisant l'algorithme de Kerker [317] prenant pour les paramètres $AMIX_MAG$ et $BMIX_MAG$ des valeurs de respectivement 0,8 et 0,0001. Les termes U et J du formalisme de Lichtenstein appliqués aux orbitales $5f$ des actinides sont pour U (4,50 eV ; 0,54 eV), pour Pu (4,00 eV ; 0,70 eV) et pour Am (6,00 eV ; 0,75 eV).

Les paramètres spécifiques à chaque système sont le nombre de bandes électroniques et de points k ainsi que l'initialisation des moments magnétiques et des matrices d'occupations électroniques utilisées pour assurer la convergence vers l'état fondamental (voir section 2.1.3. du chapitre I). Le nombre de bandes est fixé à 512 pour les calculs concernant le système Am-O et à 2048 pour ceux portant sur les oxydes mixtes. La grille de points k générée par l'algorithme de Monkhorst-Pack [318] est de taille $2 \times 2 \times 2$ pour les simulations réalisées sur AmO_{2-x} tandis qu'un seul point k situé au point γ est utilisé pour celles effectuées sur les oxydes mixtes. Les moments magnétiques sont initialisés à des valeurs de 2,0 μ_B pour U^{4+}, 1,0 μ_B pour U^{5+}, 4,0 μ_B pour Pu^{4+}, 5,0 μ_B

pour Am^{4+}, 6,0 μ_B pour Am^{3+} et 0 μ_B pour l'oxygène. Les matrices imposées pendant les 15 premiers pas électroniques du calcul sont présentées en Annexe A.

La procédure de contrôle des matrices d'occupations électroniques a été modifiée dans le code source de VASP durant cette thèse afin de permettre son utilisation pour les calculs NEB, les calculs incluant un magnétisme non-colinéaire, ainsi que pour étendre leur utilisation aux autres sous-couches électroniques.

Les critères utilisés pour considérer qu'un calcul est convergé sont :

- Une différence sur l'énergie totale n'excédant pas 1 meV sur les trois derniers pas ioniques
- Une pression absolue inférieure ou égale à 0,05 kBar
- Une force maximale subie par un atome dans la cellule inférieure à 0,01 $eV \cdot Å^{-1}$
- Une force moyenne exercée sur tous les atomes inférieure à 0,001 $eV \cdot Å^{-1}$
- Ne pas avoir atteint le nombre d'itérations électroniques maximum lors du dernier pas ionique

Si le calcul ne remplit pas ces critères et nécessite donc d'être poursuivi, la procédure de relance consiste à mettre à jour la cellule ainsi que les positions, moments magnétiques et matrices d'occupations électroniques des atomes en utilisant le dernier pas ionique convergé. Le coefficient $AMIX$ est également mis à jour en multipliant la valeur d'entrée précédente par le coefficient GAMMA donné par VASP en fin de calcul. Enfin, la densité électronique finale de la dernière itération est utilisée en entrée pour commencer une nouvelle simulation, mais les fonctions d'onde sont réinitialisées aléatoirement.

1.1.2. Calculs de dynamique moléculaire *ab initio*

Pour les calculs de dynamique moléculaire *ab initio* portant sur le système Am-O, la cellule est manuellement redimensionnée au volume attendu à la température imposée, avec une simulation réalisée tous les 300 K. Elle est ensuite équilibrée à 0 bar sur une durée comprise entre 15 et 20 ps, puis les propriétés sont moyennées en éliminant les 6 premières picosecondes de la simulation servant d'équilibration.

Les cellules de 96 sont simulées avec une grille de $2 \times 2 \times 2$ points k et un pas de temps de 2 fs dans l'ensemble NPT imposé par l'application d'un thermostat et d'un barostat de Langevin prenant pour termes de frottement des valeurs de 8 ps^{-1} pour l'américium, 22 ps^{-1} pour l'oxygène et 28 ps^{-1} pour la cellule. La masse fictive de la cellule est réglée à 720 unités de masse atomique. Des occupations partielles sont mises en place avec un étalement de Fermi d'une largeur correspondant à la température

simulée, puis l'optimisation électronique est réalisée avec une combinaison des algorithmes "blocked-Davidon" [119, 120] et "RMM-DIIS" [119, 120, 319] pour atteindre une convergence visée de 10^{-5} eV ou dans la limite de 300 pas électroniques. Les paramètres de mélange pour la densité et la densité de magnétisation ainsi que les termes U et J sont identiques à ceux utilisés pour les calculs à 0 K.

En raison de la petite taille des supercellules et des courtes durées simulées, la pression moyenne obtenue lors des simulations de dynamique moléculaire *ab initio* est toujours négative. Celle-ci impacte le volume de la supercellule ainsi que l'enthalpie et des corrections doivent donc être appliquées pour obtenir l'évolution avec la température du paramètre de maille et de l'incrément d'enthalpie à pression nulle. Nous appliquons la méthode utilisée par M.S. Talla-Noutack [135] consistant à réaliser des calculs statiques à 0 K afin de déterminer les relations pression-volume et pression-enthalpie pour un système donné, permettant ainsi de corriger les valeurs obtenues en température.

1.2. Calculs en potentiels interatomiques empiriques

1.2.1. Méthode *Heat Until it Melts*

La méthode HUM a été utilisée en potentiel empirique pour déterminer les propriétés structurales et énergétiques en fonction de la température en équilibrant la supercellule pendant 100 ps dans l'ensemble NPT à 0 bar, de 250 K à 4500 K tous les 25 K, et en moyennant des propriétés sur les 50 dernières picosecondes pour chaque température. Ces simulations ont été réalisées sur des supercellules construites en répliquant $6 \times 6 \times 6$ fois la cellule fluorine conventionnelle, c'est-à-dire sur des configurations de 2592 atomes dans le cas où le rapport O/M est de 2,00. Le pas de temps choisi est de 1 fs et l'ensemble NPT est imposé par l'application d'un thermostat et d'un barostat de Nosé-Hoover utilisant des paramètres T_{damp} et P_{damp} prenant respectivement pour valeur 0,1 ps et 0,5 ps. Pour chaque composition étudiée, 5 configurations sont simulées avec pour chacune 3 initialisations différentes de vitesses atomiques, pour un total de 15 simulations par composition. Les propriétés sont ensuite moyennées *a posteriori* sur ces 15 simulations et l'incertitude associée est calculée comme étant deux fois l'écart-type.

1.2.2. Calcul des propriétés élastiques

Nous utilisons les paramètres de maille obtenus par la méthode HUM tous les 100 K pour redimensionner, pour chaque température, la supercellule parfaite avant d'effectuer une réplication $2 \times 2 \times 2$ en raison de la sensibilité des propriétés élastiques à la taille de boîte. Nous équilibrons ensuite la supercellule $12 \times 12 \times 12$ résultante à

la température correspondante et à $P = 0$ dans l'ensemble NPT pendant 30 ps pour déloger les atomes de leur position d'équilibre. Le script LAMMPS "ELASTIC_T" est ensuite utilisé pour appliquer une déformation de ± 4 % successivement le long de tous les axes cristallographiques et pour tous les facteurs d'inclinaison de la boîte de simulation afin de déterminer les constantes élastiques C_{11}, C_{12} et C_{44} à température finie. Enfin, les modules élastiques sont calculés *a posteriori* dans le schéma de calcul VRH présenté dans la section 4.5. du chapitre I.

Similairement à la méthode HUM, nous utilisons un pas de temps de 1 fs et des valeurs de 0,1 ps et 0,5 ps pour les paramètres d'amortissement respectivement du thermostat et du barostat. Pour chaque température, 5 configurations sont simulées pour chaque composition avec pour chacune 3 initialisations différentes de vitesses atomiques, pour un total de 15 simulations par composition. Les propriétés sont finalement moyennées sur ces 15 simulations et l'incertitude associée est à nouveau deux fois l'écart-type.

1.2.3. Méthode de la *Moving Interface*

La méthode de la *Moving Interface* a été utilisée pour estimer une pseudo température de fusion en simulant une cellule parallélépipèdique construite en répliquant $8 \times 8 \times 16$ fois la cellule fluorine conventionnelle, c'est-à-dire sur des configurations de 12 288 atomes dans le cas où le rapport O/M est de 2,00. Ces cellules ont d'abord été générées en répliquant $8 \times 8 \times 8$ fois la cellule fluorine conventionnelle, puis répliquées à nouveau 2 fois selon l'axe z. Cela permet de s'assurer que la composition est exactement la même dans les parties solide et liquide de la supercellule. La périodicité entre les deux moitiés de celle-ci n'a pas d'importance puisqu'elle disparaît lors de la thermalisation de la partie liquide.

Nous commençons par équilibrer la supercellule entière dans l'ensemble NPT à la température finale pendant 30 ps pour équilibrer le volume à 0 bar. Deux régions sont ensuite définies, nous permettant d'appliquer des thermostats et des barostats indépendamment à chacune d'entre elles. Nous équilibrons l'ensemble de la supercellule 500 K en dessous de la température finale pendant 35 ps, puis gelons artificiellement la partie solide, c'est-à-dire que la dynamique de ses atomes n'est plus calculée. La partie liquide est ensuite thermalisée 700 K au-dessus de la température finale pendant 55 ps et équilibrée à 500 K au-dessus de la température finale pendant 55 ps dans l'ensemble NPT, permettant au liquide d'atteindre sa densité d'équilibre en se dilatant le long de la dimension la plus longue du parallélépipède. La partie solide est ensuite dégelée et la température finale est appliquée à l'ensemble de la supercellule pendant 1 ns. Nous avons utilisé un pas de temps de 1 fs et les paramètres habituels $T_{damp} = 0,1$ ps et $P_{damp} = 0,5$ ps respectivement du thermostat et du barostat de Nosé-Hoover.

Les températures finales appliquées sont espacées de 25 K. L'entropie locale, l'analyse des voisins communs et la centrosymétrie sont calculées dans LAMMPS au début et à la fin de la simulation. Les différences significatives entre les valeurs de ces propriétés dans les deux régions nous permettent de distinguer la partie solide de la partie liquide et donc de déterminer la position de l'interface à la fin de la simulation.

Pour améliorer la précision de l'estimation de la température de fusion, 5 supercellules ont été simulées pour chaque composition, avec 3 simulations réalisées à partir de vitesses atomiques initiales différentes pour chaque configuration atomique. Pour chaque composition, une estimation de la température de fusion a été déduite pour chaque combinaison de supercellules et de vitesses atomiques initiales, soit 15 estimations par composition. Nous considérons la moyenne de ces estimations comme la température de fusion de cette composition. Comme pour les méthodes décrites précédemment, l'incertitude associée est de deux fois l'écart-type.

2. Validation de la paramétrisation du potentiel

L'étape suivante consiste à valider le potentiel par rapport aux données expérimentales disponibles n'ayant pas été incluses dans la base de données d'ajustement. Dans les sections suivantes, nous comparons les résultats obtenus par notre paramétrisation aux propriétés structurales, énergétiques et élastiques disponibles sur les composés AmO_{2-x}, $(U,Am)O_2$ et $(Pu,Am)O_2$.

2.1. Validation sur le système Am-O

2.1.1. Validation sur AmO_2

Nous avons d'abord appliqué le potentiel incluant les nouveaux termes à une simulation HUM, ainsi qu'à des calculs de constantes élastiques, sur AmO_2 stœchiométrique pour nous assurer que les termes réoptimisés pour Am^{4+} produisent une évolution stable dans toute la gamme des températures étudiées. La Figure IV.2 montre la comparaison entre le potentiel CRG initial, les nouveaux termes et les données expérimentales et de calculs de structure électronique de la littérature pour le paramètre de maille [160, 173], l'incrément d'enthalpie [177] et le module d'élasticité isostatique [44, 92, 179, 181] en fonction de la température. Les valeurs calculées en DFT+U disponibles à 0 K sont placées à T = 300 K dans la figure du module d'élasticité isostatique. La valeur DFT+U de 141,5 GPa obtenue par Y. Lu [180] n'a pas été prise en compte ici en raison de sa différence importante avec les autres études, probablement dû à des problèmes de convergence dans les calculs DFT+U [44]. Les données expérimentales concernant le paramètre de maille sont tronquées au-dessus de 1073 K car le rapport

O/M calculé s'écarte rapidement de 2,00 au-dessus de cette température [159, 160, 200]. Nous observons que l'évolution en fonction de la température des propriétés structurales, énergétiques et élastiques indique un comportement physique des deux jeux de paramètres.

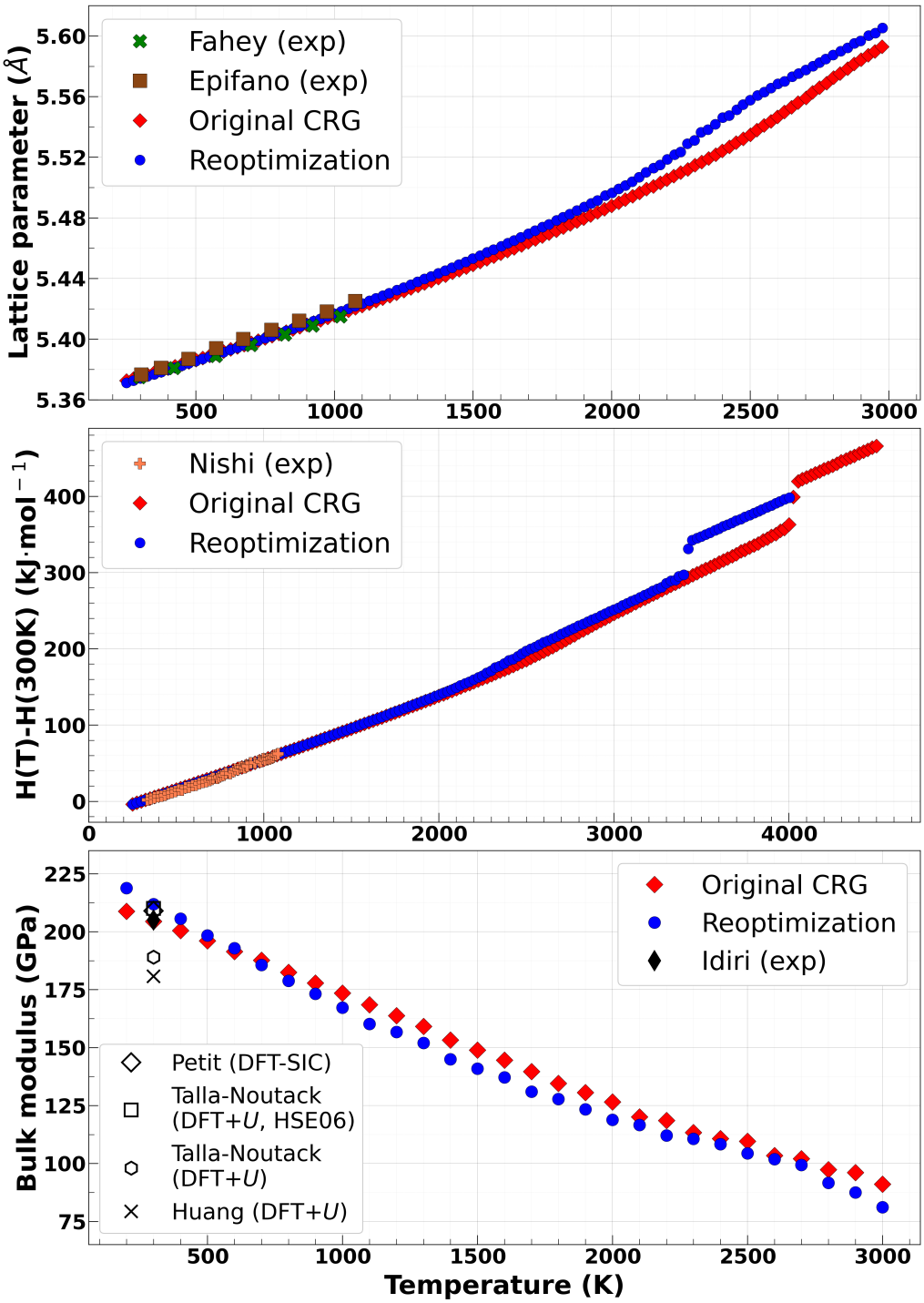


FIGURE IV.2 – *Comparaison des propriétés obtenues par les deux jeux de paramètres et les données expérimentales et de calculs de structure électronique de la littérature pour le paramètre de maille [160, 173] (haut), l'incrément d'enthalpie [177] (milieu) et le module d'élasticité isostatique [44, 92, 179, 181] (bas) en fonction de la température*

Nous observons que les deux paramétrisations sont en excellent accord avec les données expérimentales disponibles. Elles commencent à se comporter différemment au-dessus de 2000 K et présentent des températures de fusion différentes, qui peuvent être identifiées par la discontinuité de l'incrément d'enthalpie. Comme prévu, les nouveaux termes donnent un point de fusion beaucoup plus bas. Pour le confirmer, nous avons utilisé la méthode de la *Moving Interface* avec quinze initialisations des vitesses et nous avons trouvé que le nouveau point de fusion était de (2792±5,7) K. Ceci est légèrement plus élevé que la limite supérieure de l'intervalle déterminé dans la section 1. et en excellent accord avec l'estimation de M. Kato et al. [265].

2.1.2. Validation sur AmO_{2-x}

Nous avons ensuite étudié l'évolution du paramètre de maille à 0 K en fonction du rapport O/M dans les oxydes AmO_{2-x}. Nous considérons que ces composés subissent une transition continue entre la fluorine AmO_2 et la bixbyite C-Am_2O_3 lorsque le rapport O/M diminue. Cette transition continue impose que nous étudiions les longueurs des supercellules et non directement les paramètres de maille. Afin de servir de référence, nous réalisons des calculs DFT+U pour les seize ratios O/M accessibles à partir d'une cellule fluorine conventionnelle répliquée deux fois dans chaque direction. Les valeurs obtenues en DFT+U sont mises à l'échelle pour que le paramètre de maille de AmO_2 corresponde à la valeur expérimentale mesurée par Fahey [173]. Les résultats sont présentés en Figure IV.3.

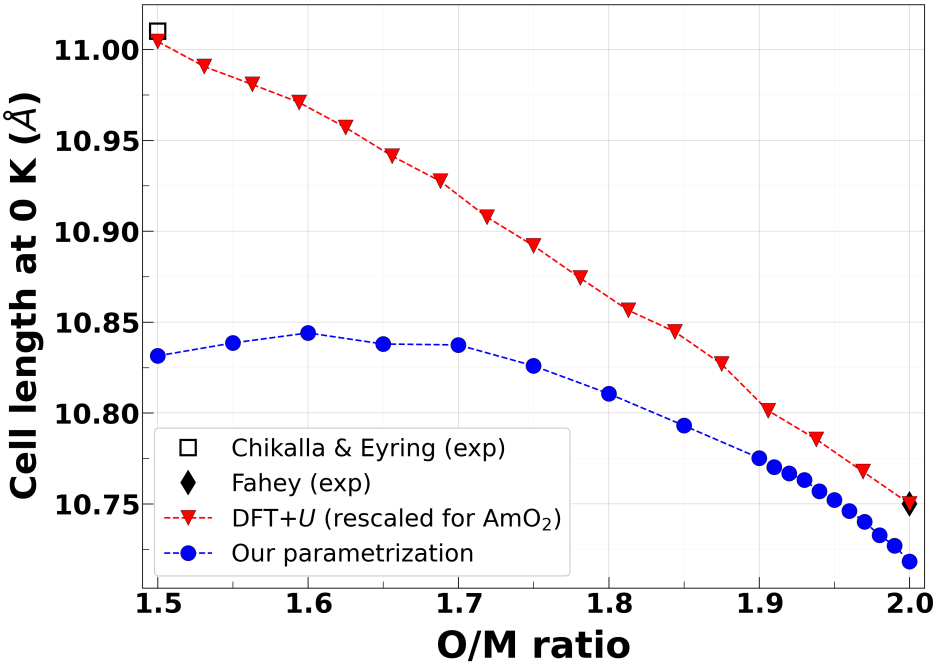


FIGURE IV.3 – *Comparaison entre le paramètre de maille à 0 K calculé avec notre paramétrisation et en DFT+U ainsi que les données expérimentales disponibles à 300 K pour AmO_2 [173] et C-Am_2O_3 [162]*

En DFT+U, on observe une expansion de la longueur de supercellule quand le rapport O/M diminue, monotone et relativement constante sur la gamme de teneurs en oxygène étudiée. Le potentiel interatomique obtient quant à lui une légère diminution de la longueur de supercellule entre des ratios O/M de 1,70 et 1,50 passant par un maximum pour O/M = 1,60.

L'accord entre notre paramétrisation et les calculs DFT+U sur l'expansion relative de la longueur de supercellule induite par les variations de teneur en oxygène est virtuellement parfait pour des ratios O/M compris entre 1,90 et 2,00. Pour des teneurs en oxygène inférieures, l'écart est d'autant plus important que celles-ci sont faibles. Le plus grand écart est ainsi atteint pour O/M = 1,50, c'est-à-dire pour la bixbyite C-Am_2O_3, mais reste faible (-1,5 %). L'écart avec la valeur expérimentale [162] est quant à lui de -1,6 %.

2.1.3. Validation sur Am_2O_3

Afin de déterminer le domaine de validité de notre paramétrisation, nous avons effectué des simulations de deux phases connues du sesquioxyde Am_2O_3 : cubique C-Am_2O_3 et hexagonale A-Am_2O_3.

1) Phase cubique C-Am_2O_3

Nous avons d'abord calculé le paramètre de maille à température ambiante de C-Am_2O_3. Nous avons trouvé une valeur de 10,856 Å, en bon accord avec la valeur expérimentale de 11,013 Å mesurée par T.D. Chikalla & L. Eyring [162] (sous-estimation de 1,4 %).

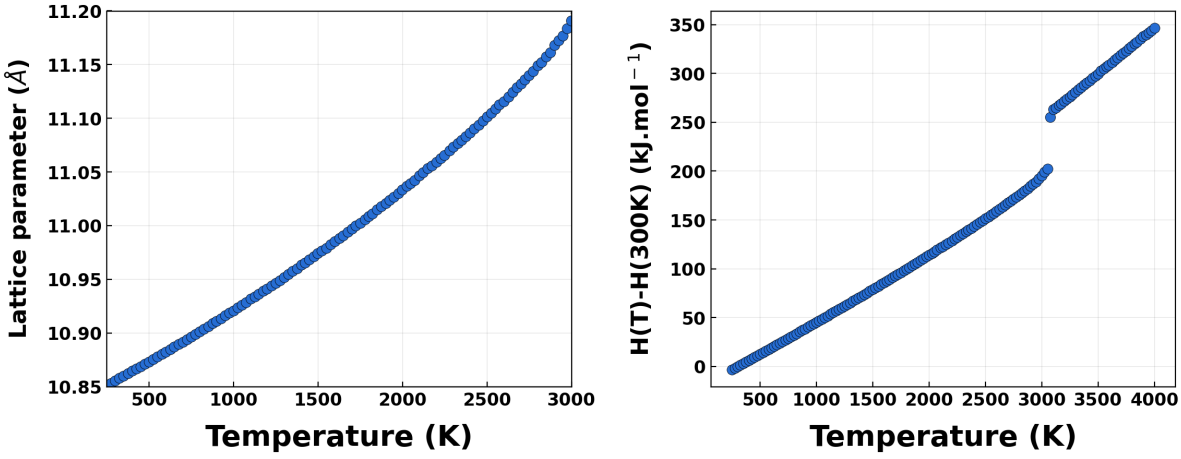


FIGURE IV.4 – *Évolution des paramètres de maille (gauche) et de l'incrément d'enthalpie (droite) de C-Am_2O_3 en fonction de la température calculée avec notre paramétrisation*

La méthode HUM a ensuite été appliquée pour déterminer le paramètre de maille et l'incrément d'enthalpie en fonction de la température, non connus expérimentalement.

Le paramètre de maille et l'incrément d'enthalpie obtenus en fonction de la température sont présentés dans la Figure IV.4.

Le potentiel obtient une augmentation continue du paramètre de maille et de l'incrément d'enthalpie avec la température, indiquant un comportement physique du potentiel.

2) Phase hexagonale A-Am_2O_3

Nous avons également effectué des simulations de la phase A-Am_2O_3. Le cristal subit une amorphisation partielle dès 300 K. Les paramètres de maille calculés à 0 K sont indiqués dans la Table IV.1 et comparés aux mesures expérimentales à température ambiante effectuées par F. Lebreton et al. [166].

TABLE IV.1 – *Comparaison entre le paramètre de maille de A-Am_2O_3 calculé avec notre paramétrisation à 0 K et la mesure expérimentale de F. Lebreton et al. [166] à 300 K*

Paramètre de maille	Lebreton [166]	Potentiel interatomique	Différence (relative)
a = b (Å)	3,821	3,803	-0,018 (-0,4 %)
c (Å)	5,984	5,66	-0,324 (-5,4 %)

Les simulations HUM ont confirmé l'amorphisation partielle de la structure, qui entraîne des variations non physiques des paramètres du maille pour des températures supérieures à 1100 K et de l'incrément d'enthalpie au-delà de 2100 K, comme le montre la Figure IV.5.

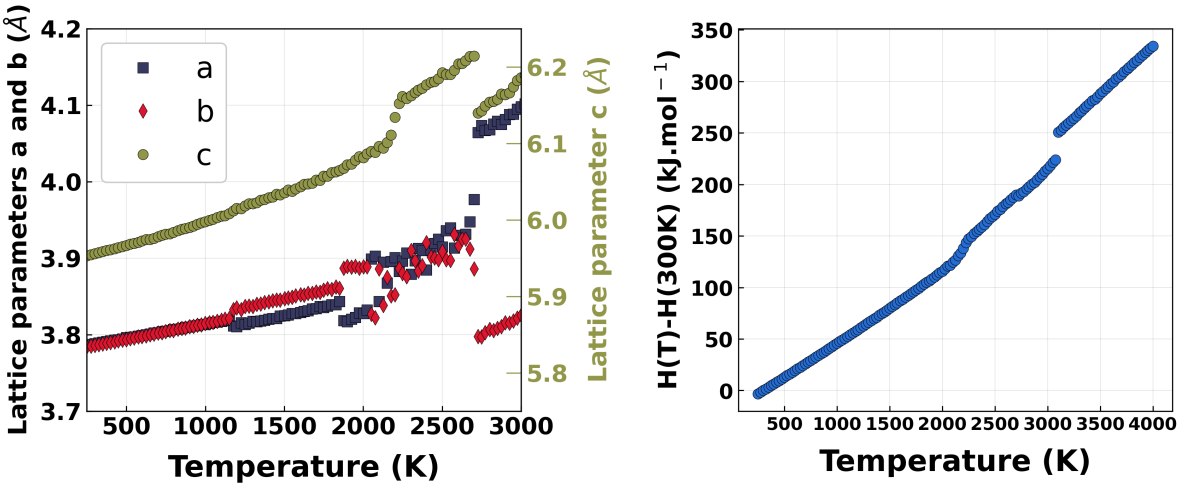


FIGURE IV.5 – *Évolution des paramètres de maille (gauche) et de l'incrément d'enthalpie (droite) de A-Am_2O_3 en fonction de la température calculée avec notre paramétrisation*

Notre paramétrisation n'est donc pas adaptée à l'étude des phases Am-O hexagonales.

2.2. Validation sur le système U-Am-O

2.2.1. Propriétés structurales à 300 K

1) Paramètre de maille

Nous avons tout d'abord comparé le paramètre de maille à température ambiante calculé pour des teneurs en américium de 0 % à 100 % aux valeurs recommandées par D. Horlait et al. [308] et F. Lebreton et al. [212], ainsi qu'aux résultats à 0 K des calculs DFT+U effectués par M.S. Talla-Noutack et al. [135]. Ces derniers ont été mis à l'échelle pour correspondre au paramètre de maille expérimental de UO_2 et AmO_2 et linéairement en fonction de la teneur en Am pour les oxydes mixtes en raison de la surestimation connue du paramètre de maille obtenu par la fonctionnelle PBE+U utilisée dans l'étude de M.S. Talla-Noutack et al. Les résultats sont présentés sur la Figure IV.6.

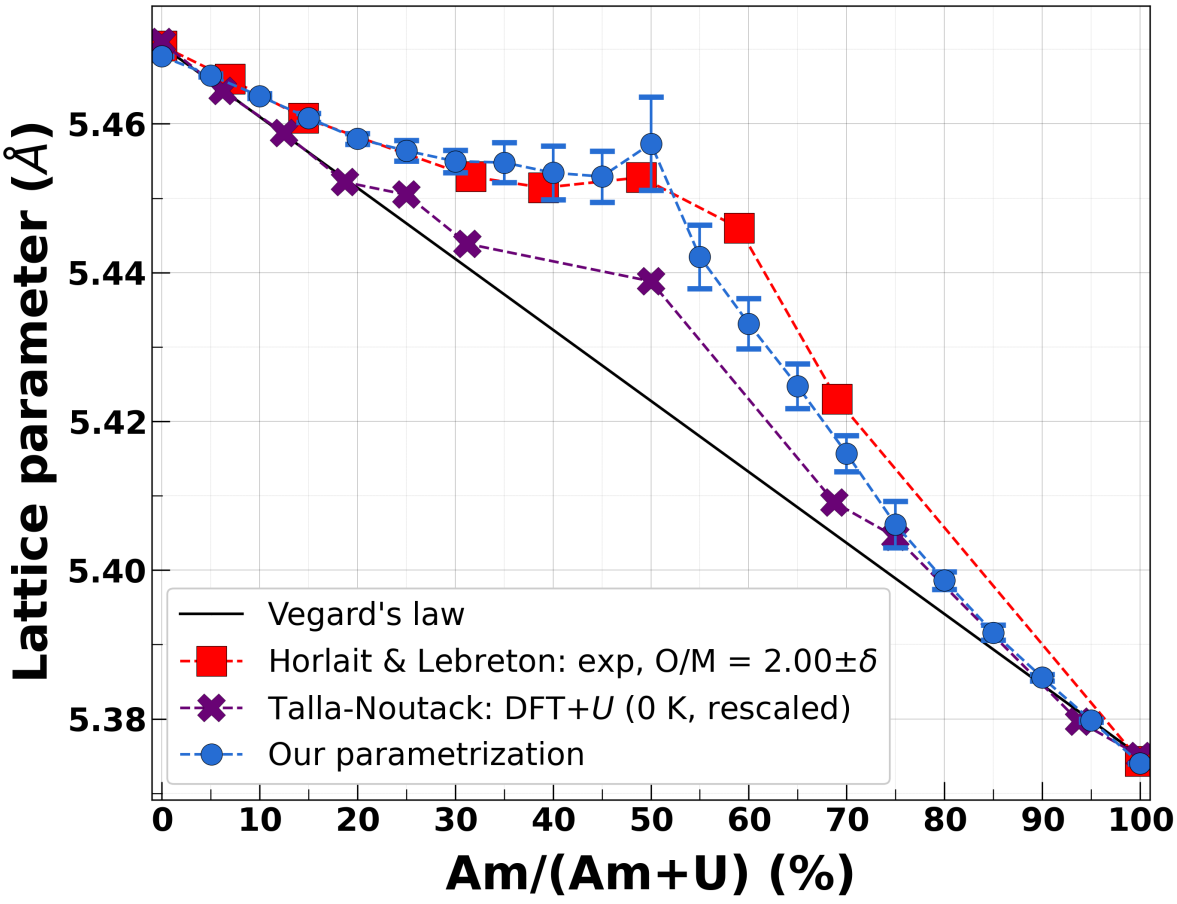


FIGURE IV.6 – *Comparaison entre le paramètre de maille à température ambiante calculé avec notre paramétrisation du potentiel et les valeurs recommandées par D. Horlait et al. [308] et F. Lebreton et al. [212] ainsi que les calculs DFT+U de M.S. Talla-Noutack et al. [135]*

La Figure IV.6 montre que l'évolution du paramètre de maille à température ambiante en fonction de la teneur en américium obtenue par notre potentiel est en très bon accord avec les données expérimentales et calculées en DFT+U. La déviation à la loi de Vegard ainsi que la différence entre les pentes pour les teneurs inférieures et supérieures à 50 % Am, probablement dues au changement de l'état d'oxydation des cations, sont bien reproduites par le potentiel interatomique.

2) Fonctions de distribution radiale $g(r)$

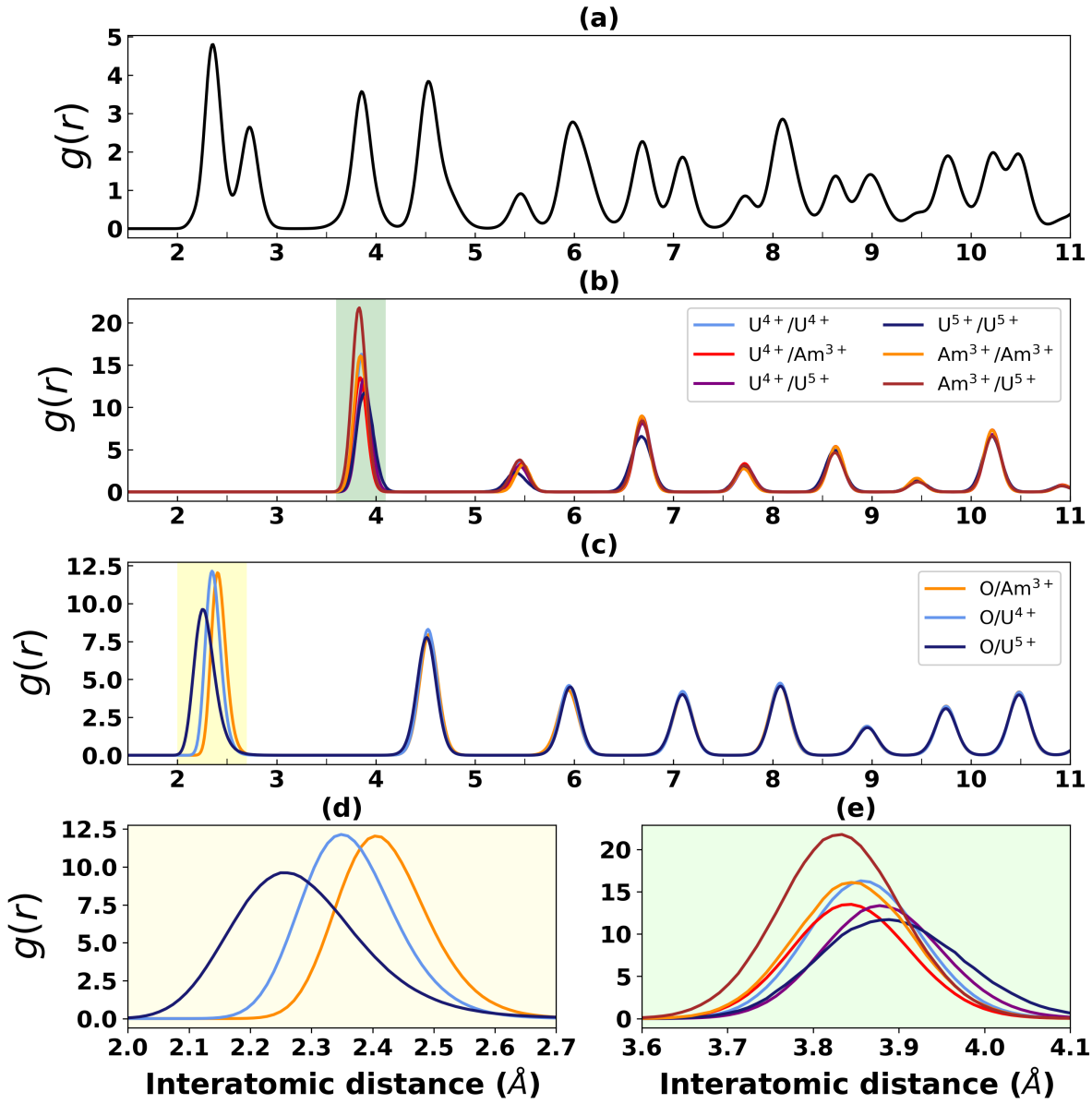


FIGURE IV.7 – *Fonctions de distribution radiale (RDF) $g(r)$ calculées en potentiel interatomique à 300 K pour $U_{0.85}Am_{0.15}O_2$: (a) RDF totale, (b) RDF cations-cations, (c) RDF cations-oxygène, (d) élargissement du premier pic cations-oxygène, (e) élargissement du premier pic cations-cations*

Les fonctions de distribution radiale $g(r)$ calculées en potentiel interatomique à 300 K pour $U_{0.85}Am_{0.15}O_2$ sont présentées dans la Figure IV.7. On constate que la différence est plus importante dans le cas des interactions cation-oxygène, pour lesquelles la distance diminue avec l'augmentation de l'état d'oxydation du cation. Le premier pic U^{5+}/O^{2-} est particulier : il forme une distribution à longue traîne, alors que les pics U^{4+}/O^{2-} et Am^{3+}/O^{2-} sont proches d'une gaussienne. Ce pic plus large révèle qu'il existe une plus grande variété de distances U^{5+}/O^{2-} accessibles à basse température par rapport aux autres cations. Ceci peut induire une variabilité dans les paramètres de maille obtenus par les différentes simulations réalisées pour une même composition, d'autant plus importante pour les compositions comprenant des quantités croissantes de U^{5+}, c'est-à-dire les compositions approchant 50 % d'américium (voir Figure II.6). À plus haute température, les autres pics s'élargissent du fait de l'agitation thermique et la spécificité de la liaison U^{5+}/O^{2-} disparaît.

3) Distances interatomiques

Nous avons calculé les distances interatomiques moyennes sur le premier pic comme étant la moyenne des distances pondérées par la probabilité correspondante, puis nous avons effectué une moyenne pondérée sur les différents états d'oxydation pour chaque élément chimique. La comparaison entre nos distances interatomiques calculées et les données mesurées par D. Prieur et al. [203] est présentée dans la Table IV.2.

TABLE IV.2 – *Comparaison entre les distances interatomiques obtenues par notre paramétrisation et les mesures expérimentales de D. Prieur et al. [203] pour $U_{0.85}Am_{0.15}O_2$ (M = U ou Am)*

	Prieur et al. [203]	Potentiel interatomique	Différence (relative)
d(U-M) (Å)	3,870	3,858	-0,012 (-0,3 %)
d(Am-M) (Å)	3,8615	3,843	-0,0185 (-0,5 %)
d(U-O) (Å)	2,3425	2,352	+0,0095 (+0,4 %)
d(Am-O) (Å)	2,429	2,422	-0,007 (-0,3 %)

Un très bon accord est observé entre les distances interatomiques calculées et mesurées. De plus, l'ordre des distances entre les différentes espèces est respecté : la distance U-M est plus grande que la distance Am-M tandis que la distance U-O est plus faible que la distance Am-O.

2.2.2. Expansion thermique

Nous avons comparé l'évolution du paramètre de maille en fonction de la température calculée en potentiel interatomique pour des valeurs de Am/(Am+U) de 10 %, 30 %, 50 % et 70 % avec les données mesurées par E. Epifano et al. [199] pour des teneurs en Am de 10,5 %, 28 %, 48 % et 67 %. Les résultats sont présentés dans la Figure IV.8. Le décalage entre les données expérimentales et calculées pour le paramètre de maille à partir de 30 % d'Am est dû à l'écart entre les valeurs d'Epifano et al. [199] et celles de F. Lebreton et al. à 300 K [212] ayant été incluses dans la base de données d'ajustement pour les termes Am^{3+} et U^{5+}, ainsi qu'aux légères différences dans les teneurs en Am entre les simulations et les échantillons expérimentaux.

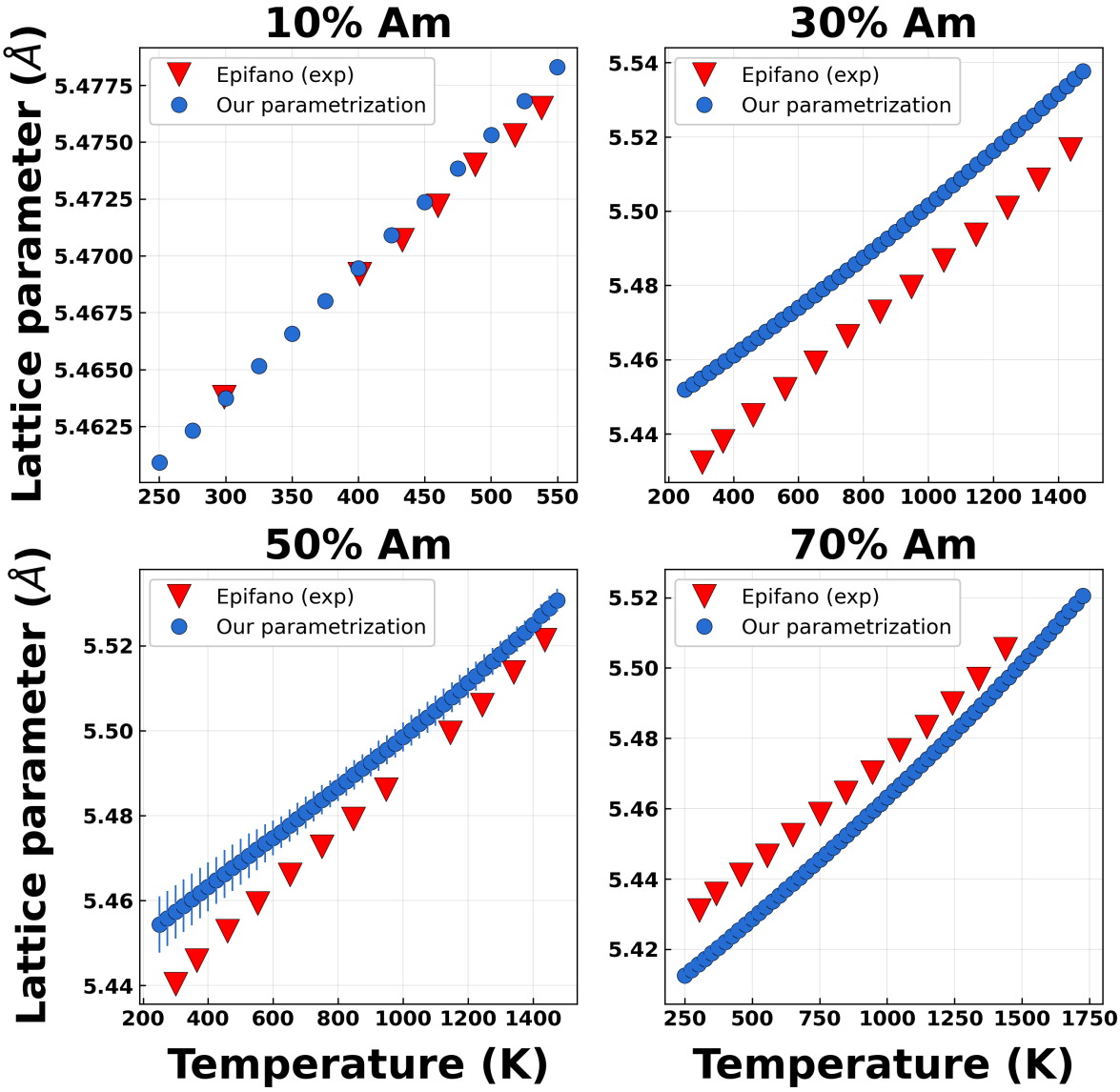


FIGURE IV.8 – *Comparaison entre le paramètre de maille en fonction de la température calculé avec notre paramétrisation et les mesures expérimentales [199] pour des teneurs en américium de 10 % à 70 %*

On observe un très bon accord entre les simulations les expériences concernant l'évolution du paramètre de maille avec la température. L'accord est le moins bon pour $U_{0.5}Am_{0.5}O_2$ qui est également la teneur en américium avec la plus grande incertitude statistique pour la valeur du paramètre de maille à basse température. Ceci est dû à la prépondérance des cations U^{5+} pour cette teneur en américium, pour lesquels la distance interatomique avec l'oxygène est la plus variable (voir section 2.2.1.3).

2.2.3. Incrément d'enthalpie

La Figure IV.9 montre la comparaison entre l'incrément d'enthalpie calculé pour les composés $(U,Am)O_2$ contenant 10 %, 20 % et 70 % d'américium et les données expérimentales mesurées par O.S. Vălu et al. [241] (8,77 % et 18,95 % Am) et E. Epifano et al. [200] (68 % Am).

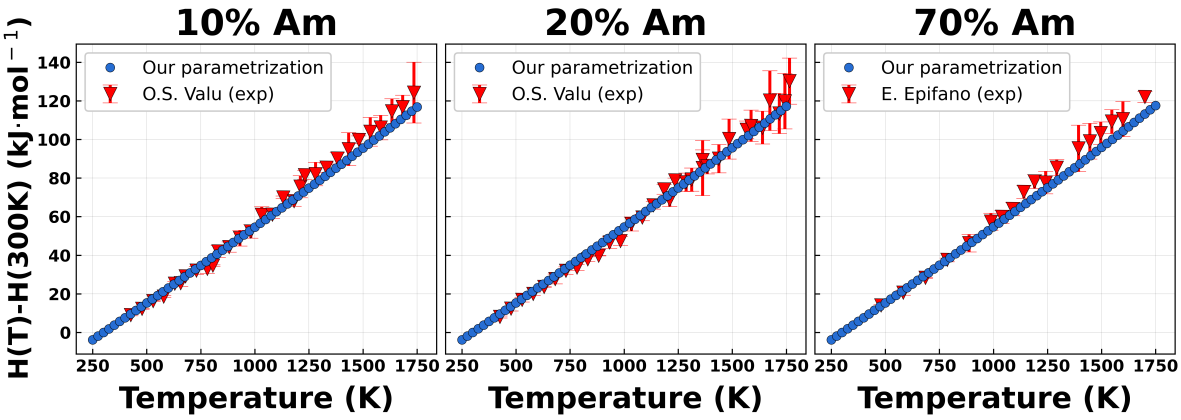


FIGURE IV.9 – *Comparaison entre l'incrément d'enthalpie en fonction de la température calculé en potentiel interatomique et les mesures expérimentales [200, 241] pour plusieurs teneurs en américium. Les incertitudes associées aux valeurs calculées sont trop faibles pour être visibles*

Nos résultats sont en excellent accord avec les données expérimentales disponibles pour ces compositions jusqu'à 1000 K. Les valeurs mesurées par E. Epifano et al. [200] montrent à plus haute température un écart assez important par rapport à la loi de Neumann-Kopp, que les auteurs expliquent par une réduction probable de l'échantillon. Cet effet est d'autant plus prononcé que la teneur en américium est élevée. Cet excès d'enthalpie à haute température dans les données expérimentales explique en partie la différence avec les valeurs calculées pour des composés parfaitement stœchiométriques.

2.2.4. Enthalpie de mélange à 0 K

L'étude à l'échelle atomique des oxydes mixtes d'uranium et d'américium par Caglak [243] utilisant le potentiel d'Arima [96] tenant compte uniquement de l'état d'oxydation (+IV) pour l'uranium et l'américium montre une enthalpie de mélange positive à 0 K. Au contraire, les calculs DFT+*U* [135] et CALPHAD [206] permettent d'obtenir des valeurs négatives pour toutes les teneurs en américium. Nous avons effectué des calculs à 0 K en utilisant d'une part le potentiel CRG original, prenant en compte uniquement les espèces U^{4+} et Am^{4+} ; d'autre part le potentiel CRG associé aux nouveaux termes pour les états d'oxydation Am^{3+} et U^{5+} ; et enfin la paramétrisation incluant à la fois les termes pour Am^{3+} et U^{5+} ainsi que la réoptimisation des termes concernant Am^{4+}. Les résultats sont présentés dans la Figure IV.10.

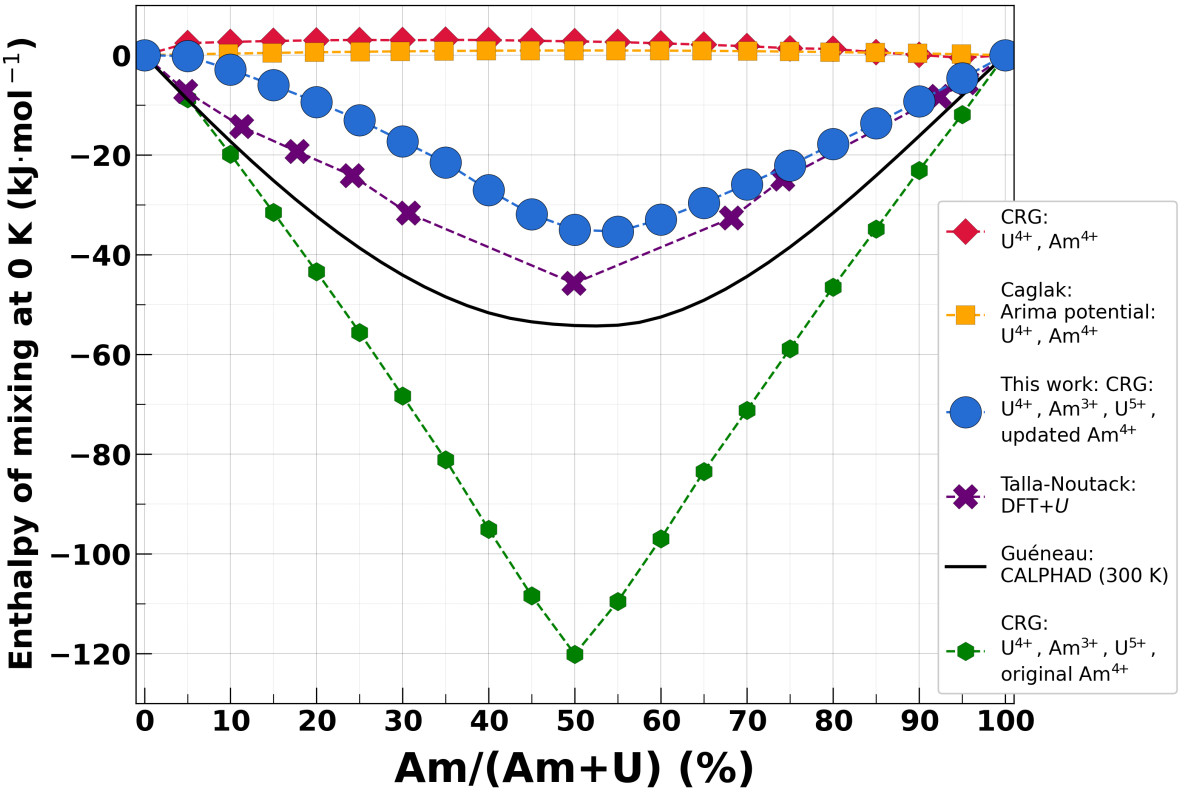


FIGURE IV.10 – *Comparaison de l'enthalpie de mélange à 0 K calculée en utilisant le potentiel CRG original (carrés rouges), le potentiel Arima [243] (carrés jaunes), le potentiel CRG associé aux états d'oxydation Am^{3+} et U^{5+} (hexagones verts), le potentiel CRG associé aux paramètres Am^{3+} ; U^{5+} et Am^{4+} réoptimisés (cercles bleus), la DFT+U [135] (croix violettes) et la modélisation CALPHAD [206] (ligne noire)*

En accord avec les résultats des calculs DFT+*U* et CALPHAD, la prise en compte des espèces Am^{3+} et U^{5+} donne des valeurs négatives - indicatives d'une solution solide stable - pour toutes les teneurs en américium, contrairement aux simulations ne

prenant en compte que les états d'oxydation (+IV) pour les cations. Le minimum dans l'enthalpie de mélange est obtenu aux alentours de 50 % d'Am à la fois par les calculs DFT+*U*, CALPHAD et par nos simulations avec les deux jeux de paramètres pour les termes relatifs à Am^{4+}.

Les valeurs obtenues en utilisant les termes Am^{4+} réoptimisés sont en bien meilleur accord avec celles calculées en DFT+*U* et par méthode CALPHAD que les termes Am^{4+} originaux en raison du changement de la valeur de l'enthalpie absolue de AmO_2. Étant donné que l'enthalpie de mélange n'a pas été incluse dans la procédure d'ajustement des termes pour Am^{3+} et U^{5+} ni dans la réoptimisation des termes pour Am^{4+}, il s'agit d'un résultat significatif pour la validation du jeu de paramètres final obtenu et utilisé dans cette thèse.

2.2.5. Température de fusion

Les valeurs estimées des températures de fusion déterminées par la méthode de la *Moving Interface* sont présentées en Figure IV.11 et comparées à la recommandation de R.J.M. Konings pour UO_2 [167] et aux mesures de E. Epifano et al. réalisées sur des oxydes mixtes comportant 7 %, 10 %, 21 %, 30 %, 47 % et 51 % d'américium [201].

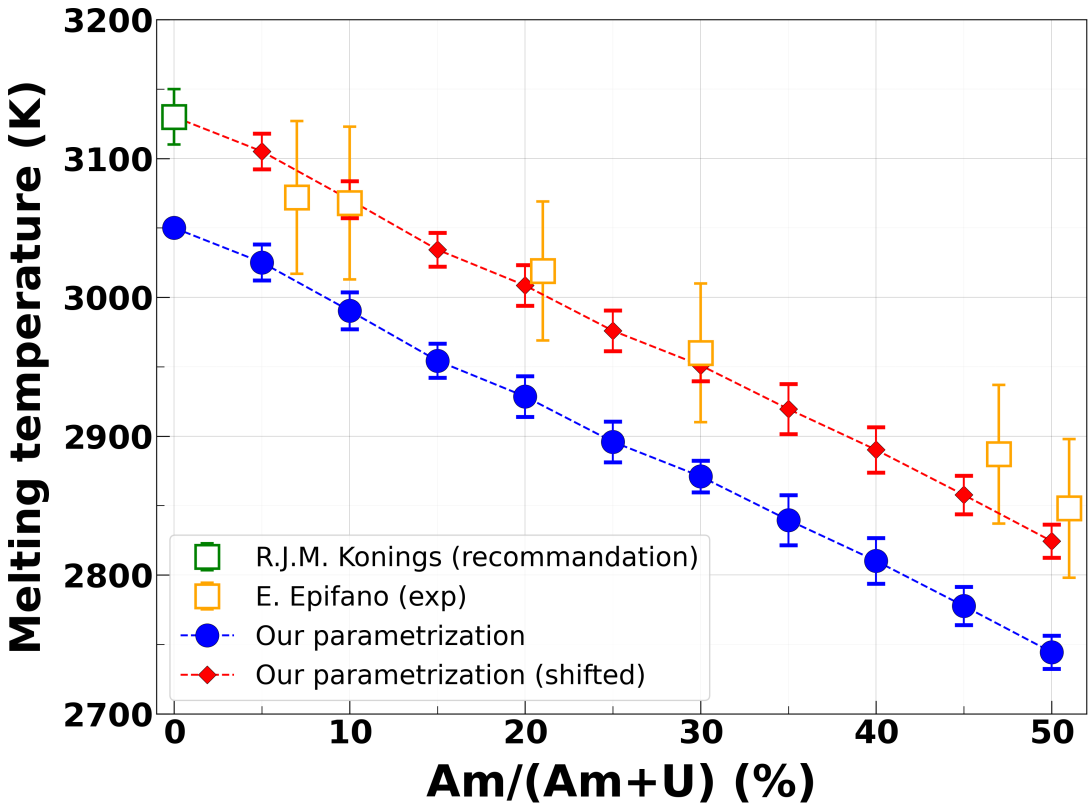


FIGURE IV.11 – *Comparaison entre la température de fusion calculée avec notre paramétrisation et les valeurs recommandée [167] et expérimentales [201] en fonction de la teneur en américium dans les oxydes (U,Am)O_2*

Nous observons un excellent accord avec les données expérimentales concernant la pente de la température de fusion en fonction de la teneur en américium. Une sous-estimation de toutes les valeurs d'environ 80 K est héritée de la température de fusion obtenue pour UO_2 en utilisant le potentiel CRG original. La bonne reproduction de l'impact de la concentration en américium dans les oxydes mixtes $(U,Am)O_2$ sur la température de fusion constitue une forte confirmation de la qualité du potentiel.

2.3. Validation sur le système Pu-Am-O

2.3.1. Paramètre de maille à 300 K

Le paramètre de maille à température ambiante des oxydes mixtes $(Pu,Am)O_2$ calculé pour toute la gamme de teneurs en américium avec le potentiel interatomique associant nos paramètres pour l'américium à ceux de la littérature pour les espèces Pu^{4+} [24] et Pu^{3+} [108] est comparé aux mesures de R. Vauchy [279] sur la Figure IV.12.

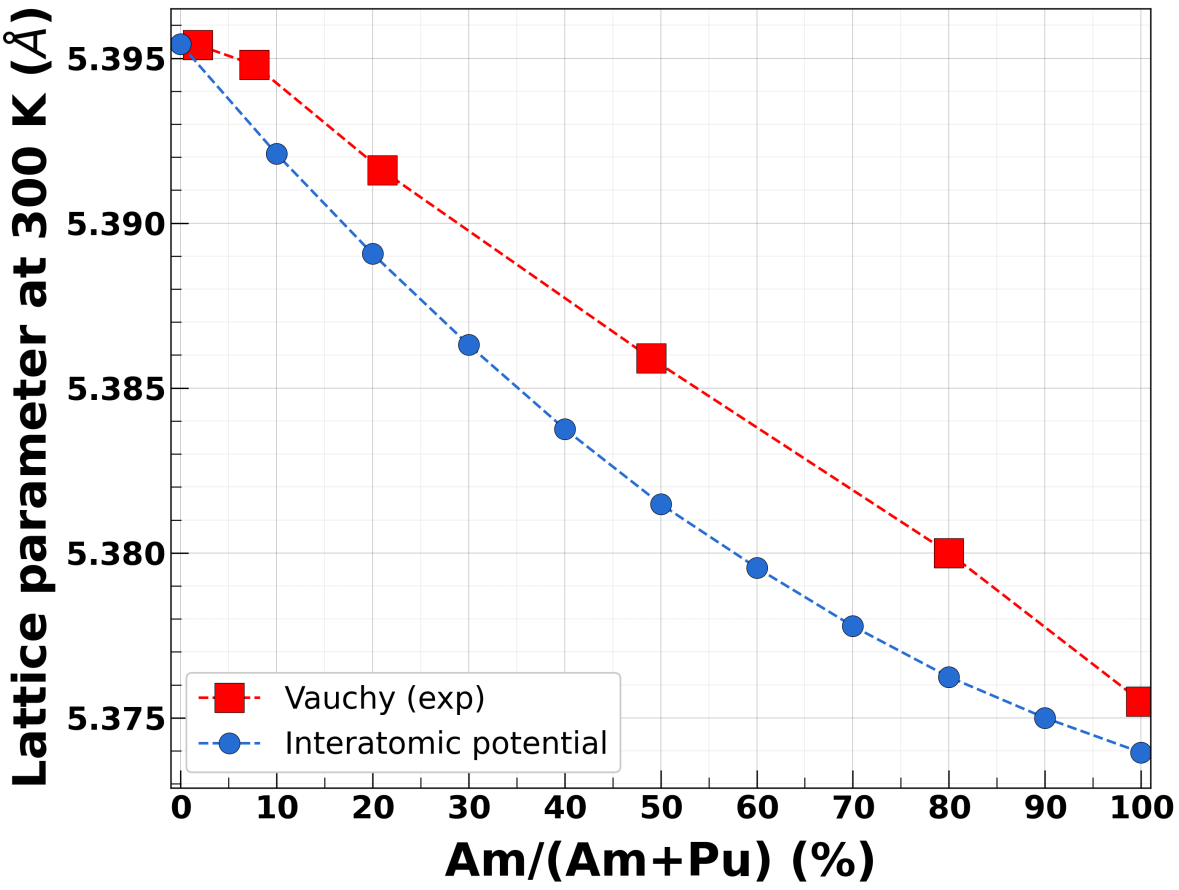


FIGURE IV.12 – *Comparaison entre le paramètre de maille à température ambiante calculé avec notre paramétrisation et les valeurs mesurées par R. Vauchy [279]. Les incertitudes associées aux valeurs calculées sont trop faibles pour être visibles*

On peut voir que le potentiel sous-estime systématiquement mais très légèrement le paramètre de maille à température ambiante des oxydes (Pu,Am)O_2 par rapport aux mesures de Vauchy pour lesquelles le paramètre de maille est quasi-parfaitement linéairement fonction de la teneur en américium. Les valeurs obtenues en potentiel empiriques restent cependant en excellent accord avec les valeurs expérimentales, l'écart le plus important (correspondant à une teneur en américium de 50 %) étant de -0,0044 Å soit -0,08 %.

2.3.2. Expansion thermique

Nous comparons ensuite l'évolution avec la température du paramètre de maille calculée et mesurée [279] pour trois compositions comportant 20 %, 50 % et 80 % Am/(Am+Pu). Les résultats sont rapportés sur la Figure IV.13.

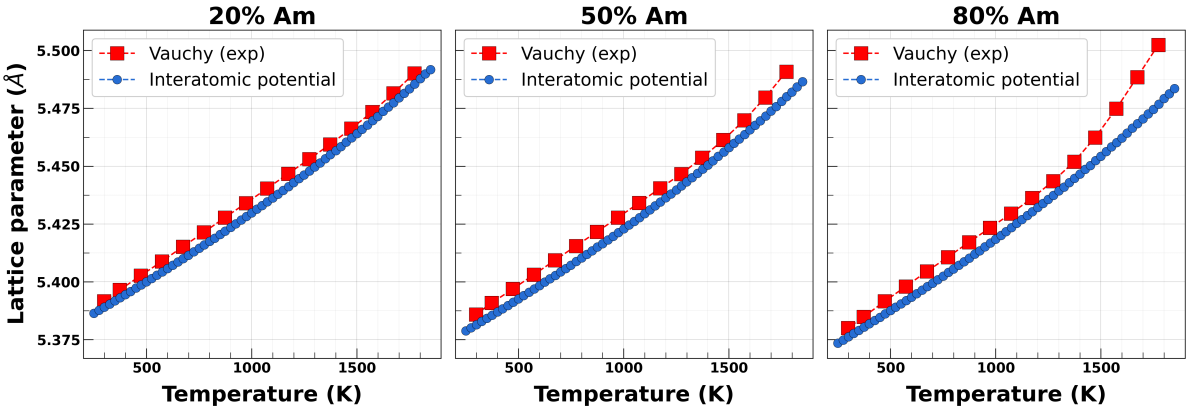


FIGURE IV.13 – *Comparaison entre le paramètre de maille en fonction de la température calculé avec notre paramétrisation et les valeurs mesurées par R. Vauchy [279] pour plusieurs teneurs en américium. Les incertitudes associées aux valeurs calculées sont trop faibles pour être visibles*

On observe que l'évolution avec la température du paramètre de maille est très bien reproduite par le potentiel interatomique pour les trois compositions. La déviation entre les calculs et l'expérience survenant à partir de 1500 K pour 50 % Am et à partir de 1400 K pour 80 % Am peut s'expliquer par la réduction progressive des échantillons expérimentaux [279].

2.3.3. Enthalpie de mélange

Concernant les propriétés énergétiques, nous comparons l'enthalpie de mélange ΔH_{mix} calculée à 0 K en potentiel interatomique à celle obtenue par méthode CALPHAD à 300 K. Les résultats sont rapportés sur la Figure IV.14.

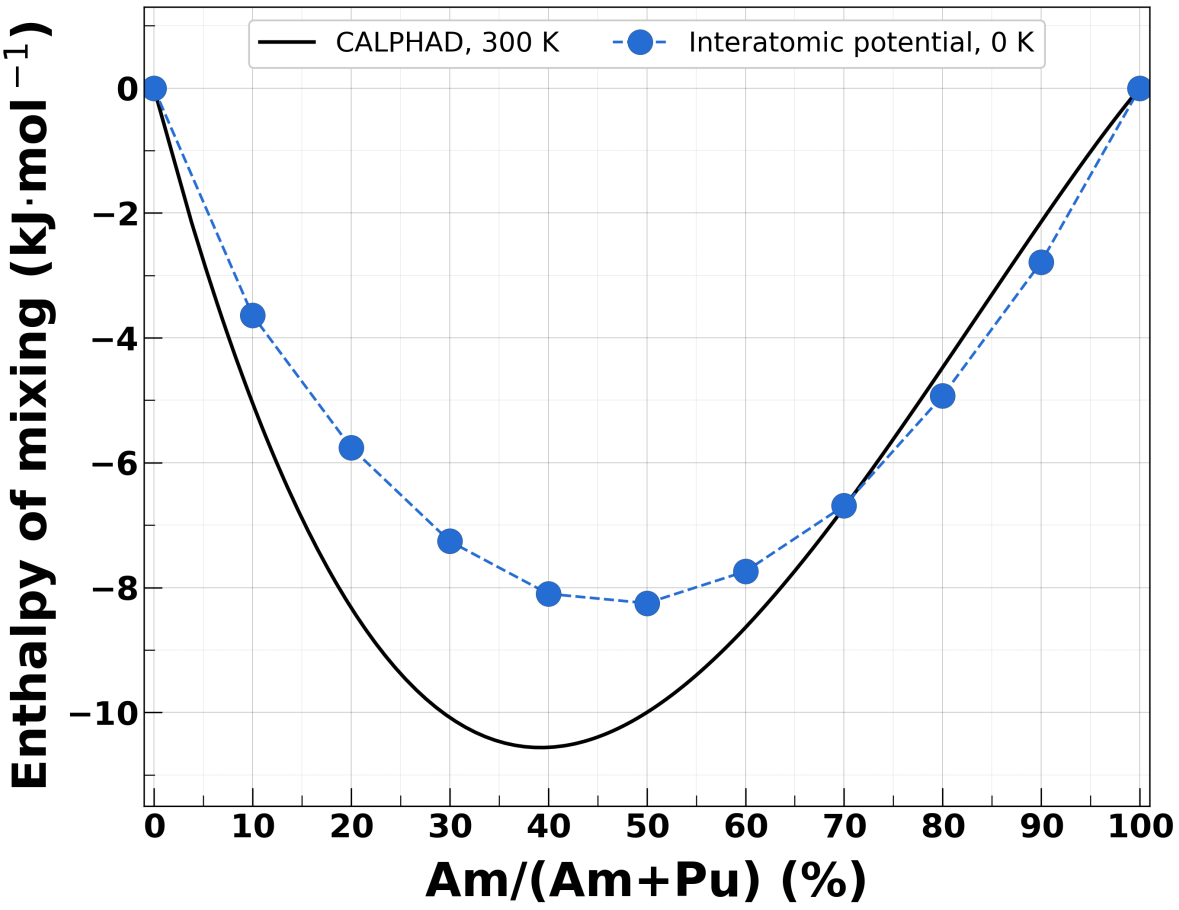


FIGURE IV.14 – *Comparaison de l'enthalpie de mélange à 0 K calculée en utilisant le potentiel interatomique (cercles bleus) et à 300 K par modélisation CALPHAD [206] (ligne noire)*

Le potentiel interatomique est en très bon accord avec les résultats CALPHAD, l'écart maximum obtenu pour des teneurs en Am de 30 % à 40 % étant de l'ordre de -25 %. On note également que l'enthalpie de mélange est largement plus faible pour les oxydes (Pu,Am)O_2 que pour les oxydes (U,Am)O_2, confirmant que les oxydes (Pu,Am)O_2 sont plus proche de former une solution solide idéale.

2.3.4. Température de fusion

Enfin, nous comparons les températures de fusion estimées pour PuO_2 et $Pu_{0.50}Am_{0.50}O_2$ par la méthode de la *Moving Interface* aux données expérimentales disponibles pour PuO_2 et $Pu_{0.49}Am_{0.51}O_{2-x}$. Les résultats sont présentés sur la Figure IV.15.

Les valeurs estimées par la simulation pour PuO_2 et $Pu_{0.50}Am_{0.50}O_2$ sont très proches de celle de AmO_2. La valeur pour PuO_2 utilisant les termes Pu^{4+} de la littérature [24] est assez éloignée des valeurs expérimentales de solidus et liquidus mesurées par Böhler [267] (par rapport au solidus : -232 K, soit -7,6 %; par rapport au liquidus : -242 K, soit -7,9 %). L'écart entre la simulation et l'expérience pour le seul oxyde mixte étudié est plus faible mais reste conséquent (par rapport aux trois solidus : -59 K, -60 K, -70 K, soit respectivement -2,1 %, -2,1 %, -2,5 %; par rapport aux trois liquidus : -185 K, -205 K, -181 K, soit respectivement -6,2 %, -6,9 %, -6,1 %). Il est cependant difficile, à cause du manque de données sur ce système, d'estimer l'impact sur la température de fusion des rapports oxygène/métal des échantillons expérimentaux estimés pour les trois tirs à 1,824, 1,813 et 1,806.

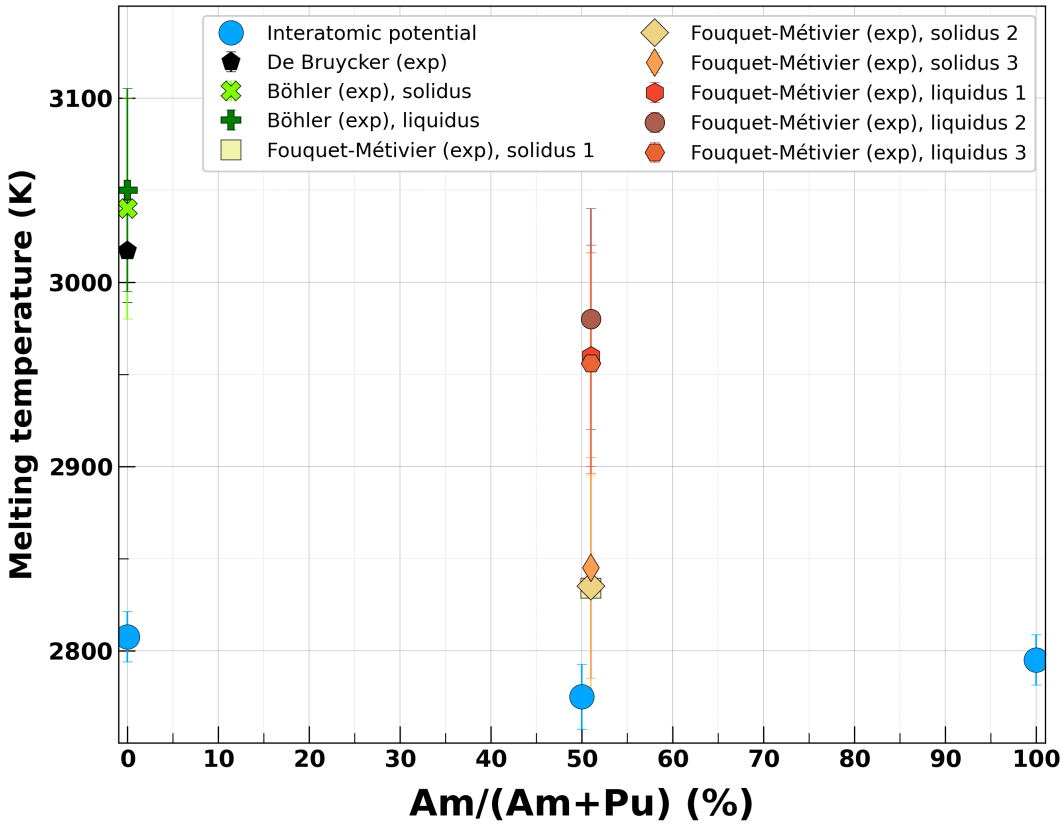


FIGURE IV.15 – *Comparaison entre la température de fusion calculée avec notre paramétrisation et les valeurs expérimentales [267, 271, 300] en fonction de la teneur en américium dans les oxydes (Pu,Am)O_2*

3. Conclusion du chapitre IV

Dans ce chapitre, nous avons détaillé les paramètres de calcul utilisés dans cette thèse ainsi que la validation des paramètres d'interaction dans le formalisme Cooper-Rushton-Grimes ajustés ou réajustés dans le chapitre précédent. Celle-ci est effectuée en comparant systématiquement les propriétés des composés AmO_{2-x}, $(U,Am)O_{2-x}$ et $(Pu,Am)O_{2-x}$ obtenues par dynamique moléculaire combinée au potentiel interatomique aux données expérimentales et/ou déterminées par calculs de structure électronique et modélisation CALPHAD présentées dans le chapitre II.

Les propriétés obtenues par l'utilisation du potentiel sont en excellent accord avec la quasi-totalité des données structurales, énergétiques et élastiques disponibles pour les trois systèmes étudiés. La validation a cependant révélé que le potentiel n'est pas adapté à la simulation de la phase hexagonale du sesquioxyde A-Am_2O_3.

Les termes relatifs aux états d'oxydation Pu^{3+} et Pu^{3+}, qui n'ont pas été optimisés dans cette thèse, permettent d'obtenir un excellent accord avec les données structurales expérimentales à 300 K et en température ainsi qu'avec l'enthalpie de mélange obtenue par modélisation CALPHAD. Ils présentent cependant un écart significatif avec les données expérimentales sur la température de fusion de PuO_2.

Chapitre V

Étude systématique de la phase fluorine du système U-Am-O

Les oxydes mixtes uranium-américium faiblement concentrés en Am sont actuellement étudiés comme cibles possibles de transmutation dans les réacteurs à neutrons rapides afin de réduire la quantité d'américium devant être confinée à long terme en stockage géologique profond. Les données concernant leurs propriétés thermodynamiques, structurales et élastiques sont toutefois relativement rares.

Au-delà de l'utilisation de combustible à faible teneur en américium dans les réacteurs, des oxydes uranium-américium fortement enrichis en Am sont envisagés pour des applications spatiales dans des générateurs thermoélectriques à radio-isotopes [320-328]. Les oxydes contenant de l'américium ont tendance à se réduire facilement en température [206]. Ainsi, les propriétés des oxydes mixtes d'uranium-américium non stœchiométriques sont d'une grande importance en vue de leurs utilisations futures potentielles.

La connaissance de toutes ces propriétés est d'une importance cruciale pour la fabrication des combustibles ainsi que pour la sûreté de fonctionnement des réacteurs. Nous appliquons dans ce chapitre la paramétrisation du potentiel CRG obtenue et validée dans le chapitre III au calcul systématique des propriétés de la phase fluorine des oxydes $U_{1-y}Am_yO_{2-x}$ avec $0 \leq y \leq 1$ et $0 \leq x \leq 0,1$. Nous présentons les résultats obtenus en séparant les propriétés calculées directement en fonction de la température par la technique HUM, leurs propriétés dérivées, les estimations de la température de fusion obtenues par la méthode MI et les propriétés élastiques.

1. Propriétés directes

1.1. Propriétés structurales

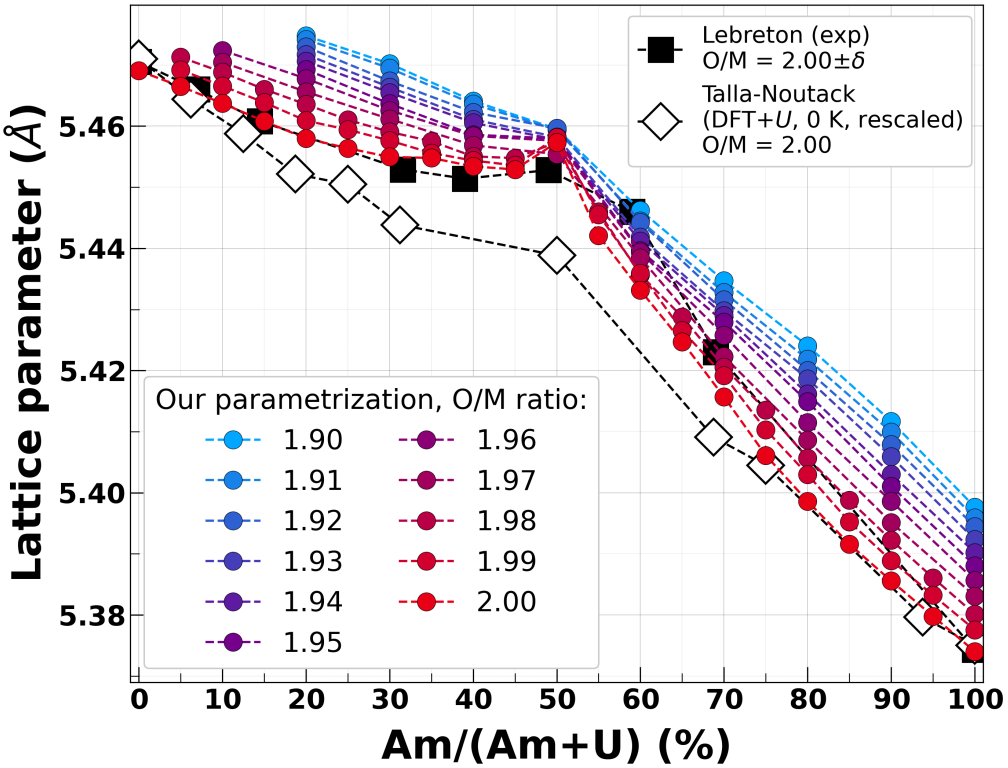


FIGURE V.1 – *Paramètre de maille à température ambiante pour les oxydes $U_{1-y}Am_yO_{2-x}$ comparé aux valeurs recommandées par F. Lebreton [154] et aux valeurs calculées à 0 K en DFT+U par M.S. Talla-Noutack [135]*

Le paramètre de maille calculé à température ambiante est présenté dans la Figure V.1 pour les composés $U_{1-y}Am_yO_{2-x}$ avec $0 \leq y \leq 1$ et $0 \leq x \leq 0,1$ et comparé aux données expérimentales mesurées par F. Lebreton et al. [154] et aux résultats des calculs DFT+*U* effectués par M.S. Talla-Noutack et al [135], mis à l'échelle pour correspondre au paramètre de maille expérimental des oxydes purs.

Le paramètre de maille augmente lorsque le rapport O/M diminue, ce qui est observé dans d'autres oxydes [329]. L'ampleur de cette expansion dépend de la teneur en américium. Les concentrations moyennes sont moins affectées, ce qui conduit à un paramètre de maille variant quasi-linéairement avec la teneur en américium à température ambiante pour les composés $(U,Am)O_{1.90}$. Les compositions $U_{0.5}Am_{0.5}O_{2-x}$ ont un comportement particulier, le paramètre de maille restant quasi-constant et diminuant même légèrement pour de très faibles variations du rapport O/M. Ceci est probablement dû à la plus grande incertitude (non montrée ici pour plus de clarté) dans le calcul des propriétés structurales observées à plus basse température pour cette teneur en américium, comme discuté dans la section 2.2.1. du chapitre précédent.

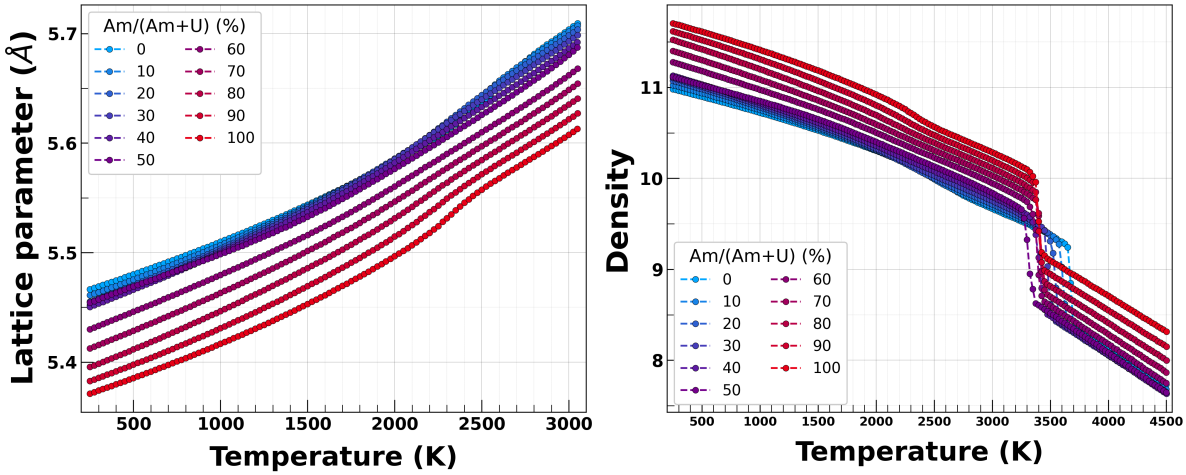


FIGURE V.2 – *Évolution avec la température du paramètre de maille (gauche) et de la densité (droite) des oxydes (U,Am)O_2*

La Figure V.2 montre l'évolution du paramètre de maille et de la densité en fonction de la température pour les oxydes mixtes uranium-américium stœchiométriques. L'évolution de ces propriétés est relativement linéaire jusqu'à 1500 K, avec une pente plus élevée pour les moyennes teneurs en Am. Ceci conduit à une quasi-égalité du paramètre de maille pour les teneurs en américium inférieures à 30 % entre 1600 K et 2700 K. En raison de la masse plus élevée de l'américium par rapport à l'uranium et de la diminution générale du paramètre de maille avec l'augmentation de la teneur en américium, la densité augmente avec l'augmentation de la teneur en américium.

Nous pouvons observer un changement clair dans la tendance de l'évolution des propriétés structurales en fonction de la teneur en américium à partir d'une teneur en Am de 50 % : le paramètre de maille (resp. la densité) reste relativement similaire entre UO_2 et $U_{0.5}Am_{0.5}O_2$ alors qu'il diminue (resp. augmente) rapidement entre $U_{0.5}Am_{0.5}O_2$ et AmO_2. Ceci est dû au changement des états d'oxydation cationiques ayant lieu à 50 % Am/(Am+U) et impactant les distances interatomiques (voir section 2.2.1. du chapitre IV). À plus haute température, les deux propriétés montrent un point d'inflexion subtil dont la température dépend de la teneur en américium. Ce point d'inflexion est associé à la transition de Bredig prédite par le potentiel interatomique dans ces composés. Cette transition est discutée plus en détail dans la section 2. relative aux propriétés dérivées.

À très haute température, vers 3300-3700 K, la discontinuité dans les courbes d'augmentation de la densité indique la fusion. Bien que la température de fusion T_m soit surestimée par cette technique de simulation, on peut constater que, avec une augmentation de la teneur en Am, elle diminue entre UO_2 et $U_{0.5}Am_{0.5}O_2$ et augmente entre $U_{0.5}Am_{0.5}O_2$ et AmO_2. On remarque également qu'elle semble très similaire pour les teneurs en Am comprises entre 50 % et 100 % Am/(Am+U) et qu'elle se situe entre la température de fusion de $U_{0.5}Am_{0.5}O_2$ et celle de UO_2. Les températures de fusion

sont discutées en détail dans la section 3., décrivant les résultats de la méthode de la *Moving Interface*.

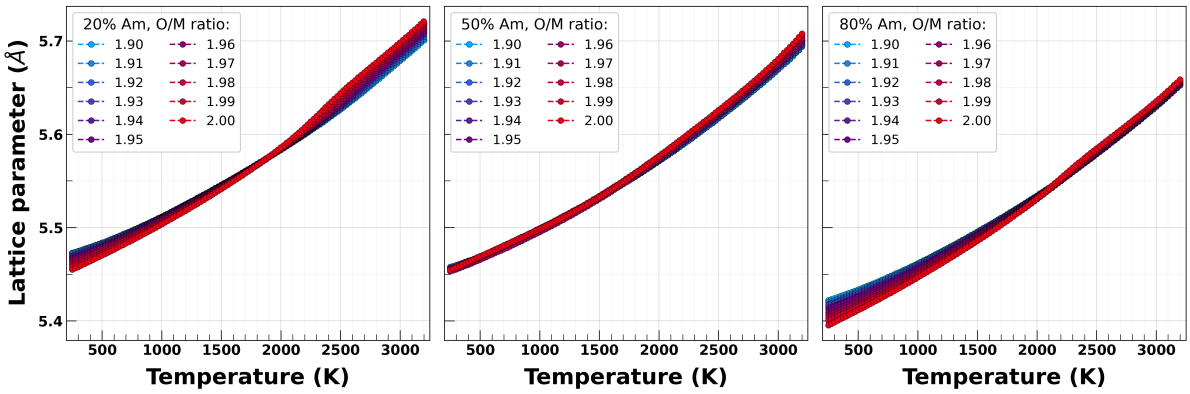


FIGURE V.3 – *Évolution avec la température du paramètre de maille des oxydes $U_{0.8}Am_{0.2}O_{2-x}$ (gauche), $U_{0.5}Am_{0.5}O_{2-x}$ (milieu) et $U_{0.2}Am_{0.8}O_{2-x}$ (droite)*

L'effet du rapport oxygène/métal sur le paramètre de maille en fonction de la température est illustré dans la Figure V.3 pour trois teneurs : 20 %, 50 % et 80 % Am. La même tendance est observée pour la variation du paramètre de maille avec la diminution du rapport O/M pour les trois teneurs en Am : une augmentation jusqu'à environ 1900 K et une diminution pour les températures plus élevées. D'un point de vue quantitatif cependant, ces changements dépendent de manière significative de la teneur en américium. Les faibles teneurs en américium sont significativement affectées à la fois à basse et à haute température, les teneurs moyennes en américium ne sont pratiquement pas affectées par le rapport O/M et les teneurs élevées en Am ne sont significativement affectées qu'à basse température. Nous pouvons également observer des changements qui dépendent du rapport O/M au niveau du point d'inflexion associé à la transition de Bredig (voir section 2.).

1.2. Propriétés énergétiques

L'incrément d'enthalpie des composés (U,Am)O_2 stœchiométriques est présenté dans la Figure V.4 pour plusieurs teneurs en américium. Aucun impact de la teneur en Am n'est observé jusqu'à 2000 K. Comme pour le paramètre de maille et la densité, cette propriété présente un point d'inflexion subtil, associé à la transition de Bredig, pour lequel la température précise dépend de la teneur en américium. L'enthalpie de fusion $\Delta_{fus}H°$ peut être estimée en ajustant deux fonctions linéaires à la partie solide à haute température et à la partie liquide de l'incrément d'enthalpie. Il est cependant difficile d'évaluer avec précision les températures auxquelles le processus de fusion débute et se termine, en partie à cause de la moyenne des propriétés sur différentes supercellules et graines d'initialisation des vitesses pour lesquelles la température

de fusion varie légèrement. Une approche conservatrice nous permet d'estimer une enthalpie de fusion comprise entre 38 kJ·mol^{-1} et 52 kJ·mol^{-1} pour toutes les teneurs en américium, sans tendance claire d'évolution avec celle-ci, inférieure de 20 % à 50 % à la valeur recommandée de (75 ± 3) kJ·mol^{-1} pour UO_2 et celle estimée à (64 ± 6) kJ·mol^{-1} pour PuO_2 [167].

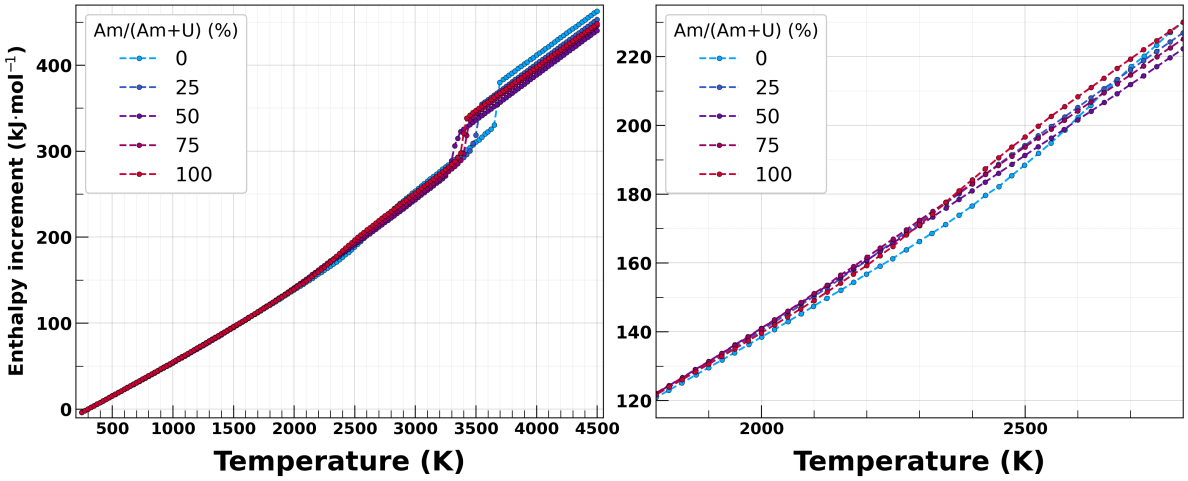


FIGURE V.4 – *Évolution avec la température de l'incrément d'enthalpie des oxydes (U,Am)O_2 (gauche, élargissement à droite)*

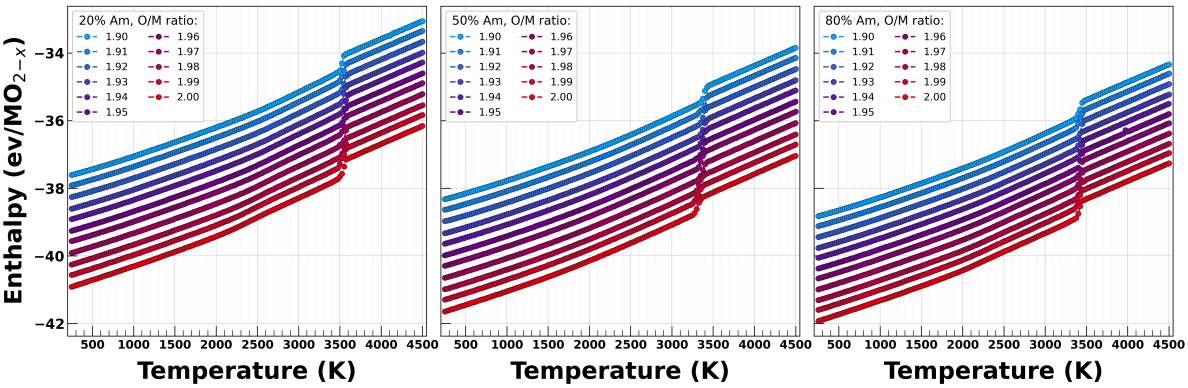


FIGURE V.5 – *Évolution avec la température de l'enthalpie par formule chimique des oxydes $U_{0.8}Am_{0.2}O_{2-x}$ (gauche), $U_{0.5}Am_{0.5}O_{2-x}$ (milieu) et $U_{0.2}Am_{0.8}O_{2-x}$ (droite)*

L'impact du rapport oxygène/métal sur l'enthalpie par formule chimique est représenté sur la Figure V.5 pour $U_{0.8}Am_{0.2}O_{2-x}$, $U_{0.5}Am_{0.5}O_{2-x}$ et $U_{0.2}Am_{0.8}O_{2-x}$. Il est similaire pour toutes les températures et compositions : l'enthalpie augmente quand le rapport O/M diminue. Ceci est cohérent avec les valeurs d'enthalpie calculées en utilisant la méthode CALPHAD dans (U,Pu)O_{2-x} par P. Fouquet-Métivier et al. [271].

2. Propriétés dérivées

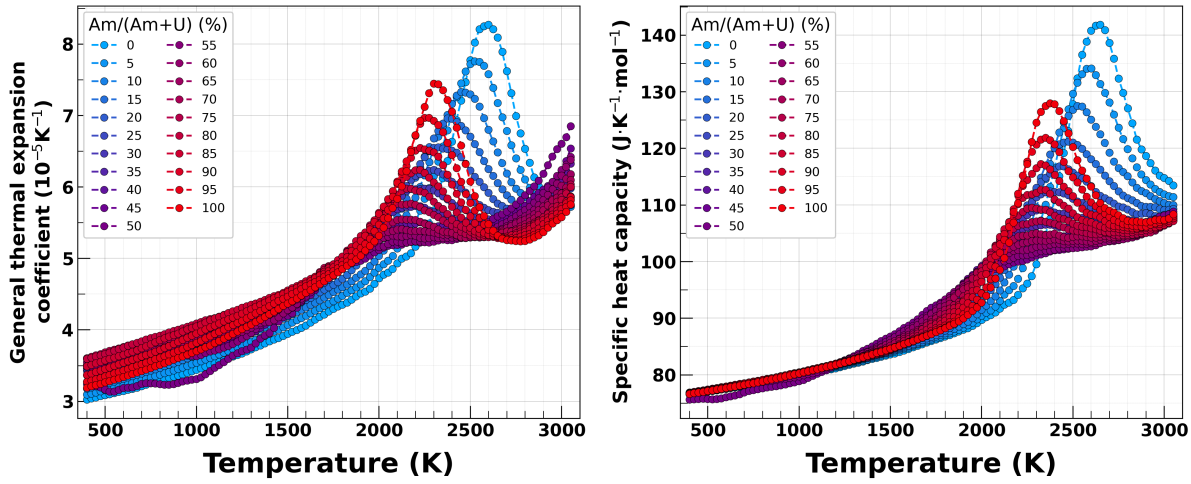


FIGURE V.6 – *Évolution avec la température du coefficient général d'expansion thermique (gauche) et de la capacité thermique molaire (droite) des oxydes (U,Am)O_2*

L'évolution du coefficient général d'expansion thermique α et de la capacité thermique molaire c_p en fonction de la température est présentée dans la Figure V.6 pour les composés stœchiométriques (U,Am)O_2. Nous présentons les deux propriétés simultanément en raison de leur évolution presque identique en fonction de la température. Celle-ci est qualitativement similaire pour les faibles et fortes concentrations en américium : d'abord une augmentation régulière jusqu'à 1700 K, suivie d'un pic marqué. L'influence de la teneur en Am jusqu'à 1700 K est plus prononcée pour le coefficient général d'expansion thermique que pour la capacité thermique molaire. Les teneurs moyennes en américium ont un coefficient général d'expansion thermique plus élevé que les oxydes purs dans cette plage de températures. La comparaison de la capacité thermique spécifique calculée avec les valeurs dérivées des mesures d'enthalpie effectuées par E. Epifano et al. [200] n'est pas concluante en raison de la sous-estimation légère mais systématique de cette propriété par le formalisme CRG, ainsi que des changements possibles dans le rapport O/M expérimental affectant les mesures.

Les fluctuations importantes observées pour les teneurs moyennes en américium sont probablement dues à la fois au nombre plus important de configurations atomiques possibles et à la variabilité assez importante de la distance interatomique U^{5+}/O^{2-}, en particulier à basse température (voir section 2.2.1. du chapitre IV). Cela entraîne une dispersion des propriétés calculées pour les différentes simulations effectuées pour la même composition, induisant une irrégularité dans l'évolution avec la température du paramètre de maille et de l'incrément d'enthalpie. Ces petites fluctuations sont ensuite amplifiées par le processus de dérivation.

Les pics observés dans les propriétés dérivées sont liés à la transition dite de Bredig [228], observée dans de nombreux composés avec une structure fluorine, y compris UO_2 [221, 223, 227, 234, 236]. Elle est également prédite par des calculs à l'échelle atomique utilisant divers potentiels interatomiques pour UO_2 [23, 95, 99, 101], y compris des potentiels machine-learning entraînés sur des données DFT+U [31], en utilisant le potentiel CRG pour PuO_2 [24] et en utilisant la dynamique moléculaire *ab initio* pour UO_2 et PuO_2 [29, 229]. Le potentiel CRG prédit également cette transition dans les oxydes mixtes (U,Pu)O_2 [22, 24, 28], (U,Th)O_2 [102], (U,Am)O_2 [109] et (U,Gd)O_2 [330]. La transition de Bredig est communément admise comme étant une transition superionique, la température T_B du maximum du pic étant empiriquement considérée comme étant approximativement $T_B \approx 0,8 \times T_m$. L'origine de l'accélération de la diffusion de l'oxygène reste cependant toujours débattue. Plusieurs études de modélisation [230, 231, 233] et expérimentales [223, 227, 234] ont été consacrées à la clarification des mécanismes sous-jacents sans qu'un consensus n'ait été atteint à ce jour.

Nos résultats sur les composés (U,Am)O_2 montrent que l'amplitude et la température du pic dépendent fortement de la teneur en Am. De UO_2 à $U_{0.5}Am_{0.5}O_2$, la température et l'amplitude du pic diminuent fortement et il devient difficile d'identifier un pic pour les teneurs moyennes en américium. Pour les composés riches en Am, l'amplitude du pic augmente avec la teneur en américium tandis que sa température est relativement stable en raison du faible impact de la teneur en Am sur la température de fusion (voir section suivante). Le changement de tendance dans l'évolution de l'amplitude du pic de Bredig et de la température avec la teneur en américium est une conséquence directe du changement des états d'oxydation cationiques se produisant à 50 % Am.

L'évolution des propriétés dérivées en fonction de la teneur en américium obtenue par notre paramétrisation est fondamentalement différente de celle observée par E. Jossou et al. [109] en utilisant le potentiel CRG avec uniquement l'état d'oxydation (+IV) pour les deux types de cations. Ils ont clairement observé un pic à la fois dans le coefficient général d'expansion thermique et la capacité calorifique spécifique pour toutes les teneurs en américium, dont l'intensité diminuait lentement et régulièrement de UO_2 à AmO_2. La température du pic, en revanche, augmentait régulièrement de UO_2 à AmO_2. Afin de nous assurer complètement que ces différences n'étaient pas dues à des différences dans les paramètres de calcul, nous avons effectué des simulations en utilisant une supercellule contenant uniquement l'état d'oxydation (+IV) pour les deux types de cations pour chaque teneur en américium. Ces résultats sont en excellent accord avec ceux de E. Jossou et al. [109], démontrant clairement que l'introduction de différents états d'oxydation entraîne des changements considérables dans les propriétés des composés (U,Am)O_2 en fonction de la teneur en américium.

Ces résultats sont extrêmement similaires à ceux de l'étude récente de C.O.T. Galvin

et al. sur l'impact de la présence de Gd^{3+} dans le MOX dont la charge est compensée par des U^{5+} dans des simulations utilisant le potentiel CRG. [330]. Ils ont montré que l'amplitude et la température du pic de Bredig diminuaient avec l'augmentation de la teneur en gadolinium. La diminution de l'amplitude et de la température du pic avec l'augmentation de la concentration en cation trivalent est environ deux fois plus rapide dans (U,Gd)O_2 que dans (U,Am)O_2. On peut supposer que le mécanisme sous-jacent est similaire dans les deux cas et est lié au comportement différent du sous-réseau d'oxygène en raison des nombreux états d'oxydation présents dans la cellule. Cela confirme que la connaissance des états d'oxydation présents dans ces composés est d'une importance capitale pour leur description précise.

La transition de Bredig dans le dioxyde d'américium pur n'est pas une caractéristique des termes Am^{4+} réoptimisés, elle est également produite par les termes CRG originaux de 2014 avec la même amplitude mais à une température plus élevée (2800 K) [109] en raison de la température de fusion plus élevée. Ce comportement similaire confirme que l'unique différence entre les deux ensembles de paramètres est la température de fusion.

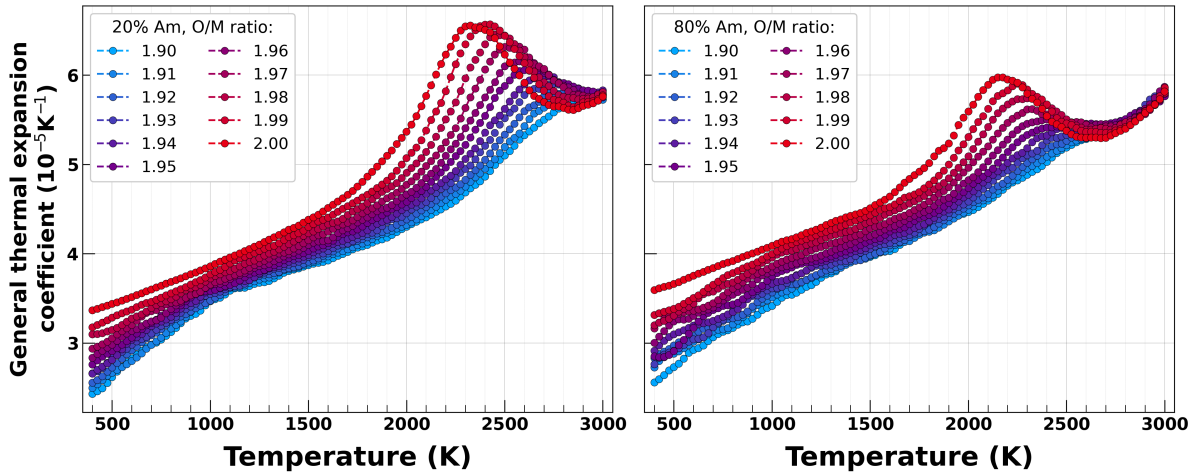


FIGURE V.7 – *Évolution avec la température du coefficient général d'expansion thermique des oxydes $U_{0.8}Am_{0.2}O_{2-x}$ (gauche) et $U_{0.2}Am_{0.8}O_{2-x}$ (droite)*

Nous avons également étudié l'effet du rapport O/M sur les propriétés dérivées. La Figure V.7 présente le coefficient de dilatation thermique général pour tous les rapports O/M étudiés pour deux teneurs en américium, $U_{0.8}Am_{0.2}O_{2-x}$ et $U_{0.2}Am_{0.8}O_{2-x}$. L'effet d'une diminution du rapport O/M sur α est double. Premièrement, pour les températures inférieures à 1700 K, il se traduit par une diminution du coefficient de dilatation thermique général. L'intensité de cette diminution dépend de la teneur en américium. Deuxièmement, le pic de Bredig est déplacé à des températures plus élevées, tandis que son amplitude diminue. Alors que toutes les compositions semblent

être affectées qualitativement de la même manière, l'effet de la variation du rapport O/M sur la température et l'amplitude du pic dépend de la teneur en américium, le pic semblant disparaître complètement pour $U_{0.2}Am_{0.8}O_{1.90}$. Le fait que le pic de Bredig disparaisse pour de faibles rapports O/M, ce qui est également le cas dans les calculs en potentiel empirique de $(U,Pu)O_{2-x}$ [30], pourrait expliquer pourquoi cette transition n'a pas encore été observée expérimentalement dans les oxydes mixtes $(U,Pu)O_2$ et $(U,Am)O_2$.

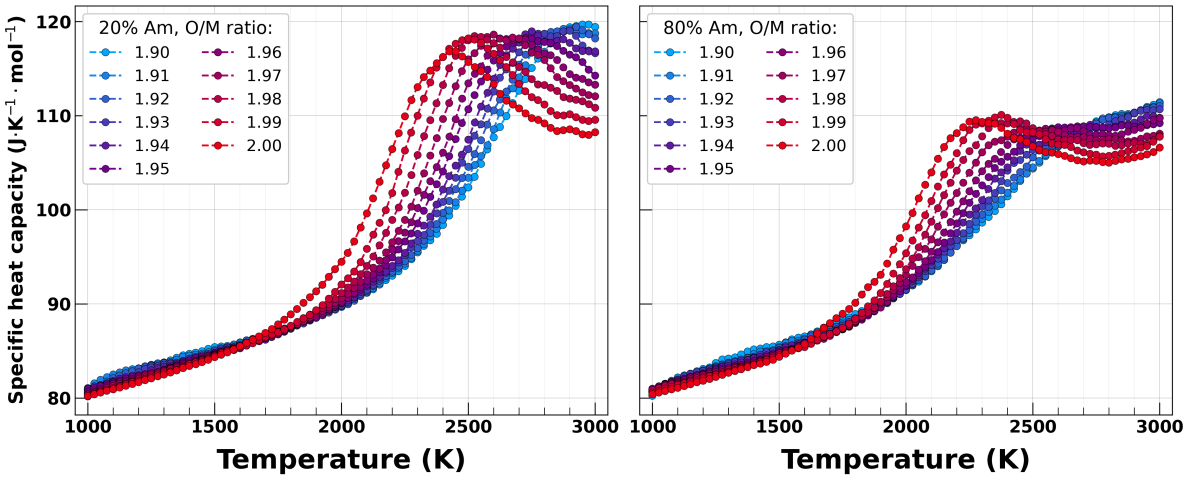


FIGURE V.8 – *Évolution avec la température de la capacité thermique molaire des oxydes $U_{0.8}Am_{0.2}O_{2-x}$ (gauche) et $U_{0.2}Am_{0.8}O_{2-x}$ (droite)*

L'évolution de la capacité thermique molaire en fonction de la température est présentée dans la Figure V.8 pour les mêmes compositions que pour α. L'effet du rapport O/M sur le c_p est différent de celui observé pour le coefficient général d'expansion thermique. Les simulations ne montrent aucun impact du rapport O/M sur les valeurs de capacité thermique spécifique jusqu'à l'apparition du pic de Bredig. Lorsque le rapport O/M diminue, ce pic est déplacé vers des températures plus élevées pour toutes les teneurs en Am. Ceci est en accord avec les expériences réalisées sur UO_2 par J.P. Hiernaut et al. [223] qui ont montré que des tirs successifs - associés à une réduction de l'échantillon - induisaient des températures plus élevées pour la transition de Bredig. L'amplitude du pic évolue cependant différemment pour les différentes teneurs en américium. Pour 20 % d'Am, son amplitude est pratiquement inchangée, la différence entre les valeurs de c_p aux maxima correspondant à la différence entre les valeurs de c_p au début de la transition, mais la diminution post-pic s'affaiblit de sorte qu'il devient difficile de différencier un pic d'un plateau pour des O/M inférieures à 1,94. Pour 80 % d'Am en revanche, l'amplitude de pic diminue et celui-ci s'aplatit rapidement en un plateau.

3. Estimation de la température de fusion

La Figure V.9 compare l'estimation de la température de fusion T_m pour chaque composition obtenue en utilisant d'une part les paramètres Am^{4+} originaux de 2014 et d'autres part les termes réoptimisés. Les résultats pour les composés contenant moins de 50 % d'Am ne sont pas affectés par les paramètres Am^{4+} puisque cet état d'oxydation n'est pas présent pour ces compositions. Des calculs réalisés en prenant en compte uniquement l'état d'oxydation (+IV) pour les cations nous permettent d'affirmer que la discontinuité de la pente présentée par les deux paramétrisations est à nouveau due à la différence dans les états d'oxydation entre les oxydes contenant moins et plus de 50 % Am/(Am+U). Nous observons une très grande différence entre les deux jeux de paramètres sur la température de fusion estimée pour les compositions riches en Am, notre paramétrisation donnant des températures de fusion beaucoup plus basses, ce qui était l'objectif de la réoptimisation. Pour AmO_2, la nouvelle valeur est de $(2792 \pm 5,7)$ K, contre $(3346 \pm 5,7)$ K avec le potentiel CRG original de 2014. Nous pouvons également constater que la température de fusion des compositions riches en Am obtenues par nos paramètres ne varie que légèrement avec la teneur en Am, avec possiblement un maximum local atteint pour les compositions contenant environ 70 % Am pour tous les rapports O/M étudiés.

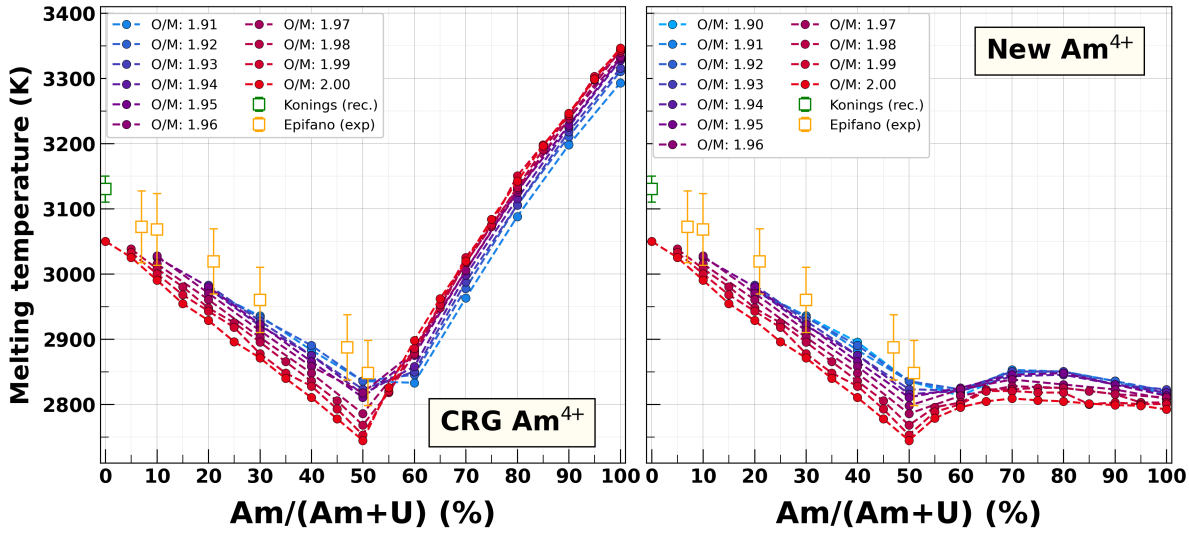


FIGURE V.9 – *Estimation de la température de fusion des oxydes $U_{1-y}Am_yO_{2-x}$ calculée avec les termes Am^{4+} originaux de 2014 (gauche) et les termes réoptimisés dans cette thèse (droite), comparée aux données disponibles [167, 201]*

Une observation importante est que la température de fusion est proche de l'interpolation linéaire entre celles de UO_2 et $U_{0.5}Am_{0.5}O_2$ pour les teneurs en Am inférieures à 50 % et entre celles de $U_{0.5}Am_{0.5}O_2$ et AmO_2 pour les teneurs plus élevées. La détermination expérimentale de quelques températures de fusion des oxydes $(U,Am)O_2$ avec

des teneurs élevées en Am pourrait ainsi permettre d'obtenir une meilleure estimation de la température de fusion d'un hypothétique composé AmO_2 stœchiométrique et de confimer les résultats du potentiel interatomique pour les teneurs en américium supérieures à 50 %.

Une autre différence importante entre les deux paramétrisations est l'effet du rapport O/M sur la température de fusion. En utilisant les paramètres Am^{4+} originaux de 2014, la déviation à un rapport O/M = 2,00 a des effets opposés sur la température de fusion pour les teneurs en Am faibles et élevées, augmentant la T_m pour Am/(Am+U) $\leq$ 50 % et la diminuant pour les compositions riches en Am. Le potentiel incluant les termes réoptimisés obtient quant à lui qu'une diminution du rapport O/M augmente la température de fusion pour toutes les teneurs en Am. Ce comportement est lié à l'évolution de la température de transition de Bredig (voir section 2.). Cet effet du rapport O/M est en accord avec les résultats de la modélisation CALPHAD utilisant la base de données TAF-ID prédisant que la fusion congruente se situe dans la région hypostœchiométrique pour toutes les teneurs en Am dans les oxydes mixtes uranium-américium [206]. Ceci est également similaire à la transition de phase solide/liquide dans le MOX calculée par méthode CALPHAD par P. Fouquet Métivier et al. [271]. Les auteurs ont proposé un mécanisme stabilisateur dû à une augmentation de l'entropie diminuant l'enthalpie libre du système et augmentant donc la T_m pour les domaines hypostœchiométriques pour toutes les teneurs en plutonium. Ils montrent que cette augmentation de l'entropie est due à la présence du plutonium dans un état d'oxydation mixte Pu^{4+}/Pu^{3+} pour compenser les lacunes en oxygène dans les compositions sous-stœchiométriques. Étant donné la similitude des états d'oxydation du plutonium et de l'américium dans les oxydes d'actinides, cette explication pourrait également être valable pour le système U-Am-O.

4. Propriétés élastiques

Il n'y a pas de mesure ou de calcul par méthodes de structure électronique des propriétés élastiques des oxydes mixtes uranium-américium, il s'agit donc de premières estimations. La Figure V.10 représente des isothermes de C_{11}, C_{12}, C_{44} et du ratio de Zener pour les composés $(U,Am)O_2$. À basse température, les propriétés élastiques montrent trois types d'évolution avec la teneur en Am : une forme en "V" (ou en "U"), une forme en "W" ou une forme en "Δ". Cela est cohérent avec le fait que les concentrations cationiques dans ces oxydes dépendent linéairement de la teneur en américium pour les deux sections UO_2 à $U_{0.5}Am_{0.5}O_2$ et $U_{0.5}Am_{0.5}O_2$ à AmO_2.

L'évolution avec la température de C_{11}, C_{12}, C_{44} et du ratio de Zener pour les composés stœchiométriques $(U,Am)O_2$ est illustrée à la Figure V.11. Les constantes élastiques ont tendance à diminuer avec la température, indiquant un ramollissement des matériaux. C_{12} présente une évolution non monotone avec la température : sa

valeur augmente entre 2300 K et 2800 K pour UO_2 et AmO_2 ainsi que pour les teneurs en Am faibles et élevées, en accord avec les mesures de Hutchings sur UO_2 [234], alors qu'elle diminue régulièrement pour $U_{0.5}Am_{0.5}O_2$ de 300 K à 3000 K. Nous en déduisons donc que cette augmentation est une conséquence directe de la transition de Bredig.

Pour toutes les teneurs en Am, le ratio de Zener est faible à température ambiante, montrant une anisotropie significative des composés (U,Am)O_2. Il est plus élevé pour les teneurs moyennes en Am. Pour les teneurs en Am faibles et élevées, le ratio de Zener reste relativement constant jusqu'à environ 2000 K, c'est-à-dire jusqu'à l'apparition de la transition de Bredig, en raison de la diminution concomitante de C_{11}, C_{12} et C_{44}. Au-delà de 2000 K, la transition de Bredig affecte les constantes élastiques de différentes manières, entraînant une forte augmentation du ratio de Zener avec la température, ce qui indique une augmentation significative de l'isotropie du matériau. Les concentrations en Am moyennes, en particulier $U_{0.5}Am_{0.5}O_2$, présentent une évolution plutôt régulière des trois constantes élastiques indépendantes avec la température, mais avec des dépendances de température différentes, ce qui conduit à une augmentation plus progressive du ratio de Zener.

La variation des constantes élastiques et du ratio de Zener en fonction du rapport O/M est similaire pour toutes les teneurs en Am. La Figure V.12 montre la variation des constantes élastiques et du ratio de Zener des oxydes $U_{0.8}Am_{0.2}O_{2-x}$, $U_{0.5}Am_{0.5}O_{2-x}$ et $U_{0.2}Am_{0.8}O_{2-x}$ en fonction de la température pour tous les rapports O/M étudiés.

Les modifications induites par le rapport O/M sur le paramètre de maille provoquent une variation opposée de C_{11} : l'augmentation du paramètre de maille avec la diminution de la teneur en oxygène à basse température induit une diminution de C_{11} et le comportement inverse est observé à haute température. L'amplitude de l'augmentation de C_{12} à haute température peut être corrélée à l'intensité du pic de Bredig dans le coefficient général d'expansion thermique (voir Figure V.7). L'effet de la teneur en oxygène sur C_{44}, indicateur de la résistance à la contrainte de cisaillement, est généralement moins important mais non négligeable, en particulier pour $U_{0.5}Am_{0.5}O_{2-x}$. Enfin, le ratio de Zener augmente lorsque O/M diminue pour des températures inférieures à 2000 K, mais l'effet de l'hypostœchiométrie devient négligeable à des températures plus élevées pour lesquelles les matériaux stœchiométriques sont déjà largement isotropes.

On peut noter que l'évolution des propriétés élastiques avec le rapport O/M observé pour des teneurs en Am inférieures à 50 % est similaire à celui calculé par G. Porto et al. dans les oxydes (U,Pu)O_{2-x} en utilisant le potentiel CRG [30] en prenant en compte les mêmes états d'oxydation que dans notre étude portant sur les composés (U,Am)O_{2-x} pour le sous-réseau cationique : U^{4+}, U^{5+}, et Pu^{3+} et Pu^{4+} au lieu de Am^{3+} et Am^{4+}.

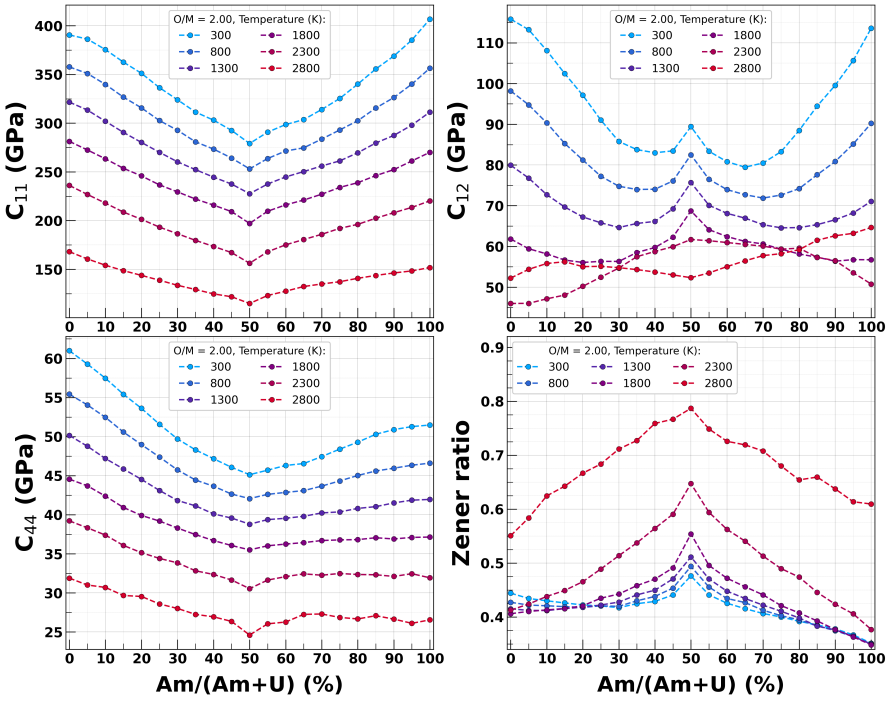


FIGURE V.10 – *Isothermes des constantes élastiques C_{11}, C_{12} et C_{44} et du ratio de Zener pour les oxydes (U,Am)O_2*

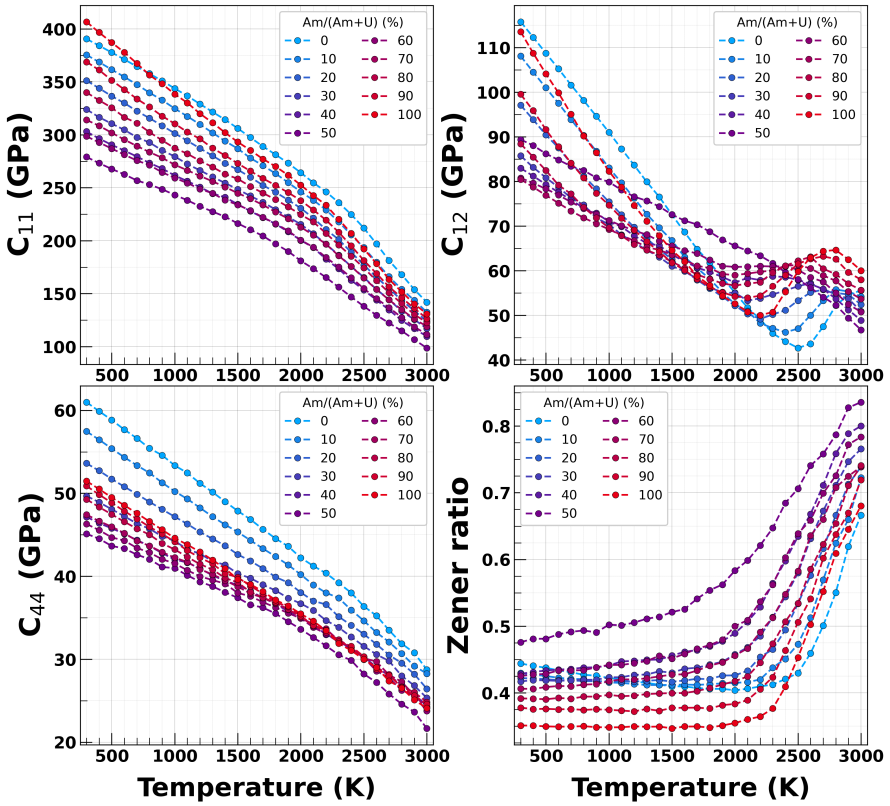


FIGURE V.11 – *Évolution avec la température des constantes élastiques C_{11}, C_{12} et C_{44} et du ratio de Zener pour les oxydes (U,Am)O_2*

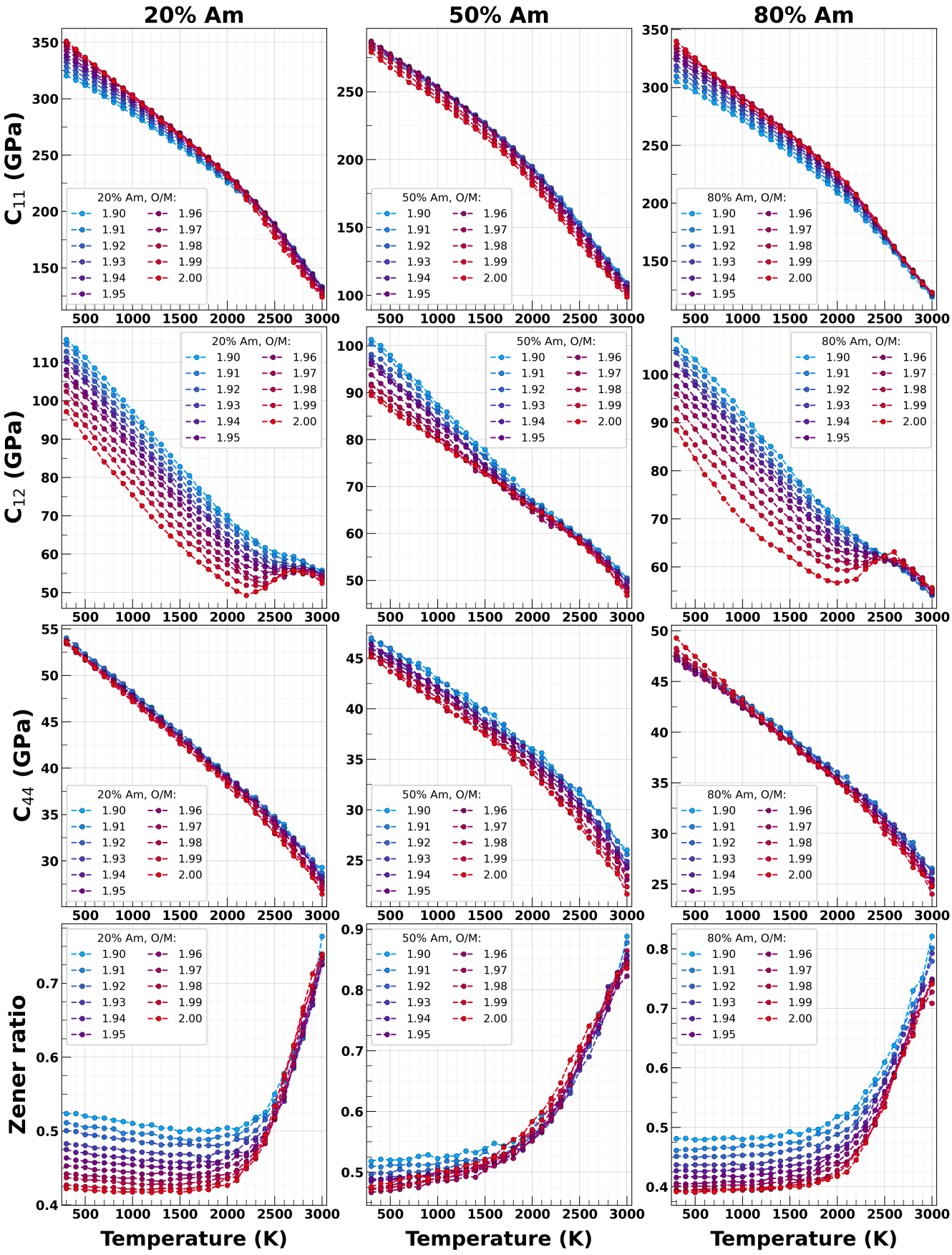


FIGURE V.12 – *Évolution avec la température des constantes élastiques C_{11}, C_{12} et C_{44} et du ratio de Zener pour les oxydes $U_{0.8}Am_{0.2}O_{2-x}$, $U_{0.5}Am_{0.5}O_{2-x}$ et $U_{0.2}Am_{0.8}O_{2-x}$*

5. Conclusion du chapitre V

Le potentiel interatomique paramétré dans cette thèse a été utilisé pour déterminer systématiquement le paramètre de maille, la densité, l'incrément d'enthalpie, le coefficient général d'expansion thermique, la capacité thermique molaire, la température de fusion et les propriétés élastiques des composés $U_{1-y}Am_yO_{2-x}$ avec $0 \leq y \leq 1$ et $0 \leq x \leq 0,1$ en fonction de la température.

Des différences significatives sont observées entre les teneurs en Am inférieures et supérieures à 50 %, et peuvent être corrélées aux changements dans les états d'oxydation cationiques présents dans ces composés. La prédiction par le potentiel d'une transition de Bredig pour la majorité des compositions étudiées, y compris AmO_2, ainsi que pour la plupart des compositions hypostœchiométriques, est particulièrement intéressante. L'impact de la composition sur les caractéristiques de cette transition : température et amplitude du pic observé dans la capacité calorifique a été déterminé. Cette transition est beaucoup moins marquée pour les oxydes avec des teneurs similaires en uranium et américium.

L'évolution des propriétés avec le rapport O/M présente également des différences importantes entre les teneurs en américium inférieures et supérieures à 50 %. Celles-ci sont dues à l'ordre de la réduction des espèces cationiques nécessaire pour compenser les lacunes d'oxygènes : $U^{5+} \rightarrow U^{4+}$ pour les oxydes $U_{1-y}Am_yO_{2-x}$ avec $y \leq 0,5$; $Am^{4+} \rightarrow Am^{3+}$ puis $U^{5+} \rightarrow U^{4+}$ pour les oxydes $U_{1-y}Am_yO_{2-x}$ avec $y > 0,5$. En outre, la réoptimisation des termes concernant Am^{4+} a permis de reproduire l'effet de la diminution du rapport O/M sur la température de fusion obtenu par modélisation CALPHAD utilisant la base de données TAF-ID. Enfin, les propriétés élastiques des composés $(U,Am)O_{2-x}$ ont été évaluées pour la première fois.

Chapitre VI

Étude systématique de la phase fluorine du système Pu-Am-O

Le système Pu-Am-O a été très peu étudié et les propriétés des composés (Pu,Am)O_{2-x} ont été peu caractérisées, y compris pour la phase fluorine. Leur connaissance est cependant d'une importance cruciale dans le contexte de l'étude du système U-Pu-Am-O nécessaire au multirecyclage du combustible nucléaire. Nous visons ainsi ici à compléménter les rares données disponibles sur ce système.

Nous appliquons dans ce chapitre le potentiel interatomique empirique CRG combinant les termes pour les états d'oxydation Am^{4+} et Am^{3+} optimisés sur des composés (U,Am)O_2 dans le chapitre III de cette thèse avec les paramètres pour les états d'oxydation Pu^{4+} [24] et Pu^{3+} [108] disponibles dans la littérature. Le jeu de paramètres final a été validé dans le chapitre IV sur le peu de données disponibles pour ce système et les propriétés structurales et énergétiques sont en bon accord avec à la fois les mesures et les calculs CALPHAD.

Nous calculons systématiquement les propriétés de la phase fluorine des oxydes $Pu_{1-y}Am_yO_{2-x}$ avec $0 \leq y \leq 1$ et $0 \leq x \leq 0,1$ et présentons les résultats de façon similaire au chapitre précédent, c'est-à-dire en séparant les propriétés calculées directement en fonction de la température lors des calculs HUM, leurs propriétés dérivées, les estimations des températures de fusion obtenues par la méthode MI et les propriétés élastiques.

1. Propriétés directes

1.1. Propriétés structurales

Le paramètre de maille calculé à température ambiante est présenté sur la Figure VI.1 pour les composés $Pu_{1-y}Am_yO_{2-x}$ avec $0 \leq y \leq 1$ et $0 \leq x \leq 0,1$ et comparé aux valeurs mesurées par Vauchy [279] sur les oxydes stœchiométriques. On observe, pour tous les rapports oxygène/métal étudiés, que le paramètre de maille décroît de façon monotone et convexe quand la teneur en Am augmente. Les valeurs

obtenues en potentiel empiriques sont en excellent accord avec les valeurs expérimentales, l'écart le plus important (correspondant à une teneur en américium de 50 %) étant de -0,0044 Å soit -0,08 %. De plus, comme pour le système U-Am-O, le paramètre de maille augmente lorsque le rapport O/M diminue. Cette augmentation est, contrairement au système U-Am-O, quantitativement similaire pour toutes les teneurs en américium pour un O/M donnée mais son amplitude diminue à mesure que la déviation par rapport à O/M = 2 augmente.

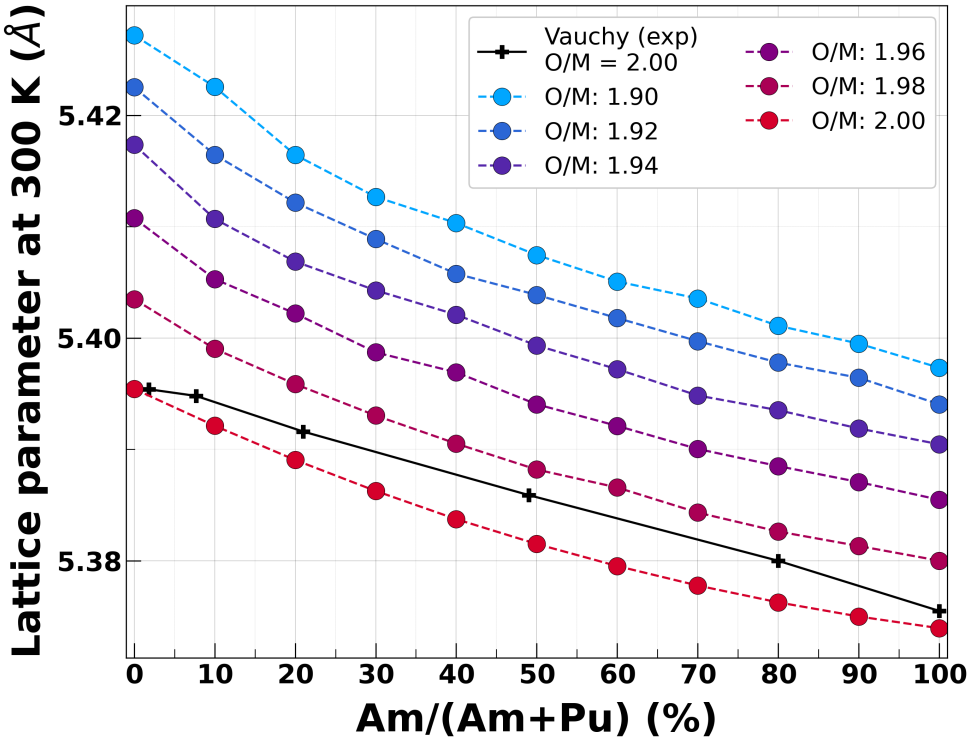


FIGURE VI.1 – *Paramètre de maille calculé à température ambiante pour les oxydes $Pu_{1-y}Am_yO_{2-x}$ comparé aux valeurs mesurées par Vauchy [279]*

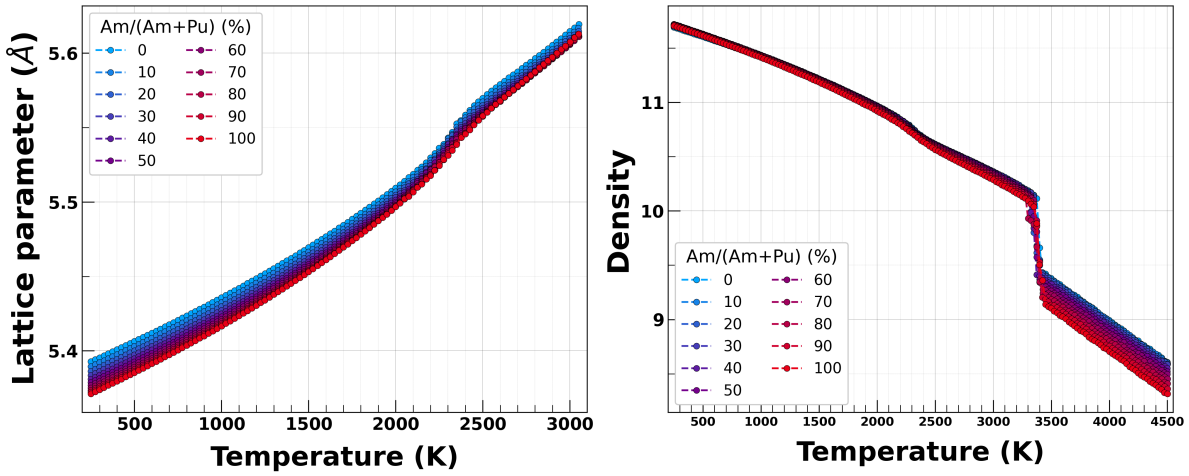


FIGURE VI.2 – *Évolution avec la température du paramètre de maille (gauche) et de la densité (droite) des oxydes (Pu,Am)O_2*

La Figure VI.2 présente quant à elle l'évolution avec la température du paramètre de maille et de la densité des oxydes stœchiométriques (Pu,Am)O_2. Comme pour les oxydes (U,Am)O_2, l'évolution avec la température du paramètre de maille est quasi-linéaire jusqu'à 2000 K. La faible différence à température ambiante entre les paramètres de maille des oxydes (Pu,Am)O_2 (maximum 0,02 Å entre PuO_2 et AmO_2, soit 0,3 %) tend à diminuer avec la température, indiquant que l'expansion thermique augmente avec la teneur en américium. On observe pour toutes les compositions une inflexion liée à la transition de Bredig dont la température ne semble pas, contrairement au système U-Am-O, dépendre de la teneur en américium. Celle-ci est étudiée plus en détail dans la section 2. relative aux propriétés dérivées.

Les faibles différences entre les paramètres de maille et entre les masses atomiques du plutonium et de l'américium induisent que les densités des oxydes mixtes (Pu,Am)O_2 à l'état solide sont extrêmement resserrées. La température de fusion, identifiable par la discontinuité dans l'évolution avec la température de la densité, semble - comme pour la transition de Bredig - virtuellement indépendante de la teneur en américium. Enfin, la densité des oxydes (Pu,Am)O_2 à l'état liquide, estimée pour la première fois, dépend de la teneur en américium, la densité diminuant avec l'augmentation de la teneur en Am pour une température donnée.

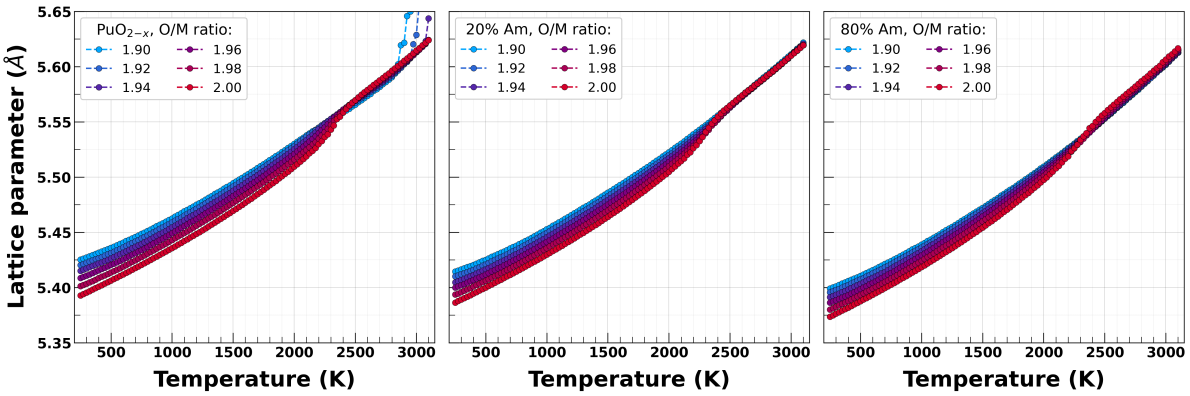


FIGURE VI.3 – *Évolution avec la température du paramètre de maille des oxydes PuO_{2-x} (gauche), $Pu_{0.8}Am_{0.2}O_{2-x}$ (milieu) et $Pu_{0.2}Am_{0.8}O_{2-x}$ (droite)*

L'effet du rapport O/M sur l'évolution avec la température du paramètre de maille est présenté pour les composés PuO_{2-x}, $Pu_{0.8}Am_{0.2}O_{2-x}$ et $Pu_{0.2}Am_{0.8}O_{2-x}$ sur la Figure VI.3. Celui-ci est similaire pour toutes les compositions : pour $T < 2300$ K, le paramètre de maille augmente lorsque le O/M diminue ; à plus haute température il n'est pas impacté par ce dernier. Cet effet du rapport O/M est similaire à celui observé en section 1.1. du chapitre V pour les composés $U_{0.2}Am_{0.8}O_{2-x}$ subissant le même changement d'état d'oxydation (+IV) $\rightarrow$ (+III) et est différent de celui observé pour les composés $U_{0.8}Am_{0.2}O_{2-x}$ et $U_{0.5}Am_{0.5}O_{2-x}$ pour lesquels le changement d'état d'oxydation compensant la réduction est (+V) $\rightarrow$ (+IV). Enfin, on peut observer que

les oxydes PuO_{2-x} fortement réduits fondent à des températures plus basses que les oxydes mixtes : à partir de 2800 K pour $PuO_{1.90}$, 3000 K pour $PuO_{1.92}$ et 3100 K pour $PuO_{1.94}$. Les estimations de la température de fusion sont présentées dans la section 3.

1.2. Propriétés énergétiques

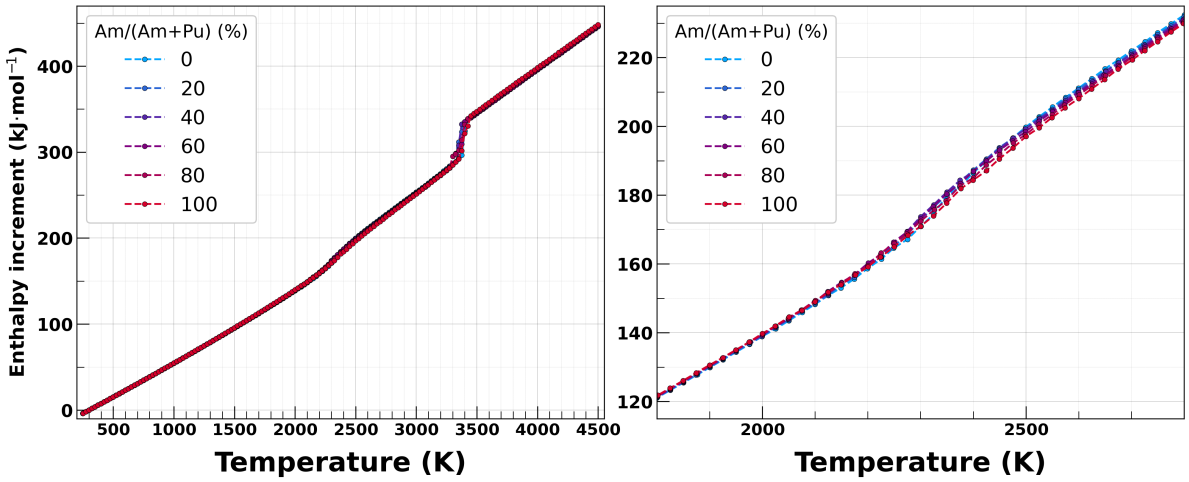


FIGURE VI.4 – *Évolution avec la température de l'incrément d'enthalpie des oxydes (Pu,Am)O_2 (gauche, élargissement à droite)*

La Figure VI.4 présente l'incrément d'enthalpie des composés (Pu,Am)O_2 en fonction de la température. Celui-ci est pratiquement indépendant de la teneur en américium pour toute la gamme de températures étudiées, y compris pour des températures supérieures à celle de la transition de Bredig et dans la phase liquide. L'élargissement sur la partie droite de la Figure VI.4 permet d'observer que la température de la transition de Bredig est également relativement peu dépendante de la teneur en américium, contrairement aux oxydes (U,Am)O_2 (voir section 1.2. du chapitre V).

Malgré la relative similarité des incréments d'enthalpie pour toutes les teneurs en américium, l'enthalpie de fusion ne peut, comme pour le système U-Am-O, qu'être estimée. Les valeurs sont toutefois légèrement plus resserrées, étant comprises entre 43 kJ·mol^{-1} et 51 kJ·mol^{-1}, sans tendance d'évolution claire avec la teneur en américium.

2. Propriétés dérivées

Les évolutions avec la température du coefficient général d'expansion thermique et de la capacité thermique molaire sont tracées sur la Figure VI.5 pour les oxydes stœchiométriques (Pu,Am)O_2. Comme pour les oxydes (U,Am)O_2, la variation de ces deux propriétés avec la température est extrêmement similaire : d'abord une augmentation quasi-linéaire entre la température ambiante et environ 1900 K puis un pic, cette fois-ci présent pour toutes les teneurs en américium. À nouveau, l'influence à

basse et haute température de la concentration en Am est significative sur le coefficient général d'expansion thermique, celui-ci augmentant avec la teneur en américium, mais négligeable sur le c_p.

Bien que la valeur maximale du coefficient général d'expansion thermique atteinte au sommet du pic associé à la transition de Bredig soit proche pour toutes les compositions, l'amplitude de celui-ci est plus prononcée pour les oxydes faiblement chargés en américium en raison de leur valeur plus faible de α lors de son amorce. Il est également notable que la température de survenue du pic ne présente pas de dépendance significative à la teneur en américium suggérant, étant donné la relation de proportionnalité observée empiriquement entre T_B et T_m, que les températures de fusion des oxydes (Pu,Am)O_2 sont similaires pour toutes les compositions.

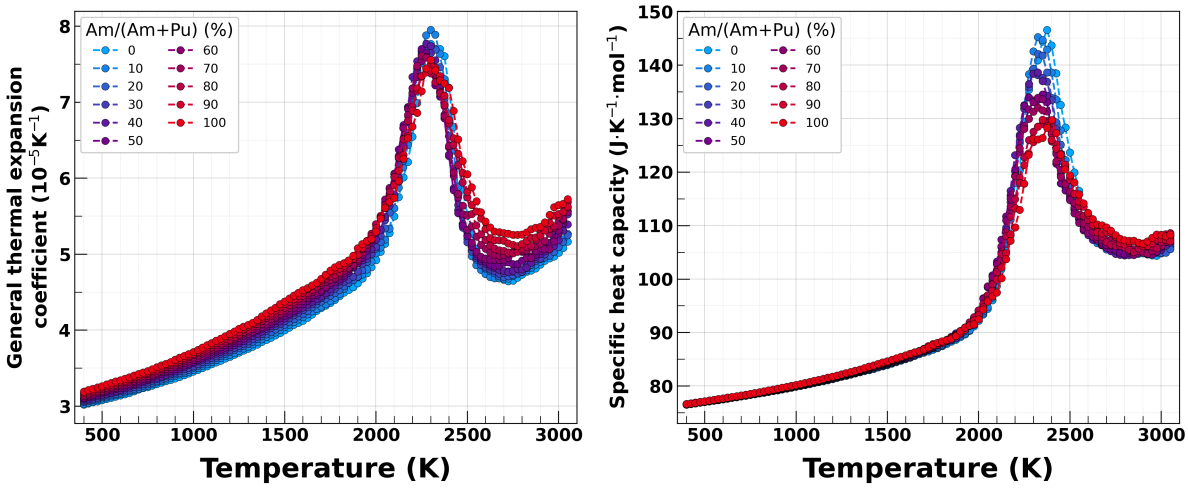


FIGURE VI.5 – *Évolution avec la température du coefficient général d'expansion thermique (gauche) et de la capacité thermique molaire (droite) des oxydes (Pu,Am)O_2*

L'effet du rapport O/M sur le coefficient général d'expansion thermique est présenté sur la Figure VI.6 pour les oxydes PuO_{2-x}, $Pu_{0.8}Am_{0.2}O_{2-x}$ et $Pu_{0.2}Am_{0.8}O_{2-x}$. L'évolution avec la température de la capacité thermique molaire est présentée dans la Figure V.8 pour les mêmes compositions.

La diminution du rapport O/M induit, pour les trois teneurs montrées et similairement aux oxydes U-Am-O, une diminution de α pour des températures inférieures à 1900 K, sans impacter le c_p sur cette gamme de température.

L'évolution du pic de Bredig lorsque le rapport O/M diminue est similaire pour α et c_p mais qualitativement différente entre les oxydes PuO_{2-x} et (Pu,Am)$O_{2\text{-x}}$: bien que l'amplitude du pic diminue pour les trois compositions cationiques présentées, la température du maximum augmente pour les oxydes $Pu_{0.8}Am_{0.2}O_{2-x}$ et $Pu_{0.2}Am_{0.8}O_{2-x}$ de manière similaire aux compositions (U,Am)$O_{2\text{-x}}$ étudiées, alors qu'elle diminue pour PuO_{2-x}, probablement en lien avec la température de fusion plus basse pour les oxydes contenant des ions Pu^{3+}.

De plus, les oxydes PuO_{2-x} présentent un pic dans le coefficient général d'expan-

sion thermique pour tous les rapport O/M étudiés, contrairement aux oxydes mixtes pour lesquels celui-ci s'aplatit en un plateau pour de les fortes sous-stœchiométries. Les pics dans la capacité thermique molaire s'aplatissent lorsque le rapport O/M diminue pour toutes les teneurs. L'augmentation brutale de α et c_p visible à 2700 K, 2800 K et 2900 K pour les oxydes respectivement $PuO_{1.90}$, $PuO_{1.92}$ et $PuO_{1.94}$ est due à la fusion de ces composés.

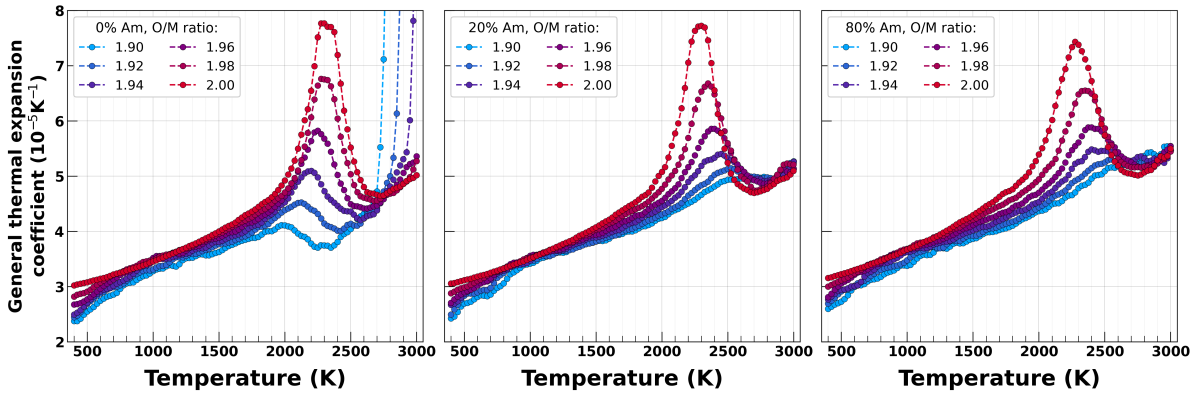


FIGURE VI.6 – *Évolution avec la température du coefficient général d'expansion thermique des oxydes PuO_{2-x} (gauche), $Pu_{0.8}Am_{0.2}O_{2-x}$ (milieu) et $Pu_{0.2}Am_{0.8}O_{2-x}$ (droite)*

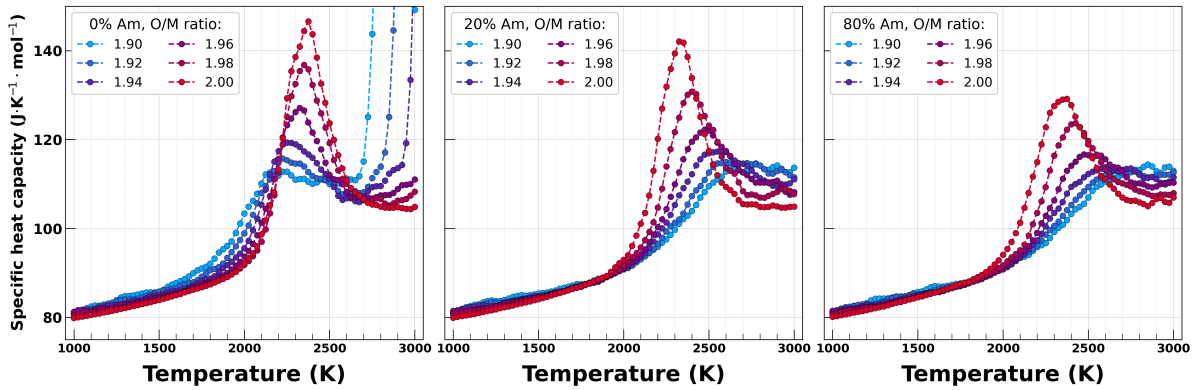


FIGURE VI.7 – *Évolution avec la température de la capacité thermique molaire des oxydes PuO_{2-x} (gauche), $Pu_{0.8}Am_{0.2}O_{2-x}$ (milieu) et $Pu_{0.2}Am_{0.8}O_{2-x}$ (droite)*

Sur la base de nos calculs et des résultats des calculs en potentiel interatomique effectués sur $(U,Pu)O_{2-x}$ [30] et $(U,Pu,Gd)O_{2-x}$ [330] en utilisant le même formalisme, les conclusions suivantes peuvent être tirées concernant l'évolution de la capacité thermique molaire en fonction de la composition :

- Comme observé pour les composés $U_{1-y}Am_yO_{2-x}$ avec $y \geq 0,5$, $Pu_{1-y}Am_yO_{2-x}$, $(U,Pu)O_{2-x}$ et $(U,Pu,Gd)O_{2-x}$, l'inclusion de lacunes d'oxygène associée à l'inclusion de cations à l'état d'oxydation (+III) entraîne une diminution significative de l'amplitude du pic de Bredig, tout en augmentant légèrement sa température.

Les calculs réalisés sur les oxydes PuO_{2-x} sont en accord avec la diminution significative de l'amplitude du pic mais montrent cependant une légère diminution de la température de celui-ci, probablement liée à la forte diminution de la température de fusion lorsque le O/M diminue pour ces composés.

- D'après les résultats obtenus pour les composés (U,Am)O_2 et (U,Pu,Gd)O_2, l'inclusion de cations à l'état d'oxydation (+III) associés à des cations à l'état d'oxydation (+V) tout en conservant un rapport O/M = 2 (sans lacunes d'oxygène) entraîne une diminution à la fois de l'amplitude et de la température du pic associé à la transition de Bredig.
- Les composés avec un sous-réseau cationique composé de cations (+V) et (+III) en proportions égales, tels que $U_{0.5}Am_{0.5}O_2$, ne semblent pas présenter de transition de Bredig.
- Enfin, comme on peut l'observer dans les composés $U_{1-y}Am_yO_{2-x}$ avec $y < 0,5$, l'inclusion de lacunes d'oxygène accommodées par la réduction d'un cation initialement à l'état d'oxydation (+V) vers l'état d'oxydation (+IV) entraîne un déplacement du pic de Bredig vers des températures plus élevées tout en laissant son amplitude inchangée.

Nous en déduisons qu'en utilisant le formalisme CRG :

- la présence de cations à l'état d'oxydation (+III) tend à réduire l'amplitude du pic de Bredig.
- La présence de cations à l'état d'oxydation (+III) et/ou à l'état d'oxydation (+V) tend à abaisser la température du pic de Bredig.
- Les lacunes d'oxygène ont tendance à augmenter la température du pic de Bredig.

Puisque que nous ne pouvons pas effectuer de simulations séparant l'effet des lacunes d'oxygène de celui des changements d'états d'oxydation dû à la nécessité d'imposer la neutralité électrique des supercellules dans nos simulations, certains de ces effets pourraient être couplés et/ou s'annuler mutuellement.

3. Estimation de la température de fusion

Les températures de fusion estimées pour les oxydes (Pu,Am)O_{2-x} par la méthode de la *Moving Interface* sont représentées sur la Figure VI.8 et comparées aux données expérimentales disponibles pour PuO_2 [267, 300] et $Pu_{0.49}Am_{0.51}O_{2-x}$ avec des valeurs de rapport O/M estimées à 1,824, 1,813 et 1,806 [270]. En raison de la faible différence entre les températures de fusion de PuO_2 et AmO_2 obtenues avec le potentiel interato-

mique utilisé, la température de fusion calculée pour les oxydes stœchiométriques est relativement indépendante de la teneur en américium, bien qu'elle soit légèrement plus faible pour les oxydes mixtes contenant entre 30% et 90 % Am/(Am+Pu). L'écart entre les simulations pour les oxydes $Pu_{0.5}Am_{0.5}O_{2-x}$ et les mesures réalisées sur les oxydes $Pu_{0.49}Am_{0.51}O_{2-x}$ est difficile à interpréter, les échantillons expérimentaux étant largement plus sous-stœchiométriques que les composés simulés et le domaine sous-stœchiométrique étant stabilisé dans les oxydes $(U,Pu)O_{2-x}$ [271] et $(U,Am)O_{2-x}$ [206].

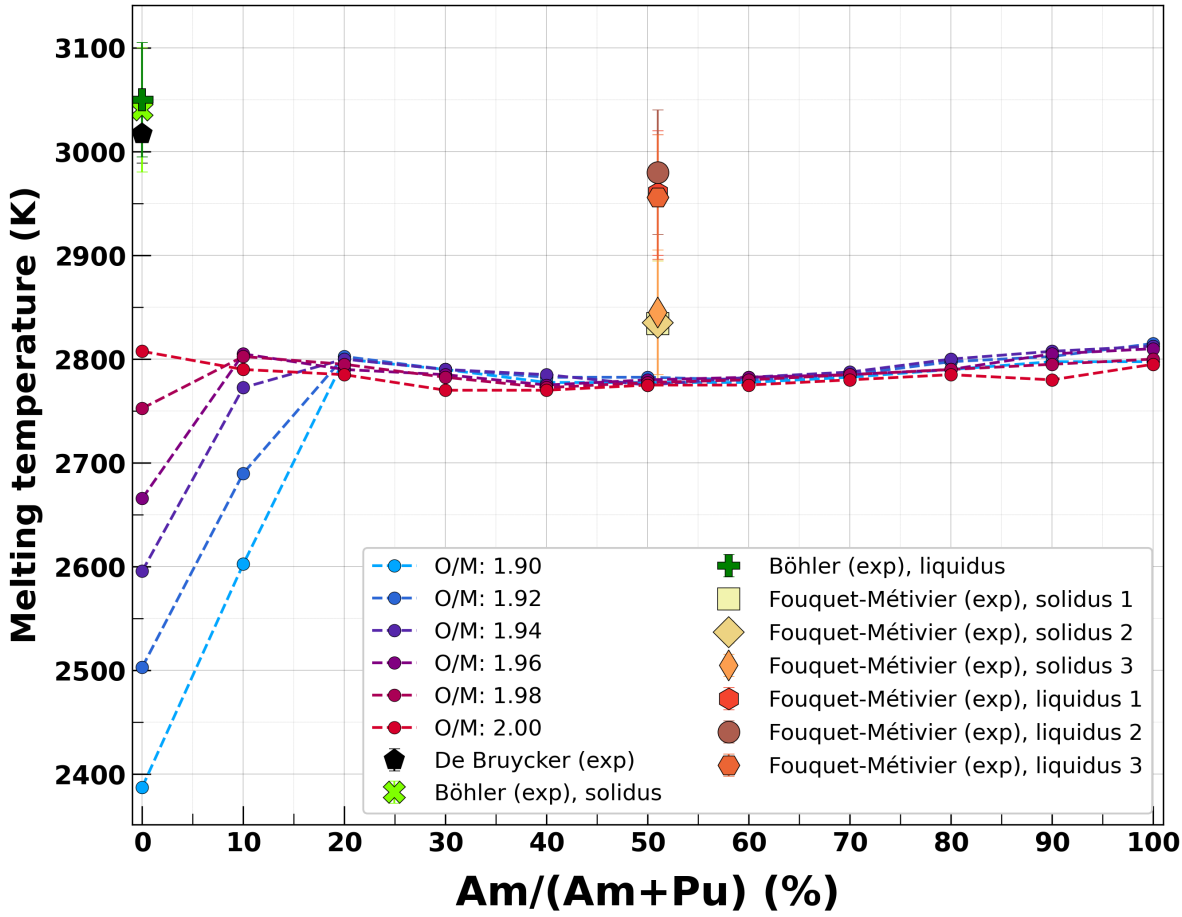


FIGURE VI.8 – *Estimation de la température de fusion des oxydes $Pu_{1-y}Am_yO_{2-x}$ comparée aux données disponibles [267, 270, 300]*

Pour les teneurs en américium supérieures ou égales à 20 %, l'effet de la déviation du rapport O/M est largement moins important que dans le système U-Am-O. Il est en effet seulement d'une dizaine de Kelvin au maximum ici contre jusqu'à 100 K dans les oxydes $(U,Am)O_{2-x}$ étudiés.

Pour les teneurs en américium inférieures ou égales à 10 % cependant, la température de fusion chute brutalement avec la déviation de O/M = 2. Ceci correspond aux

compositions comportant des ions Pu^{3+} dont les paramètres n'ont été optimisés que sur l'expansion thermique des oxydes $U_{0.70}Pu_{0.30}O_{1.99}$, $U_{0.70}Pu_{0.30}O_{1.98}$ et $U_{0.70}Pu_{0.30}O_{1.97}$ [108], indiquant que ces termes ne sont probablement pas adaptés pour la détermination de la température de fusion des composés $Pu_{1-y}Am_yO_{2-x}$. La variation de la température de fusion avec le O/M calculée par la méthode CALPHAD [271] est en effet assez faible dans les oxydes PuO_{2-x} et est par ailleurs qualitativement différente à celle observée ici, les oxydes légèrement sous-stœchiométriques étant stabilisés et la fusion congruente se produisant pour un rapport O/M = 1,95.

4. Propriétés élastiques

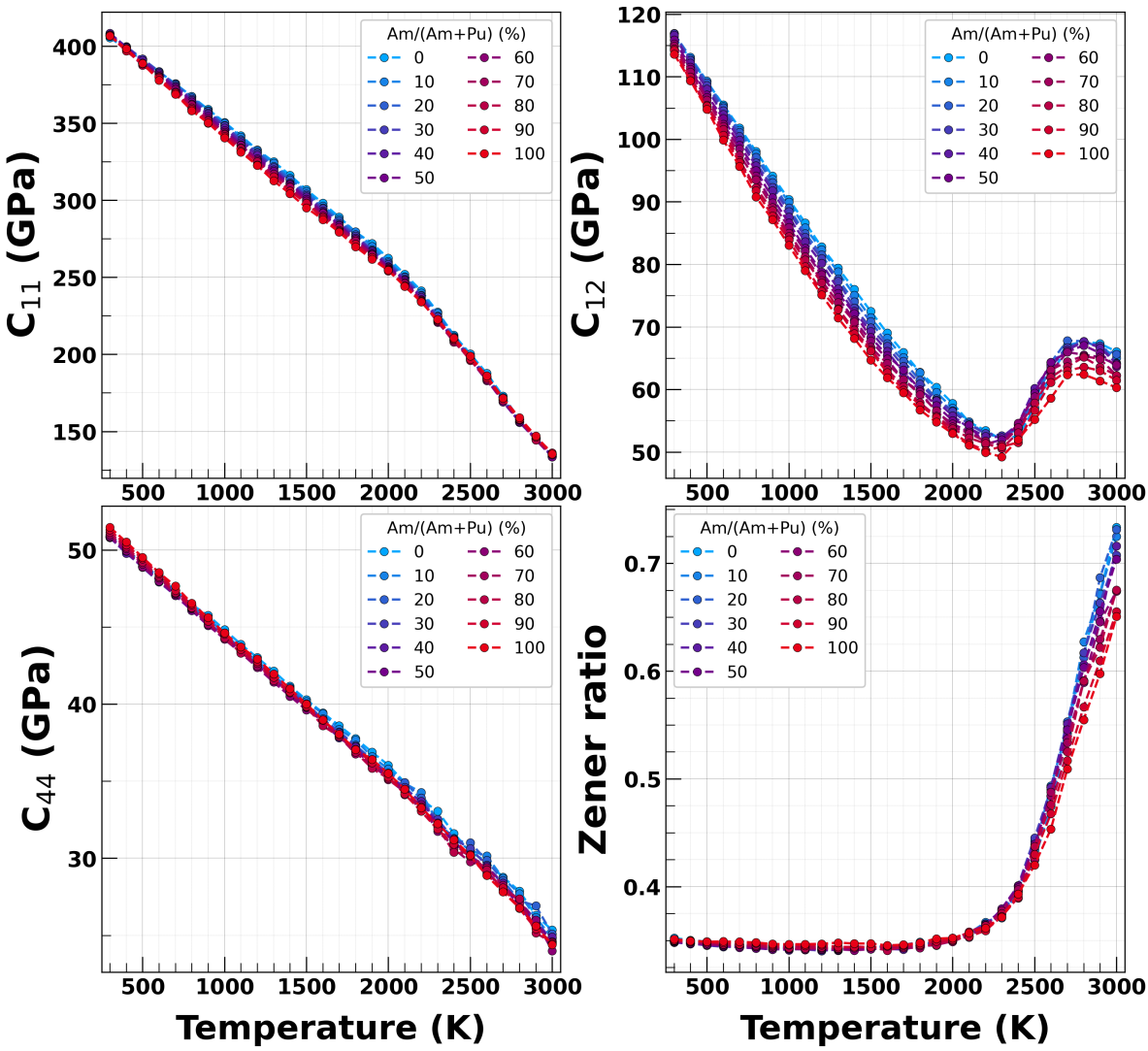


FIGURE VI.9 – *Évolution avec la température des constantes élastiques C_{11}, C_{12} et C_{44} et du ratio de Zener pour les oxydes (Pu,Am)O_2*

L'évolution avec la température des constantes élastiques C_{11}, C_{12}, C_{44} et du ratio de Zener pour les composés (Pu,Am)O_2 stœchiométriques est présentée sur la Figure VI.9. Similairement au système U-Am-O, les trois constantes élastiques diminuent de façon monotone avec la température, à l'exception de C_{12} entre 2300 K et 2700 K - cette fois-ci pour toutes les teneurs en américium, confirmant le lien entre cette augmentation et la transition de Bredig observée dans ces composés. On observe de plus une rupture de pente dans l'évolution de C_{11} au début de cet intervalle de températures, correspondant également au début de l'augmentation rapide du ratio de Zener, similaire à celle observée dans le système U-Am-O.

Ces quatre propriétés présentent des valeurs très resserrées pour toutes les teneurs en Am et varient pratiquement linéairement en fonction de celle-ci pour une température donnée, similairement à l'évolution quasi-linéaire avec la teneur en américium des propriétés étudiées dans les sections précédentes. C_{12} se démarque à nouveau des autres constantes élastiques par son étalement plus important en fonction de la teneur en Am, indiquant que celle-ci impacte principalement le couplage entre une déformation normale et la réponse perpendiculaire associée - plus importante pour les oxydes faiblement chargés en américium - avec des écarts atteignant environ 10 %.

L'effet du rapport O/M sur les propriétés élastiques est illustré sur la Figure VI.10 pour les composés PuO_{2-x}, $Pu_{0.8}Am_{0.2}O_{2-x}$ et $Pu_{0.2}Am_{0.8}O_{2-x}$. Les variations induites par un changement du rapport O/M sont quantitativement similaires pour les composés $Pu_{0.8}Am_{0.2}O_{2-x}$ et $Pu_{0.2}Am_{0.8}O_{2-x}$ et similaires à celles observées pour les composés $U_{0.2}Am_{0.8}O_{2-x}$, ce qui peut être lié au changement d'état d'oxydation $Am^{4+} \rightarrow Am^{3+}$ se produisant dans ces oxydes.

En plus de la diminution soudaine de la valeur des trois constantes élastiques pour $PuO_{1.90}$ à 3000 K due à la fusion de ce composé, les constantes C_{11} et C_{44} évoluent de manière qualitativement différentes dans dans les composés PuO_{2-x}, pour lesquels le changement d'état d'oxydation associé à une diminution du rapport O/M est $Pu^{4+} \rightarrow Pu^{3+}$. Contrairement aux oxydes $Pu_{0.8}Am_{0.2}O_{2-x}$ et $Pu_{0.2}Am_{0.8}O_{2-x}$, les valeurs de C_{11} ne convergent pas à haute température, marquant une différence dans l'effet des ions Pu^{3+} et Am^{3+}. Les valeurs de C_{44} sont plus étalées et diminuent significativement avec le rapport O/M pour les composés PuO_{2-x}, contrairement aux composés (Pu,Am)O_{2-x} pour lesquels elles augmentent légèrement. Ceci peut être associé à l'effet du rapport O/M sur la température de fusion observé dans la section précédente. En raison des évolutions différentes de constantes élastiques dans les composés comportant des ions Pu^{3+}, le ratio de Zener augmente quant à lui vers des valeurs proches de 1, indiquant que les composés PuO_{2-x} sont plus isotropes que les oxydes $Pu_{1-y}Am_yO_{2-x}$ à haute température.

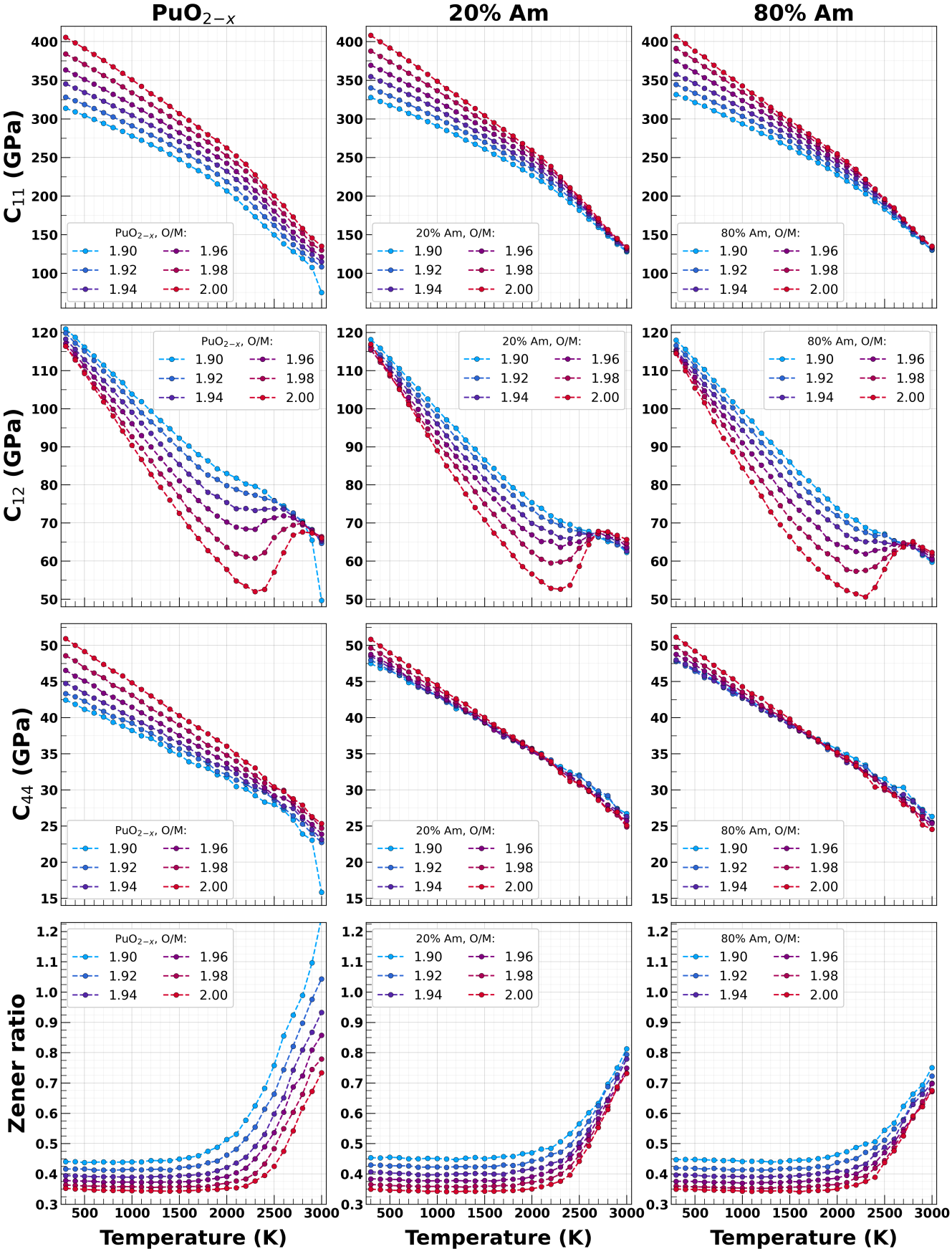


FIGURE VI.10 – *Évolution avec la température des constantes élastiques C_{11}, C_{12} et C_{44} et du ratio de Zener pour les oxydes PuO_{2-x}, $Pu_{0.8}Am_{0.2}O_{2-x}$ et $Pu_{0.2}Am_{0.8}O_{2-x}$*

5. Conclusion du chapitre VI

Dans ce chapitre, le potentiel interatomique a été utilisé pour déterminer systématiquement le paramètre de maille, la densité, l'incrément d'enthalpie, le coefficient général d'expansion thermique, la capacité thermique molaire, la température de fusion et les propriétés élastiques des composés $Pu_{1-y}Am_yO_{2-x}$ avec $0 \leq y \leq 1$ et $0 \leq x \leq 0,1$ en fonction de la température.

Le système Pu-Am-O ayant été relativement peu étudié, les résultats de nos simulations constituent une première évaluation des propriétés des oxydes mixtes plutonium-américium. La différence la plus remarquable avec le système U-Am-O étudié dans le chapitre précédent est l'évolution quasi-linéaire de la majorité des propriétés étudiées pour les oxydes stœchiométriques avec la teneur en américium, ce qui peut être expliqué par le nombre plus faible d'états d'oxydation dans les oxydes $(Pu,Am)O_2$ que dans les oxydes $(U,Am)O_2$.

L'évolution des propriétés avec la variation du rapport oxygène/métal est également différentes entre les composés $U_{1-y}Am_yO_{2-x}$ et $Pu_{1-y}Am_yO_{2-x}$ en raison de la différence dans la réduction des espèces cationiques. Pour les oxydes $Pu_{1-y}Am_yO_{2-x}$ avec $y \geq 0,2$ dans lesquels la réduction est accommodée par le changement d'état d'oxydation $Am^{4+} \rightarrow Am^{3+}$, des similarités sont observées avec les composés $U_{1-y}Am_yO_{2-x}$ avec $y > 0,5$ pour lesquels le changement d'état d'oxydation est identique. Les oxydes sous-stœchiométriques $(Pu,Am)O_{2-x}$ contenant 10 % d'américium ou moins montrent cependant des différences qualitatives dans l'évolution des propriétés avec le rapport O/M, en particulier à haute température. Ces compositions sont celles incluant des cations Pu^{3+} auxquels nous attribuons donc ces changements de comportement. Nous expliquons ces différences qualitatives par la base de données utilisée pour la paramétrisation des termes relatifs à Pu^{3+}, restreinte à l'expansion thermique des oxydes $U_{0.70}Pu_{0.30}O_{1.99}$, $U_{0.70}Pu_{0.30}O_{1.98}$ et $U_{0.70}Pu_{0.30}O_{1.97}$ et probablement limitante en particulier pour l'étude des propriétés énergétiques et/ou à très haute température.

Le potentiel utilisé ne reproduit pas bien la température de fusion des oxydes $(Pu,Am)O_{2-x}$, en particulier pour les faibles teneurs en Am. Celle-ci est due, pour les oxydes stœchiométriques, au décalage important entre les températures de fusion mesurée et calculée pour PuO_2 et est ainsi attribuable aux paramètres de la littérature relatifs à Pu^{4+} [24]. D'autre part, les températures de fusion calculées pour les compositions incorporant des ions Pu^{3+} dont les paramètres d'interaction sont tirés de la littérature [108] diminuent brutalement avec la concentration en cet état d'oxydation, contrairement aux calculs CALPHAD pour lesquels la température de fusion varie lentement avec le O/M et augmente jusqu'à O/M = 1,95, composition pour laquelle la transition de phase est congruente.

Les résultats obtenus tendent ainsi à suggérer qu'une réoptimisation de certains termes du potentiel interatomique est nécessaire. Les paramètres relatifs à l'état d'oxydation (+IV) du plutonium pourraient être réajustés en suivant la procédure utilisée dans le chapitre III de cette thèse afin de reproduire la température de fusion expérimentale tout en modifiant le moins possible les autres propriétés qui sont en bon accord avec les données disponibles. Les termes liés à l'état d'oxydation Pu^{3+} semblent quant à eux, pour les compositions fortement sous-stœchiométriques, causer des fluctuations importantes à haute température dans les propriétés dérivées qui pourraient s'avérer être non physiques, en plus de diminuer brutalement la température de fusion calculée. La mise au point d'une base de données extensive pour des composés cristallisant dans un groupe d'espace cubique et comportant des ions Pu^{3+} reste cependant le principal frein à la réoptimisation des termes du potentiel interatomique associés à cet état d'oxydation.

Chapitre VII

Étude systématique des phases cubiques du système Am-O

Bien que le système Am-O ait fait l'objet d'études relativement nombreuses depuis les années 1950, y compris de plusieurs études récentes, les connaissances sur les oxydes AmO_{2-x} restent lacunaires, notamment pour des températures supérieures à 1500 K. Nous présentons dans ce chapitre les résultats de l'étude systématique des propriétés de ces composés par une approche combinant des simulations en potentiel empirique et par calculs de structure électronique. Ces deux types de description des interactions interatomiques sont associés à la simulation de la dynamique moléculaire pour accéder aux propriétés en température en permettant d'étudier des phénomènes non observables avec l'utilisation du potentiel interatomique seul.

Dans une première partie regroupant les résultats obtenus en potentiel interatomique pour les oxydes AmO_{2-x} avec $0 \leq x \leq 0,5$, les propriétés sont présentées de manière similaires aux chapitres précédents, c'est-à-dire en séparant les propriétés calculées directement en fonction de la température lors des calculs HUM, leurs propriétés dérivées, les estimations des températures de fusion obtenues par la méthode MI et les propriétés élastiques. Dans une deuxième partie, les résultats des simulations de la dynamique moléculaire *ab initio* (DMAI) portant sur AmO_2 sont présentés en regroupant d'une part l'étude du paramètre de maille, d'autre part l'étude de l'incrément d'enthalpie et de la capacité thermique puis, dans un troisième temps, nous analysons un phénomène spécifique à la DMAI : la séparation d'une partie de l'oxygène du cristal lors de la montée en température.

1. Étude en potentiel interatomique

1.1. Propriétés directes

1.1.1. Propriétés structurales

L'évolution du paramètre de maille avec la température est présentée sur la Figure VII.1 en séparant les faibles et fortes sous-stœchiométries, respectivement $0 \leq x \leq 0,1$ et $0,1 \leq x \leq 0,5$. En raison de la transition considérée comme continue entre fluorine

et bixbyite, nous choisissons comme référence pour le paramètre de maille celui correspondant à la cellule conventionnelle de la bixbyite et à deux fois la cellule fluorine conventionnelle.

Pour les faibles sous-stœchiométries, on observe que le paramètre de maille évolue de façon linéaire jusqu'à 2000 K et que l'expansion thermique augmente avec le O/M jusqu'à 2000 K. L'inflexion dans l'évolution du paramètre de maille avec la température, associée à la transition de Bredig, ne semble être présente que pour des ratios O/M très proches de 2. Elle induit une inversion de l'effet du O/M sur les paramètres de maille aux alentours de 2350 K. À des températures supérieures à 2500 K, les paramètres de maille sont relativement proches, évoluent de façon linéaire avec la température et le O/M ne semble plus impacter l'expansion thermique de ces composés.

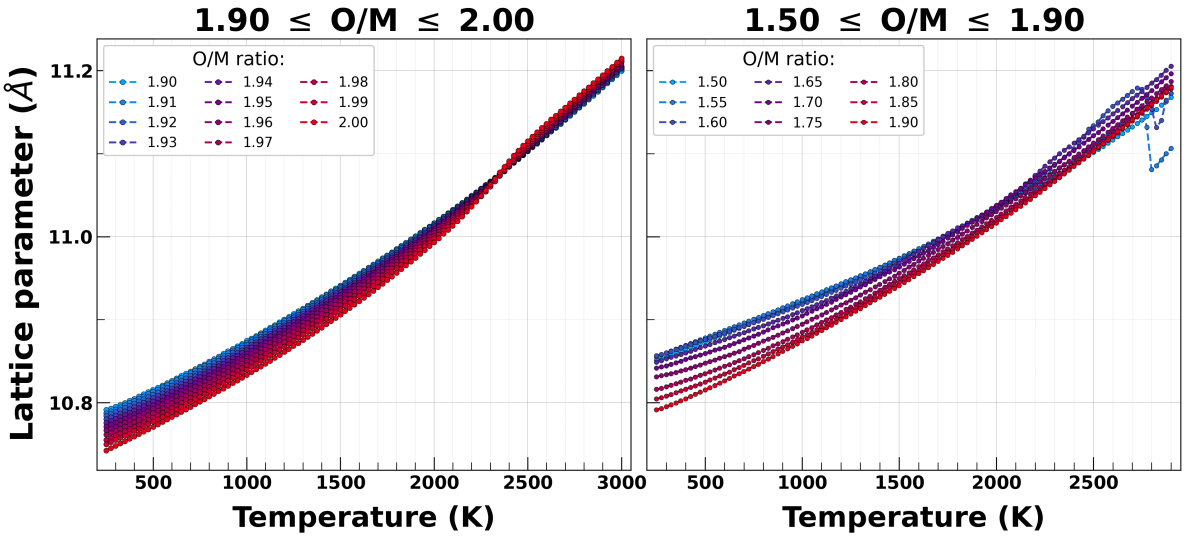


FIGURE VII.1 – *Évolution avec la température du paramètre de maille pour les oxydes AmO_{2-x} avec $0 \leq x \leq 0,1$ (gauche) et $0,1 \leq x \leq 0,5$ (droite)*

Pour les fortes sous-stœchiométries, l'évolution du paramètre de maille avec la température est convexe, en particulier pour les O/M moyens, et l'expansion thermique semble augmenter avec le O/M jusqu'à 1700 K. Au-delà, l'évolution du paramètre de maille avec la température est plus complexe : celui des composés $AmO_{1.55}$, $AmO_{1.60}$ et $AmO_{1.65}$ augmente plus fortement que pour tous les autres composés avant de diminuer brutalement pour $AmO_{1.55}$ et $AmO_{1.60}$. Cette diminution correspond à une transition de phase vers un groupe d'espace difficilement identifiable en raison de l'agitation thermique à haute température. Celui-ci est cependant partiellement identifié comme étant une structure type cubique centré par le logiciel OVITO [153], pouvant ainsi correspondre à la phase $AmO_{1.61+x}$ observée expérimentalement pour ces ratios O/M mais à plus basse température, entre 700 K et 1300 K. Dans la mesure où les termes Am^{3+} ont été optimisés uniquement sur des composés $(U,Am)O_2$, cette transition de phase est une indication forte que ces termes ont capté une partie de la physique intrinsèque à cet état d'oxydation, y compris dans d'autres composés.

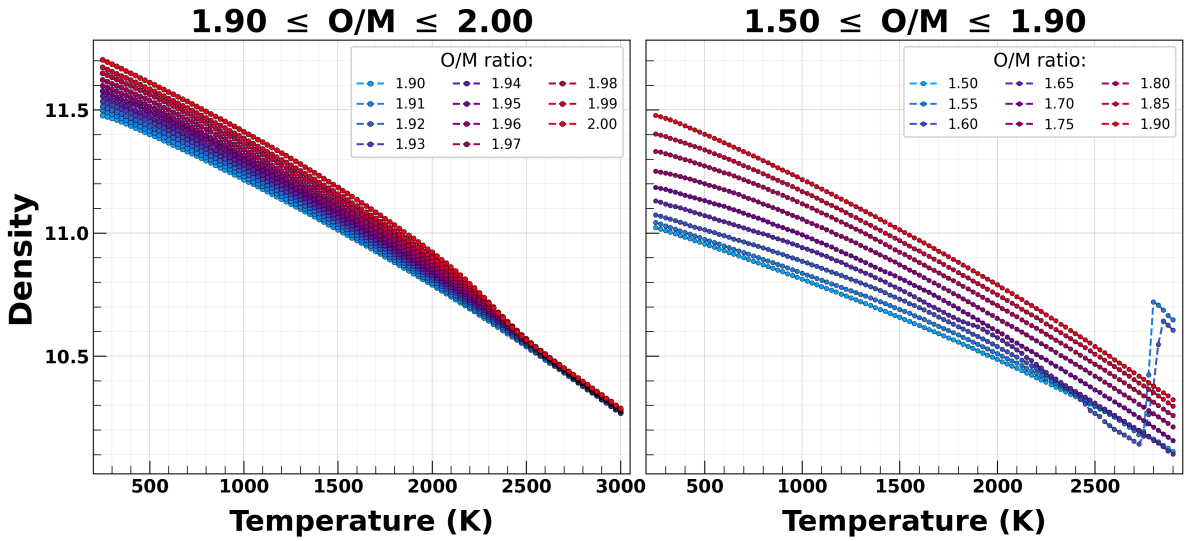


FIGURE VII.2 – *Évolution avec la température de la densité pour les oxydes AmO_{2-x} avec $0 \leq x \leq 0,1$ (gauche) et $0,1 \leq x \leq 0,5$ (droite)*

L'évolution de la densité avec la température est présentée sur la Figure VII.2, en séparant à nouveau les faibles et fortes sous-stœchiométries. Elle est logiquement opposée à l'évolution avec la température du paramètre de maille. La seule différence de tendance notable est la non inversion de la densité en fonction du O/M au-delà de la transition de Bredig pour les faibles sous-stœchiométries, la densité convergeant vers une valeur commune pour les oxydes AmO_{2-x} avec $0 \leq x \leq 0,1$ à partir d'environ 2500 K.

1.1.2. Propriétés énergétiques

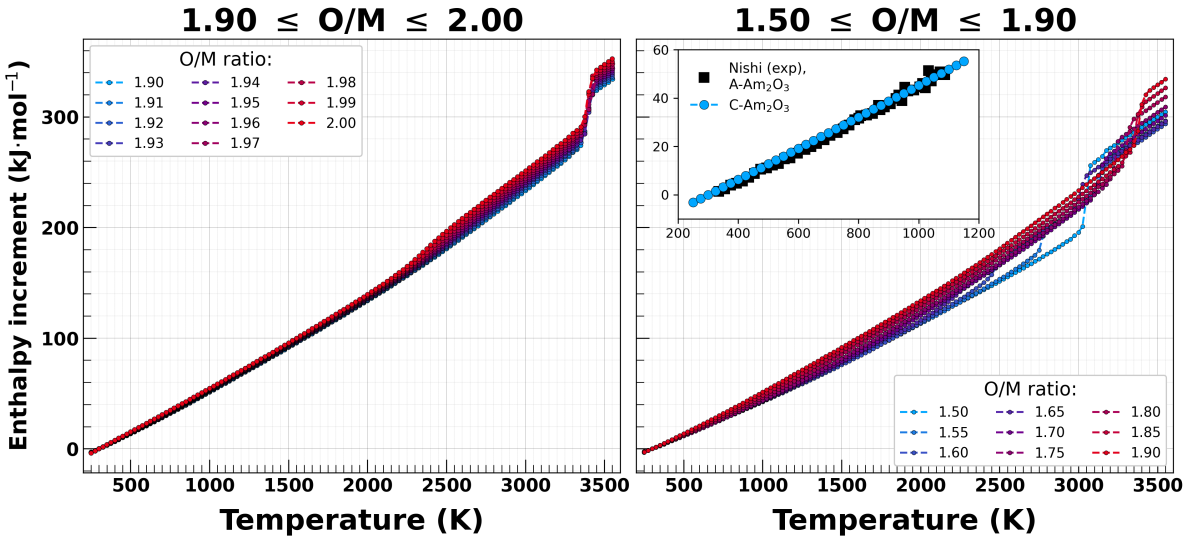


FIGURE VII.3 – *Évolution avec la température de l'incrément d'enthalpie pour les oxydes AmO_{2-x} avec $0 \leq x \leq 0,1$ (gauche) et $0,1 \leq x \leq 0,5$ (droite)*

La Figure VII.3 montre les incréments d'enthalpie calculés en fonction de la température en séparant les faibles et fortes sous-stœchiométries. Pour les faibles sous-stœchiométries, ceux-ci varient relativement peu avec le O/M jusqu'à 2000 K. Au-delà, l'inflexion associée à la transition de Bredig augmente l'écart entre les valeurs d'incrément d'enthalpie pour différents rapports O/M pour une température donnée, confirmant que cette transition diminue en intensité avec une diminution du O/M. Similairement à l'évolution avec la température du paramètre de maille, le rapport O/M ne semble plus impacter la pente au-delà de cette transition. On peut également observer que les températures de fusion semblent très resserrées pour ces composés.

Pour les fortes sous-stœchiométries, l'incrément d'enthalpie diminue significativement avec la diminution du rapport O/M, ce qui est cohérent avec les mesures de cette propriété par Nishi [177] pour AmO_2 et la phase hexagonale du sesquioxyde A-Am_2O_3. Nos valeurs sont par ailleurs en excellent accord avec les données expérimentales comme le montre l'agrandissement sur la partie droite de la Figure VII.3 pour le sesquioxyde. On peut également observer un saut dans l'incrément d'enthalpie à 2800 K pour $AmO_{1.55}$ - correspondant à la transition de phase mentionnée dans la section précédente - et à 2300 K pour $AmO_{1.60}$, étudié dans la section suivante. Enfin, la température de fusion semble clairement diminuer lorsque le rapport O/M diminue pour cette gamme de stœchiométries.

Les valeurs d'enthalpie de fusion restent difficiles à estimer pour ce système. On peut affirmer que celles-ci se situent dans une gamme similaire à celle citée dans les chapitres précédents, entre 38 $kJ{\cdot}mol^{-1}$ à 52 $kJ{\cdot}mol^{-1}$, pour tous les O/M, sans tendance particulière. La valeur pour le sesquioxyde C-Am_2O_3 est cependant plus élevée, de l'ordre de 56 $kJ{\cdot}mol^{-1}$.

1.2. Propriétés dérivées

L'évolution avec la température du coefficient général d'expansion thermique α et de la capacité thermique molaire c_p sont présentées respectivement sur les Figures VII.4 et VII.5. Les faibles et fortes sous-stœchiométries sont à nouveau séparées. Comme dans les chapitres précédents, nous étudions ces propriétés conjointement du fait de leur évolution similaire.

Qualitativement, les effets du O/M sur ces propriétés pour les faibles sous-stœchiométries sont similaires à ceux observés dans les chapitres précédents. Les valeurs de c_p sont quasi-inchangées jusqu'à 2000 K, c'est-à-dire jusqu'à l'amorce du pic associé à la transition de Bredig qui s'aplatit progressivement lorsque le rapport O/M diminue pour former un plateau pour des valeurs de O/M aux alentours de 1,93. La température du maximum du pic augmente quant à elle progressivement avec la diminution du O/M.

L'évolution du pic de Bredig avec le O/M est identique pour le coefficient général d'expansion thermique. Cependant, le O/M a également un impact sur cette propriété à plus basse température : la valeur de α diminue avec une baisse du rapport O/M. Cet effet est par ailleurs dépendant de la température et résulte en la convergence des paramètres de maille à partir de 2500 K observée dans la section 1.1.1.

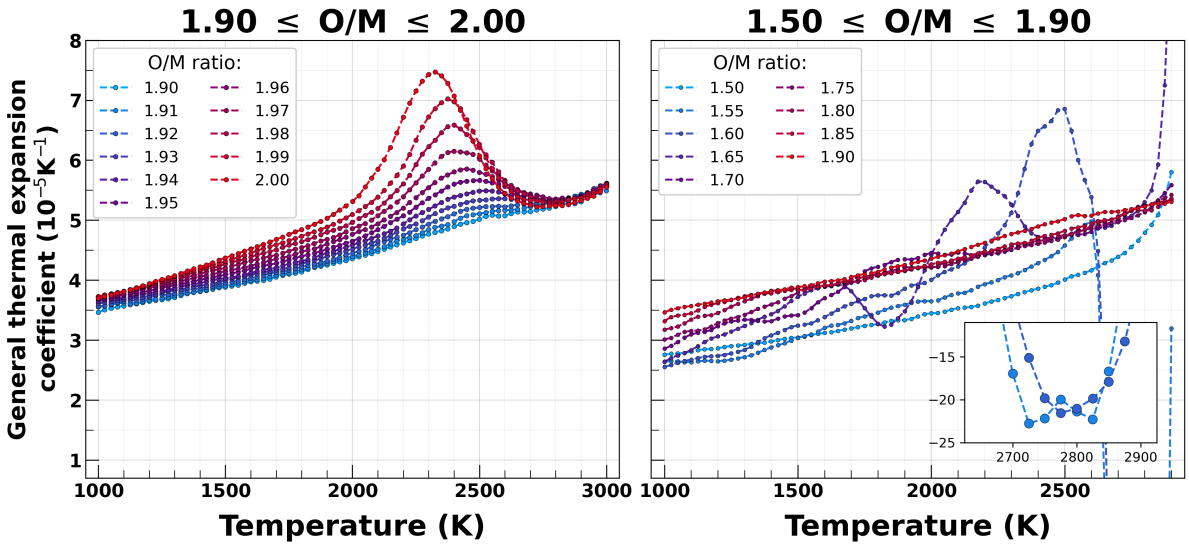


FIGURE VII.4 – *Évolution avec la température du coefficient général d'expansion thermique pour les oxydes AmO_{2-x} avec $0 \leq x \leq 0,1$ (gauche) et $0,1 \leq x \leq 0,5$ (droite)*

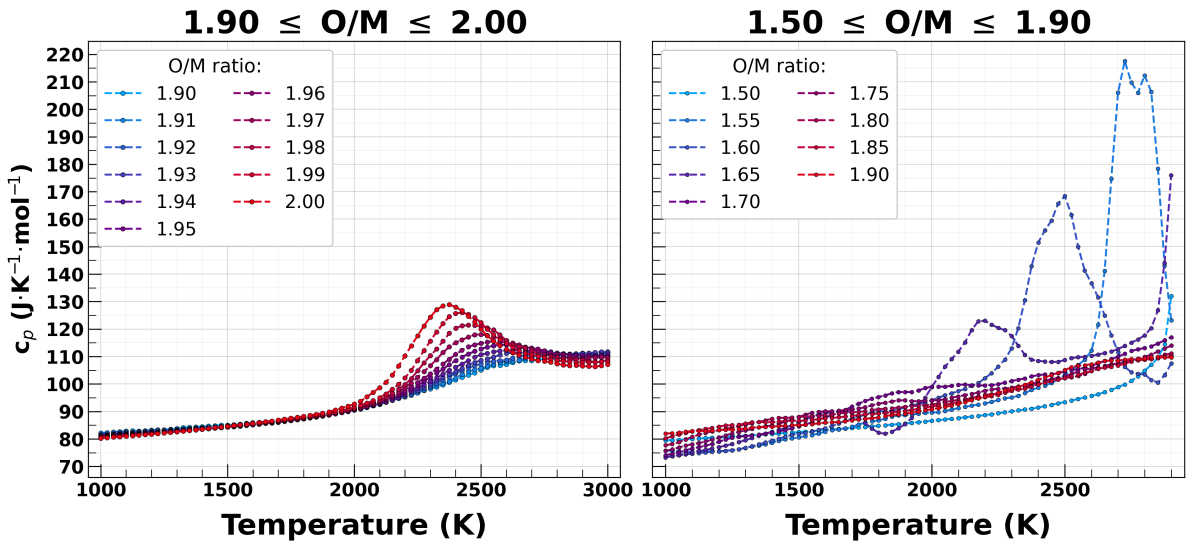


FIGURE VII.5 – *Évolution avec la température de la capacité thermique molaire pour les oxydes AmO_{2-x} avec $0 \leq x \leq 0,1$ (gauche) et $0,1 \leq x \leq 0,5$ (droite)*

Cet effet du rapport O/M sur le coefficient général d'expansion thermique est similaire pour les plus basses stœchiométries. L'effet du rapport O/M sur le c_p à basse température est quant à lui qualitativement différent entre les faibles et les fortes sous-stœchiométries : tandis qu'aucune différence significative n'est observable pour $0 \leq x \leq 0,1$, le c_p diminue quand le O/M baisse pour $0,1 \leq x \leq 0,5$ avec des différences atteignant 10 $J{\cdot}K^{-1}{\cdot}mol^{-1}$. Cependant, les importantes fluctuations ne permettent pas d'établir une relation claire entre O/M et c_p. Ces fluctuations sont dues à la façon de calculer les propriétés directes (paramètre de maille et incrément d'enthalpie) en les moyennant sur plusieurs configurations atomiques et initialisations des vitesses, puis amplifiées par le processus de dérivation.

Elles sont donc logiquement d'autant plus importantes que le nombre de configurations accessibles pour un O/M donné est grand. Le nombre N de configurations, contenant k lacunes, accessibles sur une cellule de 96 atomes avec 16 sites oxygènes favorisés pour l'apparition de celles-ci est, sans prendre en compte les symétries, défini par :

$$N = C_{16}^{k} = \frac{16!}{k!(16-k)!} \tag{VII.1}$$

Avec C_{16}^{k} le coefficient binomial associant les k lacunes aux 16 emplacements favorisés pour celles-ci dans le sous-réseau oxygène. Le maximum de configurations possibles est atteint pour $k = 8$, soit un rapport O/M de 1,75. La prise en compte des symétries diminue d'autant plus le nombre de configurations accessibles que celui-ci est faible.

Les pics observés dans les propriétés dérivées pour les fortes sous-stœchiométries pour ne sont pas liés à une transition de Bredig et sont de deux natures différentes. Le pic négatif pour $AmO_{1.55}$ et $AmO_{1.60}$ aux alentours de 2800 K dans l'évolution avec la température du coefficient général d'expansion thermique correspond à la transition vers la phase bcc entraînant la contraction de la supercellule observée dans les sections 1.1.1. et 1.1.2. Il est associé à un pic dans l'évolution avec la température du c_p pour $AmO_{1.55}$.

Les pics à 2500 K et 2200 K dans l'évolution avec la température de α et c_p pour respectivement $AmO_{1.60}$ et $AmO_{1.55}$ correspondent à une amorphisation partielle du cristal. Cette amorphisation est suivie de la recristallisation dans la phase bcc pour $AmO_{1.55}$ lors de la montée en température. Le composé $AmO_{1.60}$ reste quant à lui amorphe jusqu'à sa température de fusion. Cette composition est également celle pour lesquelles les fluctuations dans les valeurs des propriétés dérivées sont les plus importantes.

1.3. Estimation de la température de fusion

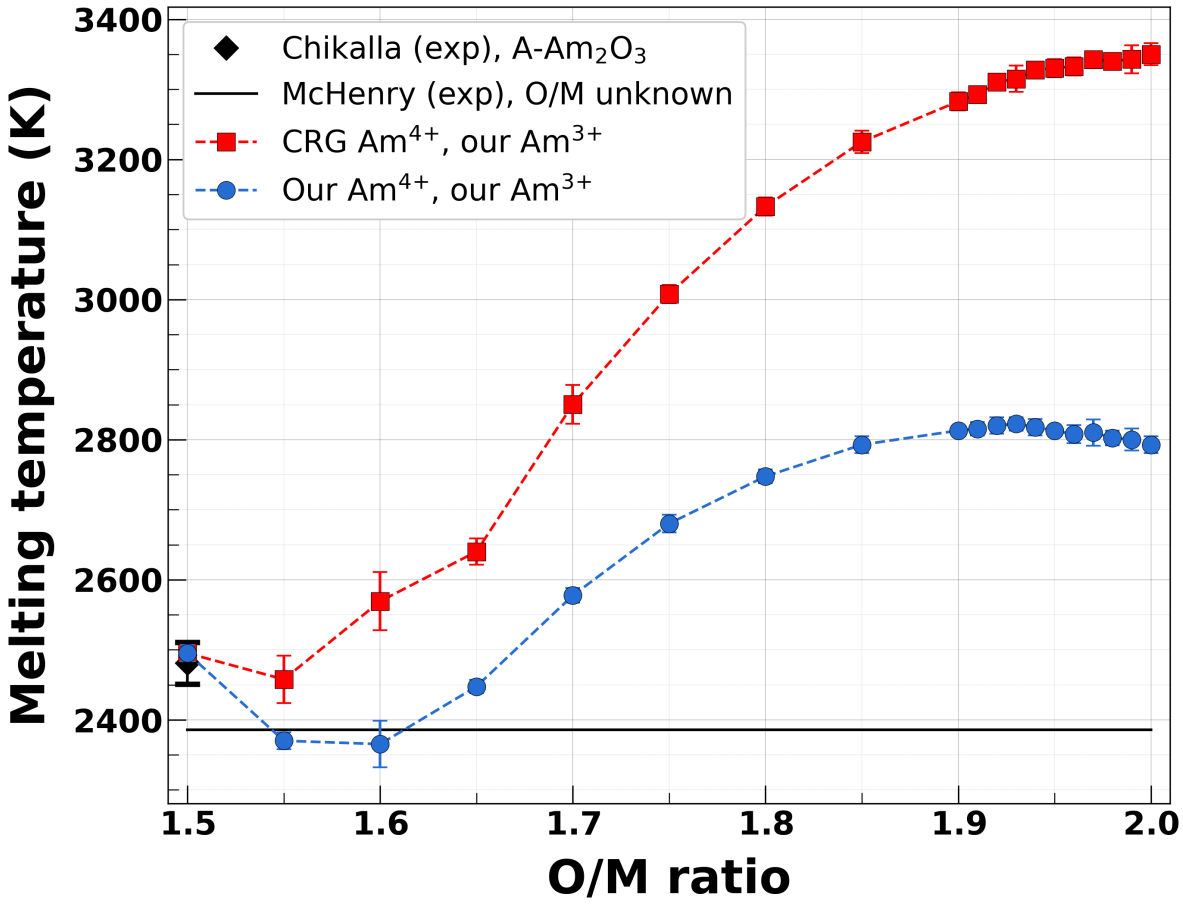


FIGURE VII.6 – *Évolution avec le rapport oxygène/métal de la température de fusion estimée pour les oxydes AmO_{2-x} avec $0 \leq x \leq 0,5$ avec les termes CRG 2014 originaux (carrés rouges) et réoptimisés (cercles bleus) pour Am^{4+}, comparée à la valeur mesurée pour A-Am_2O_3 par Chikalla [197] (carré noir) et celle donnée pour AmO_2 par McHenry [198] (ligne noire)*

La Figure VII.6 présente la température de fusion des oxydes AmO_{2-x} estimée par la méthode de la *Moving interface* en utilisant les termes CRG 2014 originaux pour Am^{4+} et notre réoptimisation, ainsi que la valeur expérimentale pour A-Am_2O_3 mesurée par Chikalla [197]. La droite horizontale correspond à la température expérimentale donnée pour AmO_2 par McHenry [198] pour laquelle le rapport O/M n'a été ni contrôlé pendant l'expérience, ni mesuré après celle-ci.

On observe des différences importantes entre les températures de fusion estimées avec les termes originaux de 2014 et notre réoptimisation pour les termes du potentiel interatomique concernant Am^{4+} sur toute la gamme de O/M étudiée. Comme attendu, les températures de fusion calculées sont plus basses en utilisant les termes réoptimisés, ce qui était l'objectif du réajustement. Les abaissements de la température de fusion les plus importants sont obtenus pour les ratios O/M proches de 2, celle-ci passant pour

le dioxyde de (3350 $\pm$ 7,9) K avec les termes originaux de 2014 à (2792 $\pm$ 5,7) K avec notre réoptimisation.

Des différences qualitatives sont observées entre les deux paramétrisations dans l'évolution avec le O/M de la température de fusion : pour des rapports oxygène/métal variant de 2 à 1,90, les termes originaux de 2014 conduisent à une diminution de la température de fusion de l'ordre de 75 K. Au contraire, les termes réoptimisés prédisent une légère augmentation de la température de fusion sur cette gamme de rapport oxygène/métal, passant par un maximum pour O/M = 1,93.

Pour des O/M compris entre 1,90 et 1,55, les deux paramétrisations s'accordent sur une diminution de la température de fusion quand O/M diminue, plus importante pour les termes Am^{4+} originaux de 2014. Seule la température de fusion de la composition $AmO_{1.55}$ est inférieure à celle du sesquioxyde C-Am_2O_3 avec les termes CRG originaux de 2014, alors que c'est le cas pour $AmO_{1.55}$, $AmO_{1.60}$ et $AmO_{1.65}$ en utilisant les termes réoptimisés. Ceci permet de retrouver la valeur expérimentale donnée par McHenry [198] à 2386 K pour AmO_2 pour des ratios O/M compris entre 1,54 et 1,61 avec notre réoptimisation. Les termes CRG originaux de 2014 ne permettent quant à eux pas d'obtenir la température de 2386 K.

La valeur obtenue pour C-Am_2O_3, commune aux deux jeux de données de par l'absence d'ion Am^{4+} pour cette composition, est en excellent accord avec la valeur expérimentale pour A-Am_2O_3 [197]. Bien que la phase solide cubique simulée soit métastable, le potentiel prédit la transition de phase à la bonne température. Cette composition n'incluant que des cations Am^{3+} dont les termes ont été optimisés uniquement sur des composés (U,Am)O_2, la reproduction de la température de fusion expérimentale est une nouvelle confirmation forte de la qualité des termes pour l'état d'oxydation Am^{3+} optimisés dans le chapitre III.

1.4. Propriétés élastiques

La Figure VII.7 représente des isothermes des constantes élastiques C_{11}, C_{12} et C_{44} et du ratio de Zener pour les oxydes AmO_{2-x}. L'évolution avec la température de ces propriétés est quant à elle présentée sur la Figure VII.8, en séparant les faibles et fortes sous-stœchiométries.

Comme pour les systèmes étudiés dans les chapitres précédents, les valeurs des constantes élastiques diminuent avec l'augmentation de la température, à l'exception de C_{12} pour des rapports O/M proches de 2 lors de la transition de Bredig. L'évolution avec le rapport O/M de C_{11} à température ambiante est opposée à la variation du paramètre de maille avec le O/M, présentée en section 2.1.2. du chapitre III. En température, cette tendance semble se confirmer, l'écart entre les valeurs se resserrant à mesure que les paramètres de maille se rapprochent. Pour de faibles déviations du

rapport O/M, C_{44} diminue à basse température et augmente légèrement à très haute température, similairement aux oxydes $U_{1-y}Am_yO_{2-x}$ avec $y > 0,5$ pour lequels le changement d'état d'oxydation est identique. Pour les plus fortes sous-stœchiométries cependant, C_{44} augmente à mesure que le rapport O/M diminue pour toutes la gamme de températures étudiée, ce qui est probablement lié à la transition considérée comme continue entre la fluorine et la bixbyite. Enfin, le ratio de Zener augmente fortement avec la diminution du rapport O/M en raison de la forte variation de C_{11} avec la stœchiométrie par rapport à celle de C_{12} et C_{44} sur la gamme de O/M étudiée. Les valeurs proches de 1,0, obtenues pour des O/M proches de 1,70, indiquent des compositions quasi-parfaitement isotropes. Le ratio de Zener varie relativement peu en température jusqu'à 2000 K, avant d'augmenter rapidement pour toutes les compositions à l'exception du sesquioxyde C-Am_2O_3.

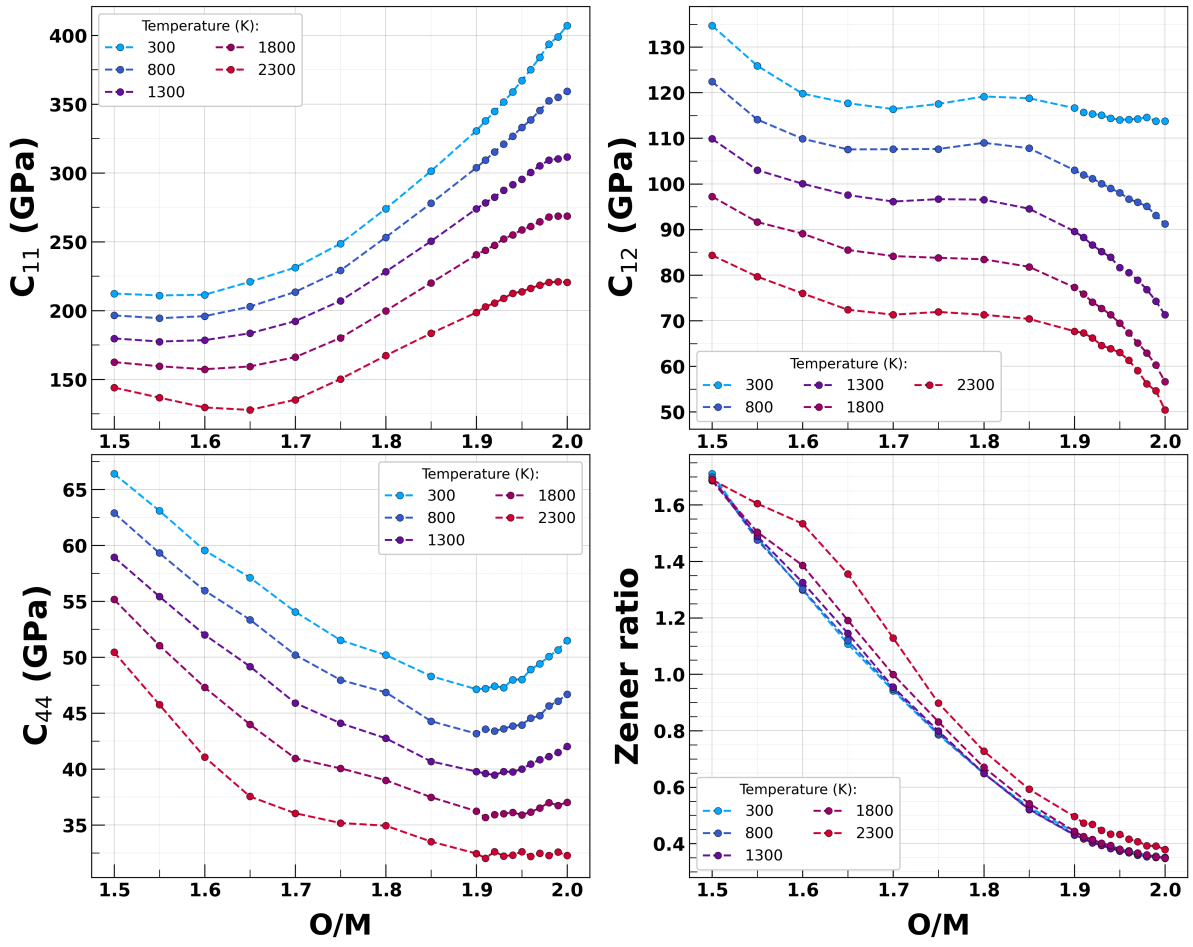


FIGURE VII.7 – *Isothermes des constantes élastiques C_{11}, C_{12} et C_{44} et du ratio de Zener pour les oxydes AmO_{2-x} avec $0 \leq x \leq 0,1$ (gauche) et $0,1 \leq x \leq 0,5$ (droite)*

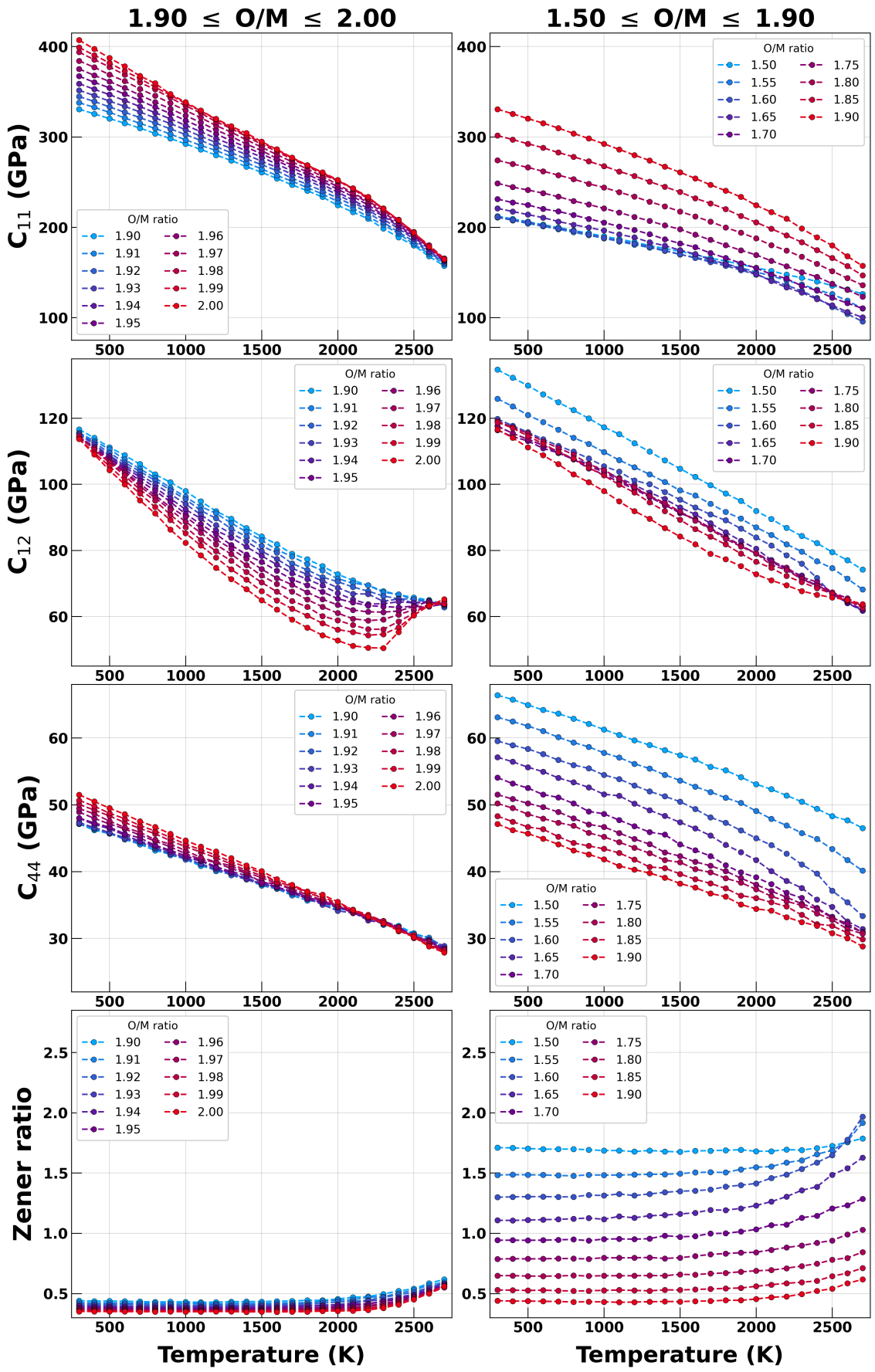


FIGURE VII.8 – *Évolution avec la température des constantes élastiques C_{11}, C_{12} et C_{44} et du ratio de Zener pour les oxydes AmO_{2-x} avec $0 \leq x \leq 0,1$ (gauche) et $0,1 \leq x \leq 0,5$ (droite)*

2. Calculs de structure électronique en température (DMAI)

Les simulations classiques de la dynamique moléculaire sont complémentées par des calculs de structure électroniques en température afin d'étudier des phénomènes non reproductibles avec l'utilisation d'un potentiel interatomique empirique. Dans cette partie, nos DMAI sont comparées à celles réalisées précédemment au laboratoire par Talla-Noutack [27] ainsi qu'aux données expérimentales disponibles.

Les différences dans les paramètres de calcul entre nos simulations et celles de Talla-Noutack sont principalement la fonctionnelle d'échange-corrélation incluant dans notre cas les interactions de van der Waals, ainsi que la grille de points k d'une taille $2 \times 2 \times 2$ dans nos simulations contre un unique point situé au point Gamma dans les calculs précédents. La prise en compte des interactions de van der Waals tend, pour les oxydes d'actinides [25, 43, 44], à légèrement augmenter la surestimation du paramètre de maille mais à largement améliorer la description des propriétés énergétiques en contrepartie.

2.1. Propriétés structurales

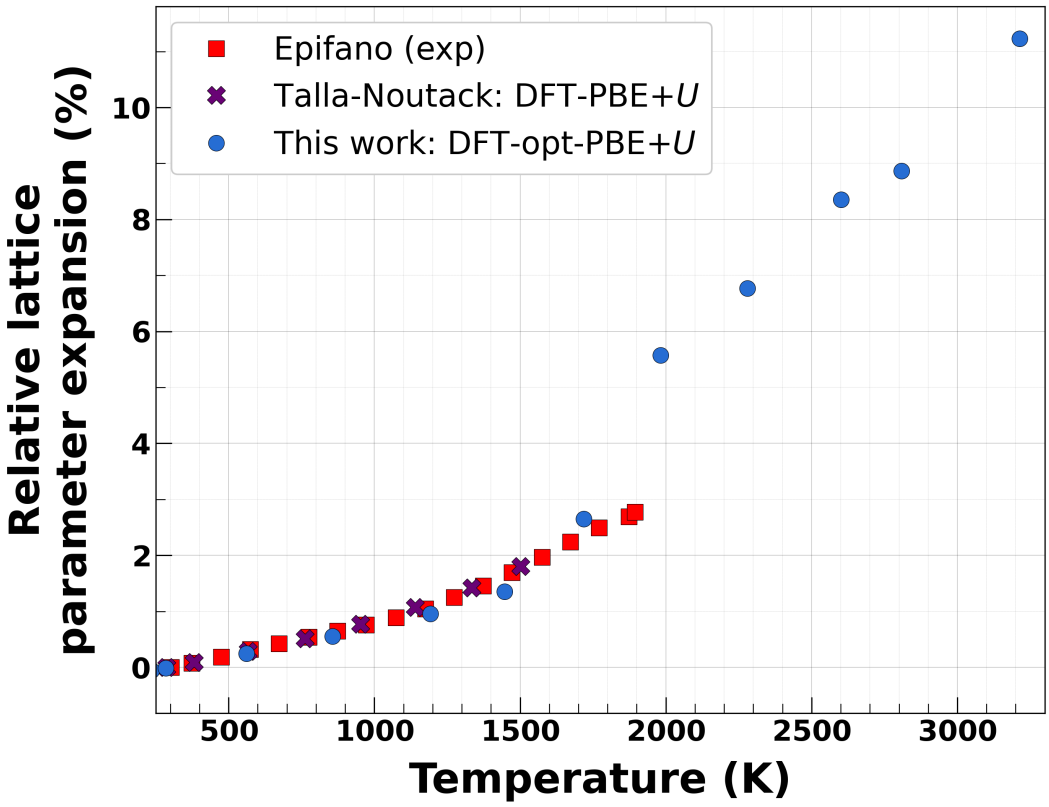


FIGURE VII.9 – *Expansion relative du paramètre de maille calculée par DMAI dans ce travail (cercles bleus) et par Talla-Noutack [27] (croix violettes), comparées à la valeur expérimentale mesurée par Epifano [160] (carrés rouges)*

Les calculs de structure électronique utilisant la GGA-PBE, y compris ceux incluant les interactions de van der Waals, surestiment systématiquement le paramètre de maille des oxydes d'actinides de l'ordre de 1,5 % à 2 %. La Figure VII.9 présente donc l'évolution avec la température de l'expansion relative du paramètre de maille du dioxyde d'américium par rapport à sa valeur à la température ambiante. Nos calculs DMAI sont comparés à ceux de Talla-Noutack [27] jusqu'à 1500 K et aux valeurs expérimentales de Epifano [160] jusqu'à 1900 K.

On observe que les deux séries de calculs sont en très bon accord avec l'expérience, bien que nos simulations sous-estiment légèrement l'expansion relative jusqu'à 1500 K. Entre 1700 K et 2000 K, une augmentation relativement soudaine est obtenue dans nos simulations. Le groupe d'espace du cristal reste néanmoins inchangé sur la gamme de températures étudiées, indiquant que cette augmentation n'est pas due à une transition de phase. Celle-ci est étudiée en détail dans la section 2.3.

2.2. Propriétés énergétiques

L'incrément d'enthalpie et la capacité thermique molaire calculés en simulations de la DMAI dans ce travail sont rapportés sur respectivement les Figures VII.10 et VII.11 et comparés aux calculs de Talla-Noutack [27], la modélisation CALPHAD [155] et, pour l'incrément d'enthalpie, aux valeurs expérimentales mesurées par Nishi [177].

Trois méthodes de dérivations de l'incrément d'enthalpie sont utilisées pour obtenir la capacité thermique molaire à partir de nos simulations de la DMAI : la différence finie sans prendre en compte les valeurs voisines, la différence finie en prenant en compte une valeur voisine et la convolution avec un noyau Gaussien prenant pour paramètre $\sigma = 0,68$. Ces trois techniques sont qualitativement en accord sur l'évolution avec la température de la capacité thermique molaire. Cependant, des différences quantitatives sont observées, notamment pour la convolution avec un noyau Gaussien pour laquelle les valeurs sont inférieures à celles obtenues par les deux techniques de différences finie. En raison du faible nombre de valeurs calculées par Talla-Noutack, seule la première technique est appliquée à ses valeurs d'incrément d'enthalpie pour obtenir la capacité thermique molaire associée.

Comme pour les propriétés structurales étudiées dans la section précédente, on observe à nouveau un relativement faible écart entre les deux séries de calculs de structure électronique, les mesures expérimentales et la modélisation CALPHAD. Contrairement aux propriétés structurales, ce sont cette fois-ci les calculs intégrant les interactions de van der Waals qui sont les plus proches des valeurs expérimentales, confirmant l'amélioration de la description des propriétés énergétiques observée dans UO_2 et (U,Pu)O_2 [25, 43] lorsque les interactions non locales sont prises en compte.

L'inflexion dans l'incrément d'enthalpie observée dans nos simulations, correspondant au pic dans l'évolution avec la température de la capacité thermique molaire, est également obtenue par modélisation CALPHAD avec une amplitude et à une température proches. Ceux-ci correspondent selon la modélisation CALPHAD à un excédent d'enthalpie provoqué par la réduction progressive du dioxyde d'américium lors de la montée en température. Ceci, associé à l'augmentation soudaine du volume de la supercellule mentionnée dans la section précédente, semble suggérer que nos calculs DMAI reproduisent la réduction de AmO_2 en AmO_{2-x} + O_2 en isolant des atomes d'oxygène du reste du cristal. Cette hypothèse est étudiée dans la section suivante.

Le décalage du pic vers des températures plus élevées dans le cas des calculs DMAI par rapport à la modélisation CALPHAD est probablement dû à la petite taille de supercellule simulée (96 atomes). La courbe CALPHAD s'arrête à 2061 K, température à laquelle le composé AmO_{2-x} fond dans ce modèle.

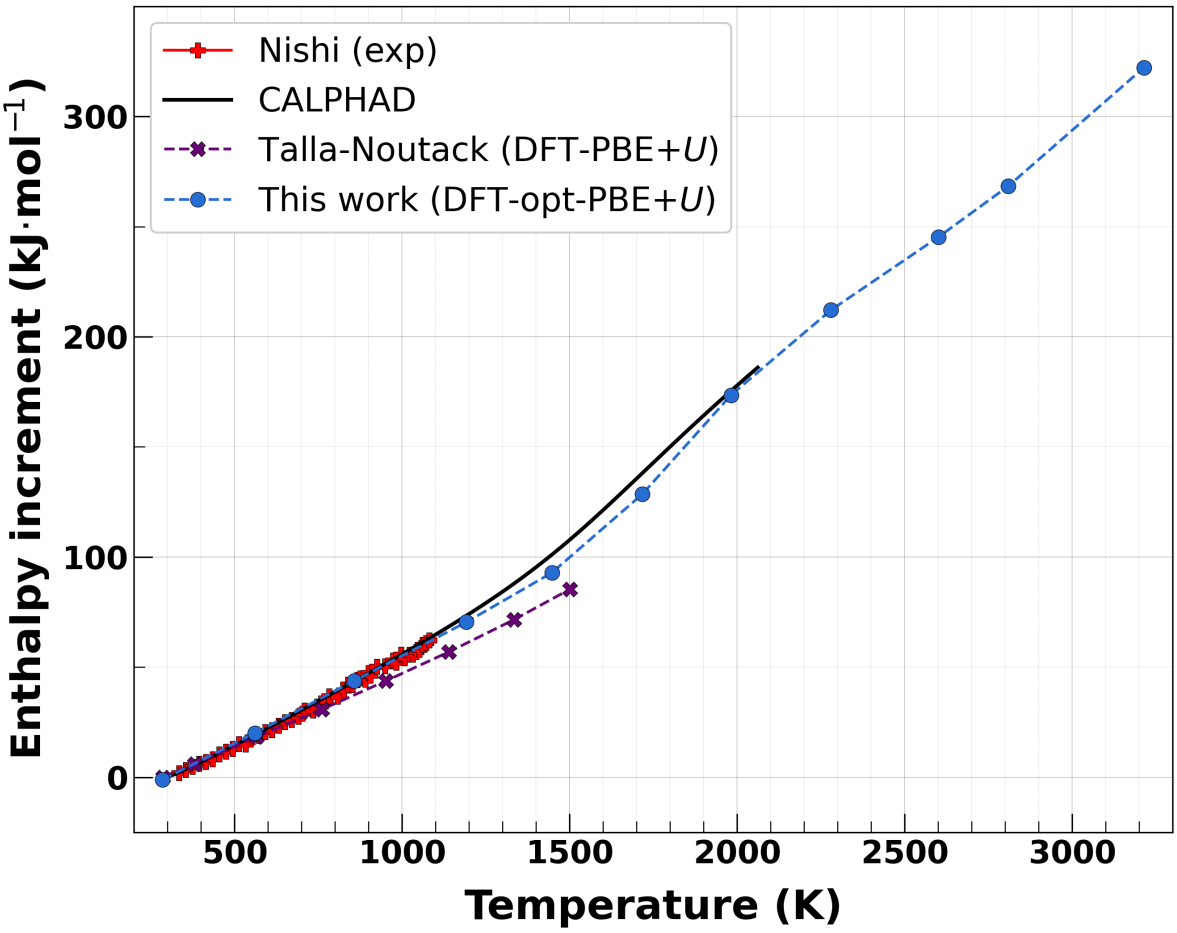


FIGURE VII.10 – *Incrément d'enthalpie calculé par simulations de la DMAI dans ce travail (cercles bleus) et par Talla-Noutack [27] (croix violettes), comparés à la valeur expérimentale mesurée par Nishi [177] (croix rouges) et à la modélisation CALPHAD (ligne noire) [155]*

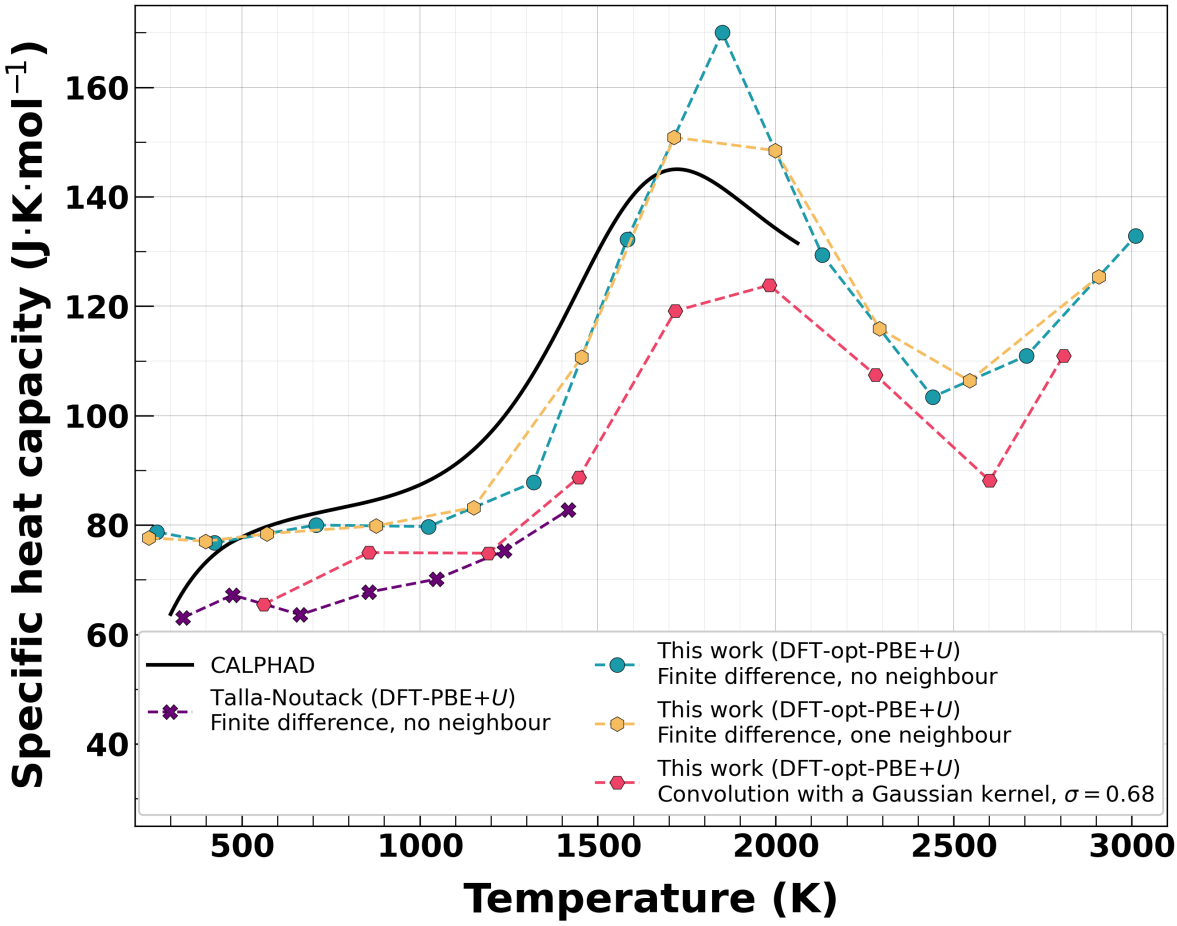


FIGURE VII.11 – *Capacité thermique molaire obtenue par méthode CALPHAD (ligne noire), par les simulations de la DMAI de Talla-Noutack (croix violettes) et par nos simulations en utilisant trois techniques de dérivation (cercles verts, hexagones jaunes, hexagones rouges)*

2.3. Réduction de AmO_2 en température et fusion

L'hypothèse de la réduction de de AmO_2 en AmO_{2-x} + O_2 dans nos calculs DMAI est étudiée dans cette section en comparant les fonctions de distribution radiales partielles $g(r)$ (abrégées RDF) obtenues aux différentes températures. Celles-ci sont présentées sur la Figure VII.12 pour des températures de 1192 K, 1717 K, 2285 K et 2601 K.

Les courbes à 1192 K montrent la structure parfaitement cristalline mais sujette à l'agitation thermique. On observe à partir de 1717 K l'apparition d'un pic oxygène-oxygène centré à une distance de 1,45 Å, correspondant à des dimères O_2 étirés par la fonctionnelle d'échange-corrélation utilisée, par les effets de la température ainsi que par la proximité du cristal. Entre 1717 K et 2285 K, l'intensité de ce pic augmente, indiquant que la quantité d'atomes d'oxygène formant des dimères augmente avec la température, c'est-à-dire que le composé AmO_2 se réduit progressivement en AmO_{2-x} + O_2.

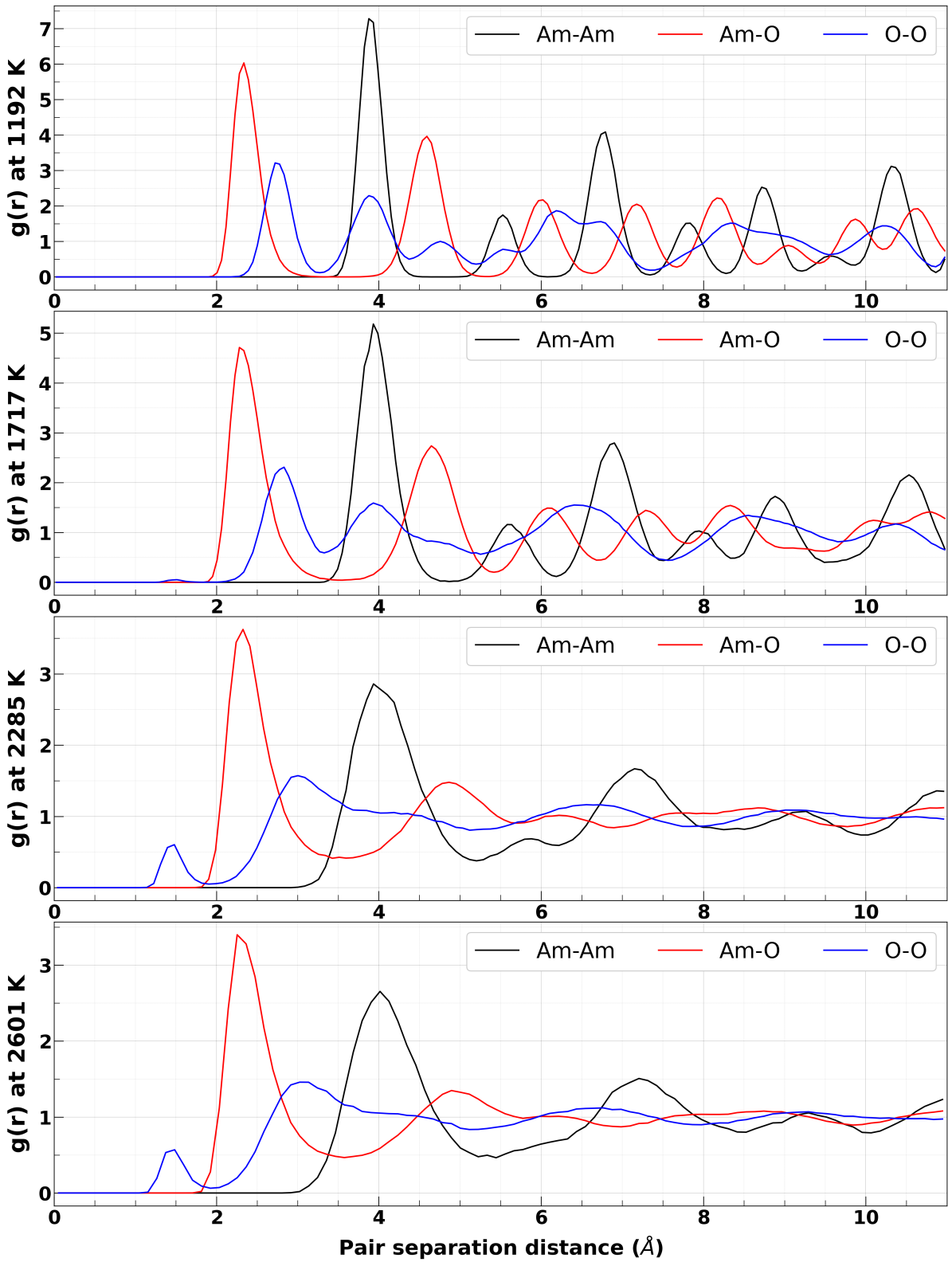


FIGURE VII.12 – *Fonctions de distribution radiale partielles g(r) obtenues par simulation de la DMAI à 1192 K, 1717 K, 2285 K et 2601 K*

L'ensemble *NPT* ne permettant pas de faire varier le nombre de particules, ces atomes d'oxygène induisent un gonflement de la supercellule, observé dans la section 2.1. À partir de 1700 K, cette augmentation ne représente pas l'évolution réelle du

volume du cristal et explique ainsi l'écart avec les valeurs expérimentales entre 1700 K et 1900 K. Concernant les aspects énergétiques, la modélisation CALPHAD incluse dans les comparaisons de la section 2.2. prennent en compte la contribution de l'oxygène gazeux et restent donc valides.

Les RDF permettent de quantifier pour chaque température la proportion d'oxygène comprise dans les dimères - et donc le rapport oxygène/métal du cristal AmO_{2-x} - en intégrant le premier pic oxygène-oxygène afin d'accéder à la coordinance n des atomes correspondant :

$$n = 4\pi\rho_{oxygene}\int_0^{r_{cut}} g_{O-O}(r)r^2dr \tag{VII.2}$$

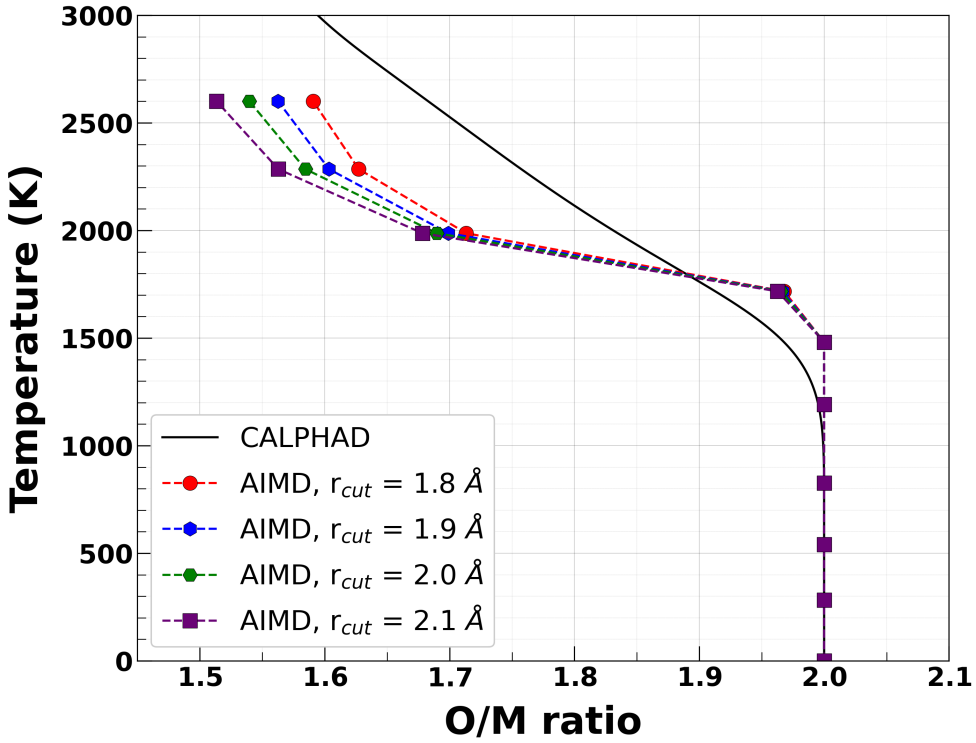


FIGURE VII.13 – *Évolution avec la température du O/M calculée par simulations de la DMAI avec plusieurs valeurs pour le paramètre r_{cut} et comparée à la modélisation CALPHAD*

L'ensemble *NPT* permettant des variations de volume, il interdit l'utilisation du volume moyen dans le calcul de la densité $\rho_{oxygene}$ et nécessite donc d'intégrer séparément chaque RDF instantanée. La proportion d'atomes d'oxygène dans les dimères obtenue est ensuite moyennée sur la trajectoire complète pour une température donnée. L'intégration est dépendante du rayon de coupure r_{cut}, supposé délimiter le pic correspondant au dimère du premier pic oxygène-oxygène du cristal et étant sélectionné arbitrairement. La Figure VII.13 présente le O/M calculé pour chaque température et pour plusieurs rayons de coupure r_{cut}, comparé à la modélisation CALPHAD.

On observe que le paramètre r_{cut} n'a une influence significative qu'à partir de 1987 K, le pic du dimère dans la RDF à 1717 K étant quasi-séparé du premier pic O-O du

cristal. Il n'impacte cependant pas la tendance d'évolution avec la température du O/M calculé. La réduction commence à une température plus élevée dans nos simulations de la DMAI, entre 1500 K et 1700 K, par rapport à la modélisation CALPHAD dans laquelle elle débute aux alentours de 1050 K. Ceci est en accord avec le décalage observé pour le pic dans la capacité thermique molaire étudiée dans la section précédente. La réduction est cependant plus soudaine dans nos simulations, atteignant des rapports O/M inférieurs à ceux obtenus par modélisation CALPHAD à partir de 1987 K.

Plusieurs hypothèses peuvent expliquer ce décalage. Premièrement, les dimères ne pouvant se former que par multiples entiers de doublets d'atomes d'oxygènes, le faible nombre d'atomes simulés induit que chaque dimère représente 3,125 % des atomes d'oxygène du cristal, soit une diminution du ratio O/M d'une valeur de 0,0625. Cet effet devrait cependant être compensé par la moyenne temporelle sur la durée totale simulée, les dimères se formant et étant réintégrés au cristal tout au long du calcul. Deuxièmement, les fluctuations de température et de pression instantanées au cours de la simulation influencent les trajectoires atomiques et, bien que leur effet soit difficile à estimer, impactent très probablement la formation et la disparition des dimères d'oxygène. Ces deux hypothèses sont liées à la taille du système modélisé et à la durée relativement faible de la simulation. Également, par l'utilisation des conditions aux limites périodiques, les oxygènes des dimères se trouvent en réalité intégrés au cristal et contribuent à sa structure électronique. Ils ne sont donc pas totalement dissociés du cristal, permettant ainsi potentiellement de former une plus grande quantité de dimères partiellement associés à celui-ci. Il faut enfin ajouter que les calculs CALPHAD sont basés sur un nombre restreint de données et que le modèle est en extrapolation pour les températures supérieures à 1445 K [160].

La RDF à 2601 K permet d'observer que le composé est liquide à cette température par la disparition du deuxième pic Am-Am situé à une distance de 5,85 Å et le rapprochement vers une valeur de 1 de la fonction $g(r)$ à plus longues distances, indiquant que le sous-réseau cationique perd sa structure ordonnée à longue distance. L'outil d'analyse des voisins communs du logiciel OVITO est en accord avec les RDF, près d'un tiers des atomes d'américium en moyenne étant considérés comme appartenant à un réseau fcc à 2285 K - malgré l'importante agitation thermique - contre moins de 8 % à 2601 K. Dans les simulations de la DMAI, la transition de phase pour cet oxyde AmO_{2-x} survient donc entre les températures de 2285 K et 2601 K en raison de la surestimation de la température de fusion inhérente à la technique HUM employée. Si cette surestimation est en DMAI d'un ordre de grandeur similaire à celui observé en potentiel interatomique comme cela a été observé sur certains systèmes [137], *i.e.* environ 20 %, la température de fusion correspondante est alors comprise entre 1830 K et 2080 K, en bon accord avec la modélisation CALPHAD pour laquelle elle survient à 2061 K.

3. Conclusion du chapitre VII

Dans ce chapitre, nous avons dans un premier temps utilisé le potentiel interatomique paramétré dans cette thèse pour déterminer de façon systématique les propriétés structurales, énergétiques et élastiques en fonction de la composition et de la température, ainsi que la température de fusion des oxydes AmO_{2-x} avec $0 \leq x \leq 0,5$ en considérant une transition continue entre la structure fluorine et la bixbyite C-Am_2O_3.

Les termes Am^{3+} du potentiel interatomique, entraînés uniquement sur des composés (U,Am)O_2, permettent non seulement de reproduire quasi-exactement la température de fusion du sesquioxyde en dépit de la différence de groupe d'espace ; mais également d'obtenir une transition de phase vers un réseau bcc pour les oxydes $AmO_{1.55}$ et $AmO_{1.60}$ pouvant correspondre à la phase $AmO_{1.61+x}$ observée expérimentalement pour ces ratios O/M, bien que le domaine d'existence de celle-ci se situe à plus basse température. Cela constitue une validation forte de la qualité des termes Am^{3+} du potentiel interatomique optimisés au cours de cette thèse et donne confiance dans les propriétés déterminées en complément des données disponibles.

L'étude en potentiel ne permet en revanche pas de reproduire la réduction de AmO_2 observées à des températures très inférieures à la température de fusion, mais l'étude des propriétés de composés métastables est également bénéfique à la modélisation thermodynamique des matériaux et les résultats pourront être intégrés dans les bases de données. Pour étudier ce phénomène de réduction, l'étude en potentiel interatomique a été complétée par des simulations de la dynamique moléculaire *ab initio* du dioxyde d'américium, incluant de très hautes températures. Celles-ci ont permis, malgré la petite taille de supercellule simulée (96 atomes), d'observer la réduction progressive du cristal AmO_2 en AmO_{2-x} + O_2 lors de la montée en température, reproduisant très bien son impact calculé par méthode CALPHAD sur l'incrément d'enthalpie et la capacité thermique molaire. Ces résultats confirment que les approximations utilisées sont bien adaptées à l'étude de ce système complexe. Nous avons également analysé le rapport oxygène/métal du cristal en fonction de la température dans nos simulations. Celles-ci reproduisent la tendance obtenue par modélisation CALPHAD, mais des écarts sont observés entre les valeurs obtenues par les deux méthodes.

Nos simulations *ab initio* en température permettent enfin d'observer la fusion de l'oxyde réduit entre des températures de 2285 K et 2601 K, correspondant - si la surestimation de la température de fusion par la technique HUM est de l'ordre de 20 % comme pour les calculs en potentiel interatomique - à un intervalle de 1830 K à 2080 K, en accord avec les calculs CALPHAD pour lesquels la transition de phase se produit vers 2060 K.

Conclusion générale et perspectives

Dans cette thèse, nous avons déterminé systématiquement à l'échelle atomique de nombreuses propriétés structurales, thermodynamiques et élastiques de la phase fluorine des oxydes $(U,Am)O_{2-x}$ et $(Pu,Am)O_{2-x}$ ainsi que des phases cubiques des oxydes AmO_{2-x} pour l'étude du système quaternaire U-Pu-Am-O.

Nous avons tout d'abord effectué une analyse détaillée de l'état de l'art sur les méthodes de modélisation à l'échelle atomique et leur application à l'étude des oxydes d'actinides. Nous avons décrit la théorie de la fonctionnelle de la densité et quelques formalismes de potentiel interatomiques ainsi que les techniques de simulations utilisées pour déterminer les propriétés en fonction de la température, les températures de fusion et les propriétés élastiques. D'autre part, nous avons présenté les données thermodynamiques et physico-chimiques disponibles sur les systèmes U-Am-O et Pu-Am-O étudiés dans leur phase fluorine ainsi que sur le système Am-O dont l'étude est étendue aux phases cubiques.

Suite à l'analyse bibliographique et aux manques identifiés, nous avons développé des paramètres d'interaction d'un potentiel interatomique empirique dans le formalisme Cooper-Rushton-Grimes pour les états d'oxydations Am^{3+} et U^{5+}, non disponibles dans la littérature et nécessaires à l'étude des oxydes mixtes contenant de l'américium. Les termes relatifs à l'état d'oxydation Am^{4+} ont également été réoptimisés afin de diminuer la température de fusion obtenue pour AmO_2, très élevée et en désaccord avec les données thermodynamiques disponibles pour cet oxyde. Pour ce faire, nous avons préalablement déterminé un intervalle probable pour la température de fusion d'un hypothétique oxyde AmO_2 stœchiométrique en étudiant la relation entre la température de fusion, l'enthalpie de formation et l'enthalpie libre de formation des dioxydes d'actinides. L'intervalle de température de fusion probable associé est en bon accord avec les estimations disponibles dans la littérature. Celui-ci a ensuite été directement inclus dans la procédure d'optimisation. Les paramètres associés aux états d'oxydation Pu^{3+} et Pu^{4+}, non optimisés dans cette thèse, sont combinés aux termes obtenus à l'issue de l'optimisation en tirant profit du formalisme du potentiel interatomique. Le jeu de paramètres final, incluant tous les termes nécessaires à la simulation des oxydes AmO_{2-x}, $(U,Am)O_{2-x}$ et $(Pu,Am)O_{2-x}$, est donné et est désormais disponible pour de futures études.

Avant d'être utilisé dans des calculs de production, le potentiel interatomique obtenu a été validé en comparant les propriétés qu'il permet d'obtenir aux données expérimentales et/ou déterminées par calculs de structure électronique et par modélisation CALPHAD. La validation du potentiel a permis de montrer que les données obtenues par l'utilisation du potentiel sont en excellent accord avec la quasi-totalité des données structurales, énergétiques et élastiques disponibles pour les oxydes AmO_{2-x}, $(U,Am)O_{2-x}$ et $(Pu,Am)O_{2-x}$, y compris en température et sur la phase bixbyite C-Am_2O_3. Le potentiel interatomique n'est cependant pas adapté à la simulation de la phase hexagonale A-Am_2O_3 qui s'amorphise rapidement en température dans les simulations de la dynamique moléculaire. Bien que les termes relatifs aux états d'oxydation Pu^{3+} et Pu^{4+}, y compris les termes intercationiques avec les états d'oxydation Am^{3+}, n'aient pas été réoptimisés durant cette thèse en incluant des données sur les oxydes $Pu_{1-y}Am_yO_{2-x}$, ceux-ci produisent des résultats en excellent accord avec les données disponibles sur ces composés. Les données structurales de paramètre de maille, y compris leur évolution avec la température, sont en très bon accord avec les mesures. Les propriétés énergétiques sont quant à elles en accord avec l'enthalpie de mélange obtenue par modélisation CALPHAD en utilisant la base de données TAF-ID. Une faiblesse du potentiel est cependant identifiée dans le calcul de la température de fusion des oxydes $(Pu,Am)O_{2-x}$.

Une fois la validation terminée, le potentiel interatomique a été utilisé pour déterminer systématiquement, en fonction de la composition et de la température, le paramètre de maille, la densité, l'incrément d'enthalpie, le coefficient général d'expansion thermique, la capacité thermique molaire, la température de fusion et les propriétés élastiques de la phase fluorine des composés $(U,Am)O_{2-x}$ et $(Pu,Am)O_{2-x}$ et des phases cubiques des oxydes AmO_{2-x}. Les compositions étudiées pour les oxydes mixtes incluent toutes les teneurs en américium et pour des rapports oxygène/métal compris entre 1,90 et 2,00. Le système Am-O est quant à lui étudié pour $1,50 \leq O/M \leq 2,00$ en considérant une transition continue entre la structure fluorine pour le dioxyde et la structure bixbyite pour le sesquioxyde.

L'un des résultats majeurs de cette thèse est l'observation par la simulation de la dynamique moléculaire en potentiel interatomique d'un pic de Bredig dans les propriétés dérivées pour la plupart des compositions stœchiométriques étudiées pour les systèmes U-Am-O et Pu-Am-O, à l'exception des moyennes teneurs en américium dans les oxydes mixtes $(U,Am)O_2$. Pour les compositions sous-stœchiométriques, le pic associé à cette transition a tendance à s'aplatir avec la diminution du O/M, pouvant ainsi expliquer la difficulté à le caractériser expérimentalement étant donné les changements probables de stœchiométrie à haute température durant les mesures. Cette transition, obtenue par calculs à l'échelle atomique pour UO_2 par dynamique moléculaire *ab initio* et en utilisant différents potentiels interatomiques, y compris

des potentiels machine-learning, est également obtenue sur des oxydes mixtes avec le potentiel CRG. Elle a cependant été mesurée uniquement sur UO_2 et son existence reste débattue. Cette transition peut avoir un impact sur le comportement du combustible nucléaire à haute température et sa caractérisation est donc cruciale pour l'étude de scénarios incidentels et accidentels.

L'étude conjointe de ces systèmes permet d'établir des liens entre les états d'oxydation présents dans les différents systèmes et l'évolution des propriétés étudiées. En particulier, le système U-Am-O, spécifique de par la présence d'états d'oxydation variés dans les composés stœchiométriques, présente des différences significatives dans les propriétés des oxydes $U_{1-y}Am_yO_2$ avec $y \leq 0,5$ et ceux avec $y > 0,5$. Les liens entre ces différences et les états d'oxydation des cations sont rendues plus clairs par l'étude systématique des composés sous-stœchiométriques $U_{1-y}Am_yO_{2-x}$ et $Pu_{1-y}Am_yO_{2-x}$ et l'analyse de l'évolution des propriétés calculées au regard des variations dans la réduction des espèces cationiques.

Les températures de fusion des composés $(U,Am)O_{2-x}$ et $(Pu,Am)O_{2-x}$ ont également été étudiées en détail. La réoptimisation des termes liés à Am^{4+} a non seulement permis de diminuer la valeur obtenue pour AmO_2 comme désiré, mais également de modifier l'effet d'une réduction du O/M sur la température de fusion dans les oxydes $U_{1-y}Am_yO_{2-x}$ fortement chargés en américium, désormais en accord avec la modélisation CALPHAD. Le domaine légèrement sous-stœchiométrique est en effet désormais légèrement stabilisé dans ces oxydes, similairement aux composés $(U,Pu)O_{2-x}$ pour lesquels les états d'oxydation cationiques sont identiques. Concernant les oxydes $(Pu,Am)O_{2-x}$, la faiblesse du potentiel pour la détermination de la température de fusion des oxydes stœchiométriques identifiée durant la validation du potentiel est confirmée pour les oxydes sous-stœchiométriques, notamment ceux contenant peu d'américium. Celle-ci est expliquée par le décalage entre mesures et simulations sur la température de fusion de PuO_2 et par un comportement probablement non physique à très haute température des ions Pu^{3+}, induit par l'utilisation de la paramétrisation effectuée pour les oxydes $(U,Pu)O_{2-x}$ dans les oxydes $(Pu,Am)O_{2-x}$. Ces résultats suggèrent qu'une réoptimisation des termes du potentiel interatomique associés aux état d'oxydation Pu^{3+} et Pu^{4+} est nécessaire.

Le système Am-O a quant à lui été étudié sur une plus large gamme de rapports O/M, compris entre 1,50 et 2,00, en considérant une transition continue entre la bixbyite C-Am_2O_3 et la fluorine. Les termes Am^{3+} du potentiel interatomique, entraînés uniquement sur des composés $(U,Am)O_2$ en phase fluorine, permettent de reproduire quasi-exactement la température de fusion du sesquioxyde en dépit de la différence de groupe d'espace. Ils permettent également d'obtenir une transition de phase en température pour les oxydes $AmO_{1.55}$ et $AmO_{1.60}$ vers un réseau bcc pouvant correspondre à la phase $AmO_{1.61+x}$ observée expérimentalement pour ces ratios O/M,

bien que le domaine d'existence calculé par méthode CALPHAD pour cette phase soit situé à plus basse température. Ces deux phénomènes constituent une forte validation de la qualité des termes Am^{3+} du potentiel interatomique ayant été optimisés dans cette thèse et donnent confiance dans les propriétés déterminées en complément des données disponibles.

Le potentiel interatomique ne peut cependant pas reproduire la réduction de AmO_2 qui intervient à une température relative basse, bien en-dessous de la température de fusion. L'étude en potentiel interatomique du système Am-O a donc été complétée par des simulations de la dynamique moléculaire *ab initio* portant sur AmO_2 jusqu'à 3200 K. Malgré la taille de la supercellule (96 atomes), ces simulations permettent d'observer la réduction progressive $AmO_2 \rightarrow AmO_{2-x} + O_2$ avec la montée en température. L'incrément d'enthalpie obtenu est en excellent accord avec les données mesurées jusqu'à 1100 K et calculées en potentiel interatomique jusqu'à 1500 K puis en très bon accord avec les résultats CALPHAD, reproduisant le pic dans la capacité thermique molaire associé à la réduction du cristal. Nous avons quantifié cette réduction en analysant les fonctions de distribution radiales pour obtenir la relation $O/M = f(T)$ associée à nos simulations. Celle-ci reproduit la tendance obtenue par modélisation CALPHAD bien que des écarts quantitatifs soient observés. Enfin, nos simulations de la DMAI permettent d'observer la fusion de l'oxyde réduit entre des températures de 2285 K et 2601 K correspondant, si la surestimation de la température de fusion par la technique HUM est de l'ordre de 20 % comme pour les calculs en potentiel interatomique, à un intervalle de 1830 K à 2080 K, en accord avec les calculs CALPHAD pour lesquels elle se produit vers 2060 K.

L'observation de phénomènes distincts dans les deux sous-parties de l'étude du système Am-O prouve que l'approche combinant simulations en potentiel interatomique et calculs de structure électroniques - y compris en température - est efficace pour obtenir des résultats précis sur le comportement complexe des ces matériaux en température. L'étude des propriétés de composés métastables, difficilement observables expérimentalement, est également bénéfique à la modélisation thermodynamique des matériaux et les résultats pourront être intégrés dans les bases de données.

L'étude de toute la gamme de teneurs en américium pour les systèmes U-Am-O et Pu-Am-O et d'une large gamme de O/M pour les oxydes AmO_{2-x} est précieuse car elle ne se limite pas aux compositions d'intérêt pour des usages industriels. Elle fournit ainsi de nouveaux éléments pour les bases de données utilisées pour la modélisation CALPHAD, les simulations aux échelles mésoscopique et macroscopique et les codes de performance du combustible nucléaire. L'étude prioritaire du domaine sous-stœchiométriques de ces systèmes est justifiée par la présence d'américium dont la réduction du dioxyde est facilitée en température, à tel point qu'elle en est observable dans les calculs de structure électronique.

Des datasets incluant nos scripts de calcul ainsi que tous les résultats de nos simulations seront disponibles en accès libre sur Zenodo [331] dans le cadre du projet européen PATRICIA [10] dans lequel s'inscrit cette thèse.

Les perspectives amenées par ce travail de thèse peuvent être séparées en deux axes. Le premier porte sur le calcul à l'échelle atomique des propriétés des oxydes d'actinides. Au regard des résultats obtenus sur le système Pu-Am-O, la prochaine étape est la réoptimisation des termes associés aux deux états d'oxydation du plutonium Pu^{3+} et Pu^{4+} pris en compte dans le potentiel interatomique empirique afin d'améliorer la description des propriétés à haute température et en particulier de la température de fusion. Cette réoptimisation pourrait être réalisée en suivant le protocole mis au point dans cette thèse afin d'inclure la température de fusion dans la base de paramétrisation tout en modifiant au minimum la description des propriétés structurales en bon accord avec les données mesurées. La mise au point d'une base de données extensive pour des composés cristallisant dans un groupe d'espace cubique et comportant des ions Pu^{3+} reste cependant le principal frein à la réoptimisation des termes du potentiel interatomique associés à cet état d'oxydation.

L'obtention par la simulation en potentiel interatomique d'une transition de Bredig pour divers oxydes d'actinides, y compris des oxydes mixtes et/ou dopés tels que (U,Pu)O_{2-x}, (U,Th)O_2 et (U,Pu,Gd)O_{2-x}, soulève des questions quant au mécanisme sous-jacent. Celui-ci n'a à ce jour pas été définitivement clarifié malgré les études expérimentales et de modélisation dédiées à son identification. Une étude analysant les trajectoires calculées sur les différents composés simulés dans cette thèse et dans d'autres travaux de thèse au laboratoire pourrait, de par la diversité des systèmes étudiés, apporter des éléments probants sur les différentes conditions nécessaires à l'apparition de cette transition ainsi que les différentes étapes et mécanismes associés.

Les propriétés de diffusion des différentes espèces, d'une grande importance dans le comportement du combustible nucléaire en réacteur, pourraient être étudiées au regard des états d'oxydations variés présents dans le sous-réseau cationique ainsi que du rapport oxygène/métal. Le calcul de la diffusivité des cations reste cependant inaccessible par la dynamique moléculaire pour la plupart des températures d'intérêt et nécessite l'utilisation de méthodes spécifiques.

Le calcul à l'échelle atomique de l'entropie S, donnant accès à l'enthalpie libre G, permettrait quant à lui la détermination de la stabilité relative des phases simulées et donc l'intégration aux bases de données d'informations relatives aux équilibres de phases ou au potentiel d'oxygène, directement exploitables pour la modélisation CALPHAD.

L'approche couplant potentiels interatomiques empiriques et calculs de structure électronique a prouvé son efficacité pour l'étude des propriétés d'intérêt, notamment

pour les systèmes sur lesquels les propriétés caractérisées expérimentalement sont rares. L'utilisation de cette approche couplée peut aujourd'hui être appliquée à l'étude des oxydes simples, mais les simulations en température par calculs de structure électronique des oxydes mixtes restent extrêmement complexes et coûteuses en temps de calcul. L'une des possibilités envisagées pour pallier ces limites est la mise en place de méthodes de simulation à l'échelle atomique assistées par machine-learning telles que les "*Machine-Learned Force Fields*" implémentés dans VASP [332] ou la méthode MLACS (pour "*Machine Learning Assisted Canonical Sampling*") [333] afin d'approcher l'exactitude des calculs de structure électronique tout en réduisant les ressources de calcul nécessaires.

Les systèmes comportant un degré de désordre présentent une difficulté supplémentaire, certaines propriétés étant dépendante de l'ordre local. L'utilisation de méthodes machine-learning pour la génération d'un ensemble réduit de configurations, représentatif du cristal réel, permettrait la mise en place d'études systématiques de ces configurations. Des méthodes de sélection des configurations formant un sous-ensemble représentatif ont commencé à être développées au laboratoire [334].

La prise en compte par le potentiel interatomique d'autres éléments permettrait également l'étude de systèmes toujours plus réalistes. En particulier, l'inclusion du neptunium pour lequel des paramètres d'interaction sont disponibles dans le formalisme CRG pour l'état d'oxydation (+IV), permettrait l'étude des sous-systèmes ternaires puis quaternaires du système quinternaire U-Pu-Am-Np-O dont la caractérisation est nécessaire dans une optique d'optimisation du multirecyclage du combustible nucléaire.

Des caractérisations expérimentales supplémentaires sur un nombre réduit de compositions sélectionnées grâce aux simulations seraient également nécessaires pour confirmer les résultats obtenus à l'échelle atomique, en particulier pour des teneurs élevées en américium, pour les compositions sous-stœchiométriques et à haute température.

Le second axe des perspectives concerne l'utilisation ultérieure des données produites par la modélisation à l'échelle atomique. La première de ces perspectives est l'inclusion de tout ou partie des résultats dans les bases de données afin de compléter celles-ci dans les domaines de compositions et/ou de température peu étudiés jusqu'ici. Les diagrammes de phase du système quaternaire U-Pu-Am-O et de ses sous-systèmes pourront alors être recalculés. Cette incorporation a déjà débuté sur le système binaire Am-O dans le cadre du projet PATRICIA [10], notamment pour les températures de fusion calculées en fonction du rapport oxygène/métal au cours de cette thèse, et sera poursuivie dans le projet Horizon Europe TRANSPARANT (pour "*Technological Research Action Necessary for Safe PARtitioning And Nuclear Transmutation*") [335].

L'inclusion des résultats dans les modèles aux échelles supérieures, en particulier

ceux intégrés aux codes de performance du combustible, fait également partie des utilisations prévues pour les données obtenues à l'échelle atomique. L'expansion thermique, les propriétés énergétiques et les constantes élastiques pourront être intégrées de façon directe pour permettre la simulation de combustibles comportant de l'américium, que celui soit inclus lors de la fabrication du combustible ou produit lors de son irradiation. Les températures de fusion, associées à la capacité thermique, pourraient également être utilisées pour affiner le calcul de l'intégrale de marge à la fusion.

Enfin, l'incorporation dans des modèles multi-fidélité de données calculées à l'échelle atomique aux côtés de celles déterminées expérimentalement pour la détermination de propriétés d'intérêt est à l'étude [336, 337]. De façon plus générale, l'utilisation systématique des résultats de simulations à l'échelle atomique en complément des résultats des caractérisations expérimentales est un élément clé de l'accélération de la détermination des propriétés d'intérêt, qui est une des étapes nécessaires pour la qualification des combustibles nucléaires [338].

Annexe A :
Matrices d'occupation électronique

Les matrices d'occupation électroniques utilisées dans cette thèse pour les calculs DFT+U sont données ci-dessous pour les espèces U^{4+}, Pu^{4+}, Am^{4+} et Am^{3+}.

$$M_{up}^{U4+} = \begin{bmatrix} 0.6565 & -0.0003 & 0.4588 & -0.0064 & -0.0003 & -0.0045 & -0.0004 \\ -0.0003 & 0.1490 & -0.0006 & 0.0000 & -0.0004 & -0.0000 & -0.0002 \\ 0.4588 & -0.0006 & 0.3713 & -0.0001 & 0.0002 & -0.0066 & -0.0004 \\ -0.0064 & 0.0000 & -0.0001 & 0.6762 & 0.0577 & -0.4485 & -0.0157 \\ -0.0003 & -0.0004 & 0.0002 & 0.0577 & 0.0343 & -0.0410 & -0.0069 \\ -0.0045 & -0.0000 & -0.0066 & -0.4485 & -0.0410 & 0.3482 & 0.0112 \\ -0.0004 & -0.0002 & -0.0004 & -0.0157 & -0.0069 & 0.0112 & 0.0361 \end{bmatrix}$$

$$M_{down}^{U4+} = \begin{bmatrix} 0.0317 & 0.0002 & 0.0028 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & -0.0000 \\ 0.0002 & 0.1148 & -0.0002 & -0.0000 & -0.0002 & -0.0000 & -0.0001 \\ 0.0028 & -0.0002 & 0.0283 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 \\ 0.0000 & -0.0000 & 0.0000 & 0.0327 & -0.0004 & 0.0029 & 0.0002 \\ 0.0000 & -0.0002 & 0.0000 & -0.0004 & 0.0288 & 0.0003 & -0.0048 \\ 0.0000 & -0.0000 & 0.0000 & 0.0029 & 0.0003 & 0.0248 & -0.0001 \\ -0.0000 & -0.0001 & 0.0000 & 0.0002 & -0.0048 & -0.0001 & 0.0334 \end{bmatrix}$$

$$M_{up}^{Pu4+} = \begin{bmatrix} 0.6505 & 0.0000 & -0.4532 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 \\ 0.0000 & 0.1976 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 \\ -0.4532 & 0.0000 & 0.4301 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 \\ 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 1.0092 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 \\ 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.4301 & 0.0000 & 0.4532 \\ 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 1.0134 & 0.0000 \\ 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.4532 & 0.0000 & 0.6505 \end{bmatrix}$$

$$M_{down}^{Pu4+} = \begin{bmatrix} 0.0458 & 0.0000 & 0.0174 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 \\ 0.0000 & 0.1559 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 \\ 0.0174 & 0.0000 & 0.0430 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 \\ 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0452 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 \\ 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0430 & 0.0000 & -0.0174 \\ 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0262 & 0.0000 \\ 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & 0.0000 & -0.0174 & 0.0000 & 0.0458 \end{bmatrix}$$

$$M_{up}^{Am4+} = \begin{bmatrix} 0.8395 & -0.0002 & -0.1423 & 0.2381 & -0.1455 & 0.0007 & 0.1920 \\ -0.0002 & 0.2729 & 0.0001 & -0.0044 & 0.0017 & -0.0013 & -0.0042 \\ -0.1423 & 0.0001 & 0.9131 & 0.1874 & -0.1123 & 0.0024 & 0.1452 \\ 0.2381 & -0.0044 & 0.1874 & 0.7083 & 0.1943 & 0.0005 & -0.2463 \\ -0.1455 & 0.0017 & -0.1123 & 0.1943 & 0.9046 & -0.0031 & 0.1522 \\ 0.0007 & -0.0013 & 0.0024 & 0.0005 & -0.0031 & 1.0228 & 0.0012 \\ 0.1920 & -0.0042 & 0.1452 & -0.2463 & 0.1522 & 0.0012 & 0.8269 \end{bmatrix}$$

$$M_{down}^{Am4+} = \begin{bmatrix} 0.0350 & -0.0014 & 0.0096 & -0.0061 & 0.0038 & 0.0000 & -0.0038 \\ -0.0014 & 0.1494 & -0.0011 & 0.0021 & -0.0015 & -0.0003 & 0.0015 \\ 0.0096 & -0.0011 & 0.0301 & -0.0039 & 0.0029 & 0.0007 & -0.0039 \\ -0.0061 & 0.0021 & -0.0039 & 0.0429 & -0.0038 & -0.0004 & 0.0067 \\ 0.0038 & -0.0015 & 0.0029 & -0.0038 & 0.0308 & -0.0008 & -0.0098 \\ 0.0000 & -0.0003 & 0.0007 & -0.0004 & -0.0008 & 0.0229 & 0.0008 \\ -0.0038 & 0.0015 & -0.0039 & 0.0067 & -0.0098 & 0.0008 & 0.0351 \end{bmatrix}$$

$$M_{up}^{Am3+} = \begin{bmatrix} 0.9788 & -0.0080 & -0.0082 & 0.0001 & -0.0029 & -0.0001 & 0.0017 \\ -0.0080 & 0.0860 & 0.0157 & 0.0005 & -0.0078 & 0.0023 & 0.0057 \\ -0.0082 & 0.0157 & 0.9725 & 0.0006 & -0.0059 & -0.0005 & 0.0030 \\ 0.0001 & 0.0005 & 0.0006 & 0.9744 & -0.0031 & -0.0000 & 0.0002 \\ -0.0029 & -0.0078 & -0.0059 & -0.0031 & 0.9725 & -0.0007 & 0.0084 \\ -0.0001 & 0.0023 & -0.0005 & -0.0000 & -0.0007 & 0.9862 & 0.0000 \\ 0.0017 & 0.0057 & 0.0030 & 0.0002 & 0.0084 & 0.0000 & 0.9791 \end{bmatrix}$$

$$M_{down}^{Am3+} = \begin{bmatrix} 0.0110 & 0.0002 & 0.0017 & -0.0008 & 0.0002 & 0.0006 & 0.0001 \\ 0.0002 & 0.0520 & -0.0007 & -0.0007 & 0.0011 & -0.0000 & -0.0009 \\ 0.0017 & -0.0007 & 0.0101 & 0.0000 & 0.0008 & 0.0001 & -0.0002 \\ -0.0008 & -0.0007 & 0.0000 & 0.0123 & 0.0002 & 0.0000 & -0.0005 \\ 0.0002 & 0.0011 & 0.0008 & 0.0002 & 0.0102 & -0.0000 & -0.0016 \\ 0.0006 & -0.0000 & 0.0001 & 0.0000 & -0.0000 & 0.0087 & -0.0001 \\ 0.0001 & -0.0009 & -0.0002 & -0.0005 & -0.0016 & -0.0001 & 0.0110 \end{bmatrix}$$

Références

[1] Hannah RITCHIE. « Is the world making progress in decarbonizing energy ? » *Our World in Data*. 2021

[2] Ministère de la transition ÉNERGÉTIQUE. « Bilan énergétique de la France, édition 2022 ». 2022

[3] Réseau de TRANSPORT D'ÉLECTRICITÉ (RTE). « Futurs énergétiques 2050 ». 2022

[4] Lorenzo MALERBA et al. « Materials for Sustainable Nuclear Energy : A European Strategic Research and Innovation Agenda for All Reactor Generations ». *Energies*. 15. 5. P. 1845. 2022 DOI : 10.3390/en15051845

[5] ANDRA. « Classification des déchets radioactifs et filières de gestion ». 2024

[6] M. SALVATORES et G. PALMIOTTI. « Radioactive waste partitioning and transmutation within advanced fuel cycles : Achievements and challenges ». *Progress in Particle and Nuclear Physics*. 66. 1. P. 144-166. 2011 DOI : 10.1016/j.ppnp.2010.10.001

[7] CEA. *Séparation et transmutation des éléments radioactifs à vie longue*. 2012.

[8] ANDRA. « Dossier d'autorisation de création de l'installation nucléaire de base (INB) Cigéo ». 2022

[9] *Homogeneous versus Heterogeneous Recycling of Transuranics in Fast Nuclear Reactors*. Avec la coll. d'Organisation for ECONOMIC CO-OPERATION {AND} DEVELOPMENT. OCLC : 1164869875. Paris : Nuclear Energy Agency : Organisation for Economic Co-operation et Development, 2012. ISBN : 978-92-64-99177-4.

[10] « PATRICIA website : https ://patricia-h2020.eu/en ». 2020

[11] « CORDIS : PATRICIA project : https ://cordis.europa.eu/project/id/945077/results ». 2020

[12] Marjorie BERTOLUS et al. « Linking atomic and mesoscopic scales for the modelling of the transport properties of uranium dioxide under irradiation ». *Journal of Nuclear Materials*. 462. P. 475-495. 2015 DOI : 10.1016/j.jnucmat.2015.02.026

[13] Stéphane BERNAUD et al. « PLEIADES : A numerical framework dedicated to the multiphysics and multiscale nuclear fuel behavior simulation ». *Annals of Nuclear Energy*. 205. P. 110577. 2024 DOI : 10.1016/j.anucene.2024.110577

[14] C. INTROÏNI et al. « ALCYONE : the fuel performance code of the PLEIADES platform dedicated to PWR fuel rods behavior ». *Annals of Nuclear Energy*. 207. P. 110711. 2024 DOI : 10.1016/j.anucene.2024.110711

[15] Marc LAINET et al. « 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. P. 30-53. 2019 DOI : 10.1016/j.jnucmat.2018.12.030

[16] Larry KAUFMAN et Harold BERNSTEIN. *Computer calculation of phase diagrams : with special reference to refractory metals*. Refractory materials 4. New York : Acad. Press, 1970. 334 p. ISBN : 978-0-12-402050-4.

[17] Olga B. FABRICHNAYA et al. *Thermodynamic Data, Models, and Phase Diagrams in Multicomponent Oxide Systems : an Assessment for Materials and Planetary Scientists Based on Calorimetric, Volumetric and Phase Equilibrium Data*. OCLC : 851391370. Berlin, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg, 2004. ISBN : 978-3-662-10504-7.

[18] Ursula R. KATTNER. « THE CALPHAD METHOD AND ITS ROLE IN MATERIAL AND PROCESS DEVELOPMENT ». *Tecnologia em Metalurgia Materiais e Mineração*. 13. 1. P. 3-15. 2016 DOI : 10.4322/2176-1523.1059

[19] C GUÉNEAU. « TAF-ID : An international thermodynamic database for nuclear fuels applications ». *Calphad*. 72. P. 102212. 2021

[20] M BERTOLUS et B MICHEL. « D7.6 Synthesis of INSPYRE results ». *INSPYRE Deliverables*. 2022

[21] M.W.D. COOPER. « Ceramic nuclear fuel performance and the role of atomic scale simulations ». *Journal of Nuclear Materials*. 561. P. 153531. 2022 DOI : 10.1016/j.jnucmat.2022.153531

[22] Didier BATHELLIER et al. « A new heat capacity law for UO_2, PuO_2 and (U,Pu)O_2 derived from molecular dynamics simulations and useable in fuel performance codes ». *Journal of Nuclear Materials*. 549. P. 152877. 2021 DOI : 10.1016/j.jnucmat.2021.152877

[23] 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. P. 105401. 2014 DOI : 10.1088/0953-8984/26/10/105401

[24] M.W.D. COOPER et al. « Thermophysical properties and oxygen transport in the (U_x,Pu_{1-x})O_2 lattice ». *Journal of Nuclear Materials*. 461. P. 206-214. 2015 DOI : 10.1016/j.jnucmat.2015.03.024

[25] Emerson VATHONNE et al. « Determination of Krypton Diffusion Coefficients in Uranium Dioxide Using Atomic Scale Calculations ». *Inorganic Chemistry*. 56. 1. P. 125-137. 2017 DOI : 10.1021/acs.inorgchem.6b01560

[26] I. CHEIK NJIFON. « Modélisation des modifications structurales, électroniques et thermodynamiques induites par les défauts ponctuels dans les oxydes mixtes à base d'actinides (U,Pu)O2 ». *UNIVERSITE AIX-MARSEILLE*. 2018

[27] Martin S. TALLA NOUTACK. « First-principles study of the effect of americium content in mixed oxide fuels ». 2019

[28] Cyrille TAKOUKAM-TAKOUNDJOU, Emeric BOURASSEAU et Véronique LACHET. « Study of thermodynamic properties of $U_{1-y}Pu_yO_2$ MOX fuel using classical molecular Monte Carlo simulations ». *Journal of Nuclear Materials*. 534. P. 152125. 2020 DOI : 10.1016/j.jnucmat.2020.152125

[29] Didier BATHELLIER. « Calcul des propriétés thermodynamiques et des défauts ponctuels dans les combustibles oxydes mixtes : approche couplée méthodes de structure électronique et potentiels interatomiques empiriques ». *Aix-Marseille Université*. 2021

[30] G. PORTO et al. « Thermodynamic and thermoelastic properties of hypostoichiometric MOX fuels with molecular dynamics simulations ». *Journal of Nuclear Materials*. 598. P. 155163. 2024 DOI : 10.1016/j.jnucmat.2024.155163

[31] Eliott T. DUBOIS et al. « Atomistic simulations of nuclear fuel UO_2 with machine learning interatomic potentials ». *Physical Review Materials*. 8. 2. P. 025402. 2024 DOI : 10.1103/PhysRevMaterials.8.025402

[32] Erwin SCHRÖDINGER. « An Undulatory Theory of the Mechanics of Atoms and Molecules ». *Physical Review*. 28. 6. P. 1049-1070. 1926

[33] M. BORN et R. OPPENHEIMER. « Zur Quantentheorie der Molekeln ». *Annalen der Physik*. 389. 20. P. 457-484. 1927 DOI : 10.1002/andp.19273892002

[34] P. A. M. DIRAC. « The Quantum Theory of the Electron ». *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*. 117. 778. P. 610-624. 1928

[35] P. HOHENBERG et W. KOHN. « Inhomogeneous Electron Gas ». *Physical Review*. 136. 3. B864-B871. 1964 DOI : 10.1103/PhysRev.136.B864

[36] W. KOHN et L. J. SHAM. « Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects ». *Physical Review*. 140. 4. A1133-A1138. 1965 DOI : 10.1103/PhysRev.140.A1133

[37] W. KOHN. « v -Representability and Density Functional Theory ». *Physical Review Letters*. 51. 17. P. 1596-1598. 1983 DOI : 10.1103/PhysRevLett.51.1596

[38] Stefan GRIMME. « Accurate description of van der Waals complexes by density functional theory including empirical corrections ». *Journal of Computational Chemistry*. 25. 12. P. 1463-1473. 2004 DOI : 10.1002/jcc.20078

[39] M. DION et al. « Van der Waals Density Functional for General Geometries ». *Physical Review Letters*. 92. 24. P. 246401. 2004 DOI : 10.1103/PhysRevLett.92.246401

[40] Jiří KLIMEŠ, David R BOWLER et Angelos MICHAELIDES. « Chemical accuracy for the van der Waals density functional ». *Journal of Physics : Condensed Matter*. 22. 2. P. 022201. 2010 DOI : 10.1088/0953-8984/22/2/022201

[41] Jiří KLIMEŠ, David R. BOWLER et Angelos MICHAELIDES. « Van der Waals density functionals applied to solids ». *Physical Review B*. 83. 19. P. 195131. 2011 DOI : 10.1103/PhysRevB.83.195131

[42] Guo-Xu ZHANG et al. « van der Waals Interactions in Ionic and Semiconductor Solids ». *Physical Review Letters*. 107. 24. P. 245501. 2011 DOI : 10.1103/PhysRevLett.107.245501

[43] Ibrahim Cheik NJIFON et al. « Electronic Structure Investigation of the Bulk Properties of Uranium–Plutonium Mixed Oxides (U, Pu)O $_2$ ». *Inorganic Chemistry*. 57. 17. P. 10974-10983. 2018 DOI : 10.1021/acs.inorgchem.8b01561

[44] Martin S. TALLA NOUTACK et al. « First-principles investigation of the bulk properties of americium dioxide and sesquioxides ». *Physical Review Materials*. 3. 3. P. 035001. 2019 DOI : 10.1103/PhysRevMaterials.3.035001

[45] John P. PERDEW, Kieron BURKE et Matthias ERNZERHOF. « Generalized Gradient Approximation Made Simple ». *Physical Review Letters*. 77. 18. P. 3865-3868. 1996 DOI : 10.1103/PhysRevLett.77.3865

[46] Paul J. KELLY et M. S. S. BROOKS. « Electronic structure and ground-state properties of the actinide dioxides ». *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2*. 83. 7. P. 1189. 1987 DOI : 10.1039/f29878301189

[47] S. L. DUDAREV. « Effect of Mott-Hubbard correlations on the electronic structure and structural stability of uranium dioxide ». *Philosophical Magazine B*. 75. 5. P. 613-628. 1997 DOI : https://doi.org/10.1080/13642819708202343

[48] J. C. BOETTGER et A. K. RAY. « All-electron LCGTO calculations for uranium dioxide ». *International Journal of Quantum Chemistry*. 80. 4. P. 824-830. 2000 DOI : 10.1002/1097-461X(2000)80:4/5<824::AID-QUA30>3.0.CO;2-Z

[49] J. P. CROCOMBETTE et al. « Plane-wave pseudopotential study of point defects in uranium dioxide ». *Physical Review B*. 64. 10. P. 104107. 2001 DOI : 10.1103/PhysRevB.64.104107

[50] 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. P. 44-51. 2005 DOI : 10.1016/j.jnucmat.2005.07.003

[51] Axel D. BECKE. « A new mixing of Hartree–Fock and local density-functional theories ». *The Journal of Chemical Physics*. 98. 2. P. 1372-1377. 1993 DOI : 10.1063/1.464304

[52] J. P. PERDEW et Alex ZUNGER. « Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems ». *Physical Review B*. 23. 10. P. 5048-5079. 1981 DOI : 10.1103/PhysRevB.23.5048

[53] A. I. LICHTENSTEIN et M. I. KATSNELSON. « ***Ab initio*** calculations of quasiparticle band structure in correlated systems : LDA++ approach ». *Physical Review B*. 57. 12. P. 6884-6895. 1998 DOI : 10.1103/PhysRevB.57.6884

[54] S. L. DUDAREV et al. « Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide : An LSDA+U study ». *Physical Review B*. 57. 3. P. 1505-1509. 1998 DOI : 10.1103/PhysRevB.57.1505

[55] Erik R. YLVISAKER, Warren E. PICKETT et Klaus KOEPERNIK. « Anisotropy and magnetism in the LSDA + U method ». *Physical Review B*. 79. 3. P. 035103. 2009 DOI : 10.1103/PhysRevB.79.035103

[56] Akio KOTANI et Haruhiko OGASAWARA. « Theory of core-level spectroscopy in actinide systems ». *Physica B : Condensed Matter*. 186-188. P. 16-20. 1993 DOI : 10.1016/0921-4526(93)90485-0

[57] Gérald JOMARD et al. « Structural, thermodynamic, and electronic properties of plutonium oxides from first principles ». *Physical Review B*. 78. 7. P. 075125. 2008 DOI : 10.1103/PhysRevB.78.075125

[58] Boris DORADO et Philippe GARCIA. « First-principles DFT + U modeling of actinide-based alloys : Application to paramagnetic phases of UO 2 and (U,Pu) mixed oxides ». *Physical Review B*. 87. 19. P. 195139. 2013 DOI : 10.1103/PhysRevB.87.195139

[59] M. T. CZYŻYK et G. A. SAWATZKY. « Local-density functional and on-site correlations : The electronic structure of La 2 CuO 4 and LaCuO 3 ». *Physical Review B*. 49. 20. P. 14211-14228. 1994 DOI : 10.1103/PhysRevB.49.14211

[60] B DORADO et al. « Advances in first-principles modelling of point defects in UO_2 : f electron correlations and the issue of local energy minima ». *Journal of Physics : Condensed Matter*. 25. 33. P. 333201. 2013 DOI : 10.1088/0953-8984/25/33/333201

[61] Hua Y. GENG et al. « Interplay of defect cluster and the stability of xenon in uranium dioxide from density functional calculations ». *Physical Review B*. 82. 9. P. 094106. 2010 DOI : 10.1103/PhysRevB.82.094106

[62] B. MEREDIG et al. « Method for locating low-energy solutions within DFT + U ». *Physical Review B*. 82. 19. P. 195128. 2010 DOI : 10.1103/PhysRevB.82.195128

[63] B. AMADON, F. JOLLET et M. TORRENT. « γ and β cerium : LDA + U calculations of ground-state parameters ». *Physical Review B*. 77. 15. P. 155104. 2008 DOI : 10.1103/PhysRevB.77.155104

[64] Boris DORADO et al. « DFT + U calculations of the ground state and metastable states of uranium dioxide ». *Physical Review B*. 79. 23. P. 235125. 2009 DOI : 10.1103/PhysRevB.79.235125

[65] J. C. BOETTGER. « Predicted spin-orbit coupling effect on the magnetic ordering of crystalline uranium dioxide ». *The European Physical Journal B - Condensed Matter*. 36. 1. P. 15-20. 2003 DOI : 10.1140/epjb/e2003-00312-3

[66] Robert LASKOWSKI et al. « Magnetic structure and electric-field gradients of uranium dioxide : An *ab initio* study ». *Physical Review B*. 69. 14. P. 140408. 2004 DOI : 10.1103/PhysRevB.69.140408

[67] Boris DORADO et al. « Stability of oxygen point defects in UO 2 by first-principles DFT + U calculations : Occupation matrix control and Jahn-Teller distortion ». *Physical Review B*. 82. 3. P. 035114. 2010 DOI : 10.1103/PhysRevB.82.035114

[68] L. MA et A. K. RAY. « An ab initio study of PuO2±0.25, UO2±0.25, and U0.5Pu0.5O2±0.25 ». *The European Physical Journal B*. 81. 1. P. 103-113. 2011 DOI : 10.1140/epjb/e2011-10759-0

[69] James T. PEGG et al. « Magnetic structure of UO $_2$ and NpO $_2$ by first-principle methods ». *Physical Chemistry Chemical Physics*. 21. 2. P. 760-771. 2019 DOI : 10.1039/C8CP03581D

[70] Anthony K. RAPPE et William A. GODDARD. « Charge equilibration for molecular dynamics simulations ». *The Journal of Physical Chemistry*. 95. 8. P. 3358-3363. 1991 DOI : 10.1021/j100161a070

[71] Steven W. RICK, Steven J. STUART et B. J. BERNE. « Dynamical fluctuating charge force fields : Application to liquid water ». *The Journal of Chemical Physics*. 101. 7. P. 6141-6156. 1994 DOI : 10.1063/1.468398

[72] Aiichiro NAKANO. « Parallel multilevel preconditioned conjugate-gradient approach to variable-charge molecular dynamics ». *Computer Physics Communications*. 104. 1. P. 59-69. 1997 DOI : 10.1016/S0010-4655(97)00041-6

[73] P.J. MITCHELL et D FINCHAM. « Shell model simulations by adiabatic dynamics ». *Journal of Physics : Condensed Matter*. 5. 1031. 1993 DOI : 10.1088/0953-8984/5/8/006

[74] Paul DRUDE. « The theory of optics ». 1902

[75] C.A. COULOMB. « Premier mémoire sur l'électricité et le magnétisme ». *Histoire de l'Académie Royale des Sciences*. P. 569-577. 1785

[76] P EWALD. « Die Berechnung optischer und elektrostatischer Gitterpotentiale ». *Ann. Phys.* 64. P. 253-287. 1921

[77] R.W. HOCKNEY et J.W. EASTWOOD. « Computer simulation using particles ». *Bristol : Hilger*. 1988

[78] Tom DARDEN, Darrin YORK et Lee PEDERSEN. « Particle mesh Ewald : An N-log(N) method for Ewald sums in large systems ». 98. 12. 1993

[79] Philip M. MORSE. « Diatomic Molecules According to the Wave Mechanics. II. Vibrational Levels ». *Physical Review*. 34. 1. P. 57-64. 1929 DOI : 10.1103/PhysRev.34.57

[80] R. A. BUCKINGHAM. « The classical equation of state of gaseous helium, neon and argon ». *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*. 168. 933. P. 264-283. 1938 DOI : 10.1098/rspa.1938.0173

[81] D. Allan BROMLEY, éd. *Treatise on Heavy-Ion Science*. Boston, MA : Springer US, 1985. ISBN : 978-1-4615-8103-1. DOI : 10.1007/978-1-4615-8103-1. URL : http://link.springer.com/10.1007/978-1-4615-8103-1 (visité le 18/06/2024).

[82] Murray S. DAW et M. I. BASKES. « Semiempirical, Quantum Mechanical Calculation of Hydrogen Embrittlement in Metals ». *Physical Review Letters*. 50. 17. P. 1285-1288. 1983 DOI : 10.1103/PhysRevLett.50.1285

[83] Murray 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. P. 6443-6453. 1984 DOI : 10.1103/PhysRevB.29.6443

[84] Frank H. STILLINGER et Thomas A. WEBER. « Computer simulation of local order in condensed phases of silicon ». *Physical Review B*. 31. 8. P. 5262-5271. 1985 DOI : 10.1103/PhysRevB.31.5262

[85] J. TERSOFF. « New empirical approach for the structure and energy of covalent systems ». *Physical Review B*. 37. 12. P. 6991-7000. 1988 DOI : 10.1103/PhysRevB.37.6991

[86] Martin Z. BAZANT et Efthimios KAXIRAS. « Modeling of Covalent Bonding in Solids by Inversion of Cohesive Energy Curves ». *Physical Review Letters*. 77. 21. P. 4370-4373. 1996 DOI : 10.1103/PhysRevLett.77.4370

[87] M. I. BASKES. « Application of the Embedded-Atom Method to Covalent Materials : A Semiempirical Potential for Silicon ». *Physical Review Letters*. 59. 23. P. 2666-2669. 1987 DOI : 10.1103/PhysRevLett.59.2666

[88] Dylan M. ANSTINE et Olexandr ISAYEV. « Machine Learning Interatomic Potentials and Long-Range Physics ». *The Journal of Physical Chemistry A*. 127. 11. P. 2417-2431. 2023 DOI : 10.1021/acs.jpca.2c06778

[89] M. J. D. RUSHTON. « PPROFIT Documentation ». 2014

[90] B.M. ADAMS et al. « Dakota, A Multilevel Parallel Object-Oriented Framework for Design Optimization, Parameter Estimation, Uncertainty Quantification, and Sensitivity Analysis : Version 6.15 User's Manual ». *Sandia Technical Report*. SAND2020-12495. 2021

[91] K. GOVERS et al. « Comparison of interatomic potentials for UO2. Part I : Static calculations ». *Journal of Nuclear Materials*. 366. 1. P. 161-177. 2007 DOI : 10.1016/j.jnucmat.2006.12.070

[92] L. PETIT et al. « Electronic structure and ionicity of actinide oxides from first principles ». *Physical Review B*. 81. 4. P. 045108. 2010 DOI : 10.1103/PhysRevB.81.045108

[93] 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. P. 033101. 2007 DOI : 10.1103/PhysRevB.76.033101

[94] N.-D. MORELON et al. « A new empirical potential for simulating the formation of defects and their mobility in uranium dioxide ». *Philosophical Magazine*. 83. 13. P. 1533-1555. 2003 DOI : 10.1080/1478643031000091454

[95] C.B. BASAK, A.K. SENGUPTA et H.S. KAMATH. « Classical molecular dynamics simulation of UO2 to predict thermophysical properties ». *Journal of Alloys and Compounds*. 360. 1. P. 210-216. 2003 DOI : 10.1016/S0925-8388(03)00350-5

[96] Tatsumi ARIMA et al. « Evaluation of thermal properties of UO2 and PuO2 by equilibrium molecular dynamics simulations from 300 to 2000K ». *Journal of Alloys and Compounds*. 400. 1. P. 43-50. 2005 DOI : 10.1016/j.jallcom.2005.04.003

[97] Eugene YAKUB, Claudio RONCHI et Dragos STAICU. « Molecular dynamics simulation of premelting and melting phase transitions in stoichiometric uranium dioxide ». *The Journal of Chemical Physics*. 127. 9. P. 094508. 2007 DOI : 10.1063/1.2764484

[98] S.I. POTASHNIKOV et al. *ISJAEE*. 8. 43. 2007

[99] S.I. POTASHNIKOV et al. « High-precision molecular dynamics simulation of UO2–PuO2 : Pair potentials comparison in UO2 ». *Journal of Nuclear Materials*. 419. 1. P. 217-225. 2011 DOI : 10.1016/j.jnucmat.2011.08.033

[100] Elizabeth STIPPELL et al. « Building a DFT+U machine learning interatomic potential for uranium dioxide ». *Artificial Intelligence Chemistry*. 2. 1. P. 100042. 2024 DOI : 10.1016/j.aichem.2023.100042

[101] E. YAKUB, C. RONCHI et D. STAICU. « Computer simulation of defects formation and equilibrium in non-stoichiometric uranium dioxide ». *Journal of Nuclear Materials*. 389. 1. P. 119-126. 2009 DOI : 10.1016/j.jnucmat.2009.01.029

[102] Michael W. D. COOPER et al. « Thermophysical and anion diffusion properties of (U_x,Th_{1-x})O_2 ». *Proceedings of the Royal Society A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*. 470. 2171. P. 20140427. 2014 DOI : 10.1098/rspa.2014.0427

[103] M.J. RAHMAN, B. SZPUNAR et J.A. SZPUNAR. « Comparison of thermomechanical properties of (U_x,Th_{1-x})O_2, (U_x,Pu_{1-x})O_2 and (Pu_x,Th_{1-x})O_2 systems ». *Journal of Nuclear Materials*. 513. P. 8-15. 2019 DOI : 10.1016/j.jnucmat.2018.10.038

[104] P.S. GHOSH et al. « Melting behavior of (Th,U)O_2 and (Th,Pu)O_2 mixed oxides ». *Journal of Nuclear Materials*. 479. P. 112-122. 2016 DOI : 10.1016/j.jnucmat.2016.06.037

[105] Conor O.T. GALVIN et al. « Correlations for the specific heat capacity of (U x Pu 1 . x) 1 . y Gd y O 2 . z derived from molecular dynamics ». *Journal of Nuclear Materials*. 572. P. 154028. 2022 DOI : 10.1016/j.jnucmat.2022.154028

[106] C.O.T. GALVIN et al. « Using molecular dynamics to predict the solidus and liquidus of mixed oxides (Th,U)O_2, (Th,Pu)O_2 and (Pu,U)O_2 ». *Journal of Nuclear Materials*. 534. P. 152127. 2020 DOI : 10.1016/j.jnucmat.2020.152127

[107] I. CHEIK NJIFON et E. TORRES. « Phonons and thermophysical properties of $U_{1-x}Pu_xO_2$ mixed oxide (MOX) fuels ». *Journal of Nuclear Materials*. 537. P. 152158. 2020 DOI : 10.1016/j.jnucmat.2020.152158

[108] C TAKOUKAM-TAKOUNDJOU et al. « Optimization of a new interatomic potential to investigate the thermodynamic properties of hypo-stoichiometric mixed oxide fuel $U_{1-y}Pu_yO_{2-x}$ ». *Journal of Physics : Condensed Matter*. 32. 50. P. 505702. 2020 DOI : 10.1088/1361-648X/abace3

[109] Ericmoore JOSSOU et al. « Thermophysical properties of (U_xAm_{1-x})O_2 MOX fuel ». *Computational Materials Science*. 172. P. 109324. 2020 DOI : 10.1016/j.commatsci.2019.109324

[110] M R HESTENES et E STIEFEL. « Methods of conjugate gradients for solving linear systems ». *Journal of Research of the National Bureau of Standards*. 49. 6. 1952

[111] Nicholas METROPOLIS et al. « Equation of State Calculations by Fast Computing Machines ». *The Journal of Chemical Physics*. 21. 6. P. 1087-1092. 1953 DOI : 10.1063/1.1699114

[112] C.K. BIRDSALL et A.B. LANGDON. « Plasma Physics via Computer Simulation ». 1991 DOI : https://doi.org/10.1201/9781315275048

[113] Loup VERLET. « Computer "Experiments" on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules ». *Physical Review*. 159. 1. P. 98-103. 1967 DOI : 10.1103/PhysRev.159.98

[114] R. CAR et M. PARRINELLO. « Unified Approach for Molecular Dynamics and Density-Functional Theory ». *Physical Review Letters*. 55. 22. P. 2471-2474. 1985 DOI : 10.1103/PhysRevLett.55.2471

[115] Enrico FERMI. « Sulla quantizzazione del gas perfetto monoatomico ». *Rendiconti Lincei*. 3. P. 145. 1926

[116] P. A. M. DIRAC. « On the theory of quantum mechanics ». *Proceedings of the Royal Society A*. 112. 762. 1926

[117] Aidan P. THOMPSON et al. « LAMMPS - a flexible simulation tool for particle-based materials modeling at the atomic, meso, and continuum scales ». *Computer Physics Communications*. 271. P. 108171. 2022 DOI : 10.1016/j.cpc.2021.108171

[118] G. KRESSE et J. HAFNER. « *Ab initio* molecular dynamics for liquid metals ». *Physical Review B*. 47. 1. P. 558-561. 1993 DOI : 10.1103/PhysRevB.47.558

[119] G. KRESSE et J. FURTHMÜLLER. « Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set ». *Computational Materials Science*. 6. 1. P. 15-50. 1996 DOI : 10.1016/0927-0256(96)00008-0

[120] 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. P. 11169-11186. 1996 DOI : 10.1103/PhysRevB.54.11169

[121] J.W. GIBBS. « Elementary Principles in Statistical Mechanics ». 1902

[122] Ludwig BOLTZMANN. « Vorlesungen über Gastheorie ». 1898

[123] Stephen C. HARVEY, Robert K.-Z. TAN et Thomas E. CHEATHAM III. « The flying ice cube : Velocity rescaling in molecular dynamics leads to violation of energy equipartition ». *Journal of Computational Chemistry*. 19. 7. P. 726-740. 1998 DOI : https://doi.org/10.1002/(SICI)1096-987X(199805)19:7<726::AID-JCC4>3.0.CO;2-S

[124] H.C. ANDERSEN. « Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature ». *Journal of Chemical Physics*. 72. P. 2384-2393. 1980 DOI : https://doi.org/10.1063/1.439486

[125] H.J.C. BERENDSEN et al. « Molecular dynamics with coupling to an external bath ». *Journal of Chemical Physics*. 81. P. 3684-3690. 1984 DOI : https://doi.org/10.1063/1.448118

[126] Paul LANGEVIN. « Sur la théorie du mouvement brownien ». *Comptes-Rendus de l'Académie des Sciences*. 46. P. 530-532. 1908

[127] T. SCHNEIDER et E. STOLL. « Molecular-dynamics study of a three-dimensional one-component model for distortive phase transitions ». *Physical Review B*. 17. 3. P. 1302-1322. 1978 DOI : 10.1103/PhysRevB.17.1302

[128] Shuichi NOSÉ. « A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods ». *Journal of Chemical Physics*. 81. P. 511-519. 1984 DOI : https://doi.org/10.1063/1.447334

[129] William G. HOOVER. « Canonical dynamics : Equilibrium phase-space distributions ». *Physical Review A*. 31. 3. P. 1695-1697. 1985 DOI : 10.1103/PhysRevA.31.1695

[130] Shuichi NOSÉ et M.L. KLEIN. « Constant pressure molecular dynamics for molecular systems ». *Molecular Physics*. 50. 5. 1984 DOI : doi.org/10.1080/00268978300102851

[131] William G. HOOVER. « Constant-pressure equations of motion ». *Physical Review A*. 34. 3. P. 2499-2500. 1986 DOI : 10.1103/PhysRevA.34.2499

[132] P. CARNEVALI, F. ERCOLESSI et E. TOSATTI. « Melting and nonmelting behavior of the Au(111) surface ». *Physical Review B*. 36. 12. P. 6701-6704. 1987 DOI : 10.1103/PhysRevB.36.6701

[133] Furio ERCOLESSI, Wanda ANDREONI et Erio TOSATTI. « Melting of small gold particles : Mechanism and size effects ». *Physical Review Letters*. 66. 7. P. 911-914. 1991 DOI : 10.1103/PhysRevLett.66.911

[134] M. H. F SLUITER et Y KAWAZOE. « Prediction of the mixing enthalpy of alloys ». *Europhysics Letters (EPL)*. 57. 4. P. 526-532. 2002 DOI : 10.1209/epl/i2002-00493-3

[135] Martin S. TALLA NOUTACK et al. « Structural, electronic and energetic properties of uranium–americium mixed oxides $U_{1-y}Am_{y2}$ using DFT+*U* calculations ». *Journal of Physics : Condensed Matter*. 31. 48. P. 485501. 2019 DOI : 10.1088/1361-648X/ab395e

[136] F. CRICCHIO et al. « High-pressure melting of lead ». *Physical Review B*. 73. 14. P. 140103. 2006 DOI : 10.1103/PhysRevB.73.140103

[137] J. BOUCHET et al. « Melting curve of aluminum up to 300 GPa obtained through *ab initio* molecular dynamics simulations ». *Physical Review B*. 80. 9. P. 094102. 2009 DOI : 10.1103/PhysRevB.80.094102

[138] C.O.T. GALVIN, R.W. GRIMES et P.A. BURR. « A molecular dynamics method to identify the liquidus and solidus in a binary phase diagram ». *Computational Materials Science*. 186. P. 110016. 2021 DOI : 10.1016/j.commatsci.2020.110016

[139] A. B. BELONOSHKO et al. « Melting and critical superheating ». *Physical Review B*. 73. 1. P. 012201. 2006 DOI : 10.1103/PhysRevB.73.012201

[140] Sergio M. DAVIS et al. « High-pressure melting curve of hydrogen ». *The Journal of Chemical Physics*. 129. 19. P. 194508. 2008 DOI : 10.1063/1.3013704

[141] L BURAKOVSKY et al. « Z methodology for phase diagram studies : platinum and tantalum as examples ». *Journal of Physics : Conference Series*. 500. 16. P. 162001. 2014 DOI : 10.1088/1742-6596/500/16/162001

[142] Dafang LI, Ping ZHANG et Jun YAN. « Ab initio molecular dynamics study of high-pressure melting of beryllium oxide ». *Scientific Reports*. 4. 1. P. 4707. 2014 DOI : 10.1038/srep04707

[143] C. M. LIU et al. « Melting curves and structural properties of tantalum from the modified-Z method ». *Journal of Applied Physics*. 118. 23. P. 235901. 2015 DOI : 10.1063/1.4937563

[144] F. GONZÁLEZ-CATALDO, S. DAVIS et G. GUTIÉRREZ. « Z method calculations to determine the melting curve of silica at high pressures ». *Journal of Physics : Conference Series*. 720. P. 012032. 2016 DOI : 10.1088/1742-6596/720/1/012032

[145] Felipe GONZÁLEZ-CATALDO, Fernando CORVACHO et Gonzalo GUTIÉRREZ. « Melting curve of Si by means of the Z-method ». *Journal of Physics : Conference Series*. 1043. P. 012038. 2018 DOI : 10.1088/1742-6596/1043/1/012038

[146] J. R. MORRIS et al. « Melting line of aluminum from simulations of coexisting phases ». *Physical Review B*. 49. 5. P. 3109-3115. 1994 DOI : 10.1103/PhysRevB.49.3109

[147] Anatoly B. BELONOSHKO. « Molecular dynamics of $MgSiO_3$ perovskite at high pressures : Equation of state, structure, and melting transition ». *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 58. 19. P. 4039. 1994 DOI : 10.1016/0016-7037(94)90265-8

[148] R. E. NETTLETON et M. S. GREEN. « Expression in Terms of Molecular Distribution Functions for the Entropy Density in an Infinite System ». *The Journal of Chemical Physics*. 29. 6. P. 1365-1370. 1958 DOI : 10.1063/1.1744724

[149] Pablo M. PIAGGI et Michele PARRINELLO. « Entropy based fingerprint for local crystalline order ». *The Journal of Chemical Physics*. 147. 11. P. 114112. 2017 DOI : 10.1063/1.4998408

[150] W. VOIGT. *Lehrbuch der Kristallphysik*. 962. 1928

[151] A. REUSS. *Z. angew. Math. Mech.* 9. 55. 1928

[152] R. HILL. « The Elastic Behaviour of a Crystalline Aggregate ». *Proceedings of the Physical Society*. Section A 65. P. 349. 1952

[153] Alexander STUKOWSKI. « Structure identification methods for atomistic simulations of crystalline materials ». *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*. 20. 4. P. 045021. 2012 DOI : 10.1088/0965-0393/20/4/045021

[154] Florent LEBRETON. « Synthèse et caractérisation d'oxydes mixtes d'uranium et d'américium ». *Université de Limoges*. 2014

[155] Enrica EPIFANO. « Study of the U-Am-O ternary phase diagram ». *Université Paris-Saclay*. 2017

[156] C. SARI et E. ZAMORANI. « An investigation in the americium oxide system ». *Journal of Nuclear Materials*. 37. 3. P. 324-330. 1970 DOI : 10.1016/0022-3115(70)90162-5

[157] S CASALTA. « ETUDE DES PROPRIETES DU SYSTEME Am-O EN VUE DE LA TRANSMUTATION DE L'AMERICIUM 241 EN REACTEUR A NEUTRONS RAPIDES ». *Aix-Marseille I*. 1996

[158] C. THIRIET et R.J.M. KONINGS. « Chemical thermodynamic representation of AmO2.x ». *Journal of Nuclear Materials*. 320. 3. P. 292-298. 2003 DOI : 10.1016/S0022-3115(03)00188-0

[159] P. GOTCU-FREIS et al. « A thermodynamic study of the Pu–Am–O system ». *Journal of Nuclear Materials*. 414. 3. P. 408-421. 2011 DOI : 10.1016/j.jnucmat.2011.05.014

[160] Enrica EPIFANO et al. « Insight into the Am–O Phase Equilibria : A Thermodynamic Study Coupling High-Temperature XRD and CALPHAD Modeling ». *Inorganic Chemistry*. 56. 13. P. 7416-7432. 2017 DOI : 10.1021/acs.inorgchem.7b00572

[161] D. H. TEMPLETON et Carol H. DAUBEN. « Crystal Structures of Americium Compounds [1] ». *Journal of the American Chemical Society*. 75. 18. P. 4560-4562. 1953 DOI : 10.1021/ja01114a051

[162] T.D. CHIKALLA et L. EYRING. « Phase relationships in the americium-oxygen system ». *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*. 30. 1. P. 133-145. 1968 DOI : 10.1016/0022-1902(68)80072-7

[163] C. HURTGEN et J. FUGER. « Self-irradiation effects in americium oxides ». *Inorganic and Nuclear Chemistry Letters*. 13. 3. P. 179-188. 1977 DOI : 10.1016/0020-1650(77)80091-3

[164] R D BAYBARZ. « HIGH-TEMPERATURE PHASES, CRYSTAL STRUCTURES AND THE MELTING POINTS FOR SEVERAL OF THE TRANSPLUTONIUM SESQUIOXIDES ». *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*. 35. P. 4149-4158. 1973

[165] K. MINATO et al. « Thermochemical and thermophysical properties of minor actinide compounds ». *Journal of Nuclear Materials*. 389. 1. P. 23-28. 2009

[166] Florent LEBRETON et al. « In-situ X-ray diffraction study of phase transformations in the Am–O system ». *Journal of Solid State Chemistry*. 196. P. 217-224. 2012 DOI : 10.1016/j.jssc.2012.06.027

[167] Rudy J. M. KONINGS et al. « The Thermodynamic Properties of the f -Elements and their Compounds. Part 2. The Lanthanide and Actinide Oxides ». *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. 43. 1. P. 013101. 2014 DOI : 10.1063/1.4825256

[168] Tsuyoshi NISHI et al. « Local and electronic structure of Am2O3 and AmO2 with XAFS spectroscopy ». *Journal of Nuclear Materials*. 401. 1. P. 138-142. 2010 DOI : 10.1016/j.jnucmat.2010.04.011

[169] Martin S. Talla NOUTACK et al. « Electron polarons and donor point defects in americium dioxide AmO_2 ». *Physical Review B*. 101. 2. P. 024108. 2020 DOI : 10.1103/PhysRevB.101.024108

[170] P S GHOSH et A ARYA. « Evidence of vacancy ordered structures in PuO2Àx and AmO2Àx from first-principles calculations ». 2023

[171] W. H. ZACHARIASEN. « Crystal chemical studies of the 5f-series of elements. XII. New compounds representing known structure types ». *Acta Crystallographica*. 2. 6. P. 388-390. 1949 DOI : 10.1107/S0365110X49001016

[172] D. PRIEUR et al. « Fabrication and characterization of minor actinides bearing fuels obtained by conventional powder metallurgy process ». *Powder Technology*. 208. 2. P. 553-557. 2011 DOI : 10.1016/j.powtec.2010.08.058

[173] J.A. FAHEY, R.P. TURCOTTE et T.D. CHIKALLA. « Thermal expansion of the actinide dioxides ». *Inorganic and Nuclear Chemistry Letters*. 10. 6. P. 459-465. 1974 DOI : 10.1016/0020-1650(74)80067-X

[174] L R MORSS et J. FUGER. « ENTHALPY FORMATION OF AMERICIUM DIOXIDE AND A THERMOCHEMICAL ESTIMATE OF THE ELECTRODE POTENTIAL Am4+/Am3+ ». *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*. 43. P. 2059-2064. 1981

[175] L R MORSS et D.C. SONNENBERGER. « ENTHALPY OF FORMATION OF AMERICIUM SESQUIOXIDE ; SYSTEMATICS OF ACTINIDE SESQUIOXIDE THERMOCHEMISTRY ». *Journal of Nuclear Materials*. 130. P. 266-272. 1985

[176] R.J.M. KONINGS. « The heat capacity and entropy of actinide(IV) compounds ». *The Journal of Chemical Thermodynamics*. 36. 2. P. 121-126. 2004 DOI : 10.1016/j.jct.2003.10.003

[177] Tsuyoshi NISHI et al. « Heat capacities and thermal conductivities of AmO_2 and $AmO_{1.5}$ ». *Journal of Nuclear Materials*. 414. 2. P. 109-113. 2011 DOI : 10.1016/j.jnucmat.2011.01.019

[178] U BENEDICT et al. « Actinide compounds under pressure ». *Journal of Alloys and Compounds*. 181. 1. P. 1-12. 1992 DOI : 10.1016/0925-8388(92)90292-H

[179] M. IDIRI et al. « Behavior of actinide dioxides under pressure : UO_2 and ThO_2 ». *Physical Review B*. 70. 1. P. 014113. 2004 DOI : 10.1103/PhysRevB.70.014113

[180] Yong LU et al. « Electronic, mechanical, and thermodynamic properties of americium dioxide ». *Journal of Nuclear Materials*. 441. 1. P. 411-420. 2013 DOI : 10.1016/j.jnucmat.2013.06.043

[181] Wen HUANG et Haichuan CHEN. « Investigation of the elastic, hardness, and thermodynamic properties of actinide oxides ». *Physica B : Condensed Matter*. 449. P. 133-137. 2014 DOI : 10.1016/j.physb.2014.05.024

[182] P. S. GHOSH et A. ARYA. « Evidence of vacancy ordered structures in $PuO_{2.x}$ and $AmO_{2.x}$ from first-principles calculations ». *Physical Chemistry Chemical Physics*. 25. 20. P. 14117-14125. 2023 DOI : 10.1039/D3CP00971H

[183] Chikashi SUZUKI et al. « Core-hole effect on XANES and electronic structure of minor actinide dioxides with fluorite structure ». *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 73. 2. P. 209-216. 2012 DOI : 10.1016/j.jpcs.2011.10.043

[184] Xiao-Dong WEN et al. « Effect of spin-orbit coupling on the actinide dioxides AnO2 (An=Th, Pa, U, Np, Pu, and Am) : A screened hybrid density functional study ». *The Journal of Chemical Physics*. 137. 15. P. 154707. 2012 DOI : 10.1063/1.4757615

[185] Chikashi SUZUKI et al. « DFT study on the electronic structure and chemical state of Americium in an (Am,U) mixed oxide ». *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 74. 12. P. 1769-1774. 2013 DOI : 10.1016/j.jpcs.2013.07.006

[186] A. BENDJEDID et al. « GGA+U study on phase transition, optoelectronic and magnetic properties of AmO2 with spin–orbit coupling ». *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 396. P. 190-197. 2015 DOI : 10.1016/j.jmmm.2015.08.020

[187] 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. P. 033101. 2007 DOI : 10.1103/PhysRevB.76.033101

[188] John P. PERDEW. « Density functional theory and the band gap problem ». *International Journal of Quantum Chemistry*. 28. P. 497-523. 2009 DOI : 10.1002/qua.560280846

[189] Daniel I. KHOMSKII. *Transition Metal Compounds*. Cambridge : Cambridge University Press, 2014. ISBN : 978-1-107-02017-7. DOI : 10.1017/CBO9781139096782. URL : https://www.cambridge.org/core/product/037907D3274F602D84CFECA02A493395.

[190] N. F. MOTT. « Metal-Insulator Transition ». *Reviews of Modern Physics*. 40. 4. P. 677-683. 1968 DOI : 10.1103/RevModPhys.40.677

[191] D. G. KARRAKER. « Magnetic susceptibility of 243AmO2 ». *The Journal of Chemical Physics*. 63. 7. P. 3174-3175. 1975 DOI : 10.1063/1.431749

[192] J.M. FRIEDT et al. « 237Np MOSSBAUER STUDY OF THE AFTER EFFECTS OF THE 241Am \alpha -DECAY IN SOME METALLIC AND INSULATING HOSTS ». *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 40. P. 279-287. 1979

[193] A. BŒUF et al. « Neutron diffraction study of 243AmO2 ». *Journal de Physique Lettres*. 40. 14. P. 335-338. 1979 DOI : 10.1051/jphyslet:019790040014033500

[194] Yo TOKUNAGA et al. « NMR Evidence for the 8.5 K Phase Transition in Americium Dioxide ». *Journal of the Physical Society of Japan*. 79. 5. 2010 DOI : https://doi.org/10.1143/JPSJ.79.053705

[195] Gerrit van der LAAN et B. T. THOLE. « X-ray-absorption sum rules in jj -coupled operators and ground-state moments of actinide ions ». *Physical Review B*. 53. 21. P. 14458-14469. 1996 DOI : 10.1103/PhysRevB.53.14458

[196] G. van der LAAN et al. « Applicability of the Spin-Orbit Sum Rule for the Actinide 5 f States ». *Physical Review Letters*. 93. 9. P. 097401. 2004 DOI : 10.1103/PhysRevLett.93.097401

[197] T D CHIKALLA et al. *Proceedings of International on Colloquium on High Temperature Phase Transformations, CNRS Publ.* 205. P. 351. 1973

[198] R.E. MCHENRY. « Melting Points of Curium and Americium Oxides ». *Trans. Am. Nucl. Soc*. 8. P. 75. 1965

[199] E. EPIFANO et al. « Behaviour of (U,Am)O_2 in oxidizing conditions : a high-temperature XRD study ». *Journal of Nuclear Materials*. 531. P. 151991. 2020 DOI : 10.1016/j.jnucmat.2020.151991

[200] E. EPIFANO et al. « High temperature heat capacity of (U,Am)$O_{2\pm x}$ ». *Journal of Nuclear Materials*. 494. P. 95-102. 2017 DOI : 10.1016/j.jnucmat.2017.07.009

[201] E. EPIFANO et al. « Melting behaviour of uranium-americium mixed oxides under different atmospheres ». *The Journal of Chemical Thermodynamics*. 140. P. 105896. 2020 DOI : 10.1016/j.jct.2019.105896

[202] K. MAYER et al. « On the valency state of americium in (U0.5Am0.5)O2_x ». *Journal of Alloys and Compounds*. 213/214. P. 456-459. 1994

[203] Damien PRIEUR et al. « Local Structure and Charge Distribution in Mixed Uranium–Americium Oxides : Effects of Oxygen Potential and Am Content ». *Inorganic Chemistry*. 50. 24. P. 12437-12445. 2011 DOI : 10.1021/ic200910f

[204] Florent LEBRETON et al. « Peculiar Behavior of (U,Am)O $_{2-\delta}$ Compounds for High Americium Contents Evidenced by XRD, XAS, and Raman Spectroscopy ». *Inorganic Chemistry*. 54. 20. P. 9749-9760. 2015 DOI : 10.1021/acs.inorgchem.5b01357

[205] E. EPIFANO et al. « Extreme multi-valence states in mixed actinide oxides ». *Communications Chemistry*. 2. 1. P. 59. 2019 DOI : 10.1038/s42004-019-0161-0

[206] Morgane ROCHEDY et al. « D4.4 Final report on thermodynamic models of U-Pu-Am-Np-O systems ». *PATRICIA H2020 Deliverable*. 2024

[207] Gregory LEINDERS et al. « Accurate lattice parameter measurements of stoichiometric uranium dioxide ». *Journal of Nuclear Materials*. 459. P. 135-142. 2015 DOI : 10.1016/j.jnucmat.2015.01.029

[208] D.G MARTIN. « The thermal expansion of solid UO2 and (U, Pu) mixed oxides — a review and recommendations ». *Journal of Nuclear Materials*. 152. 2. P. 94-101. 1988 DOI : 10.1016/0022-3115(88)90315-7

[209] Damien PRIEUR et al. « Influence of the Microstructure on the $U_{1-y}Am_yO_{2-x}$ (y= 0.1 ; 0.15) Pellet Macroscopic Swelling ». In : Materials Challenges for Future Nuclear Fission and Fusion Technologies. 27 oct. 2010, p. 104-108. DOI : 10.4028/www.scientific.net/AST.73.104. URL : https://www.scientific.net/AST.73.104 (visité le 12/01/2024).

[210] Denis HORLAIT et al. « U1-xAmxO2±δ MABB Fabrication in the Frame of the DIAMINO Irradiation Experiment ». *Procedia Chemistry*. 7. P. 485-492. 2012 DOI : 10.1016/j.proche.2012.10.074

[211] M. VESPA et al. « Fabrication and characterization of (U, Am)O2.x transmutation targets ». *Journal of Nuclear Materials*. 421. 1. P. 80-88. 2012 DOI : 10.1016/j.jnucmat.2011.11.055

[212] Florent LEBRETON et al. « Fabrication and characterization of U1.Am O2± compounds with high americium contents (x= 0.3, 0.4 and 0.5) ». *Journal of Nuclear Materials*. 439. 1. P. 99-102. 2013 DOI : 10.1016/j.jnucmat.2013.03.074

[213] E. REMY et al. « Fabrication of uranium–americium mixed oxide pellet from microsphere precursors : Application of CRMP process ». *Journal of Nuclear Materials*. 453. 1. P. 214-219. 2014 DOI : 10.1016/j.jnucmat.2014.06.048

[214] M. CAISSO. « Etude structurale de la synthèse de microsphères d'U1-xAmxO2±δ dédiées à la fabrication de couvertures chargées en américium ». *Université de Montpellier*. 2016

[215] Tsuyoshi NISHI, Masami NAKADA et Masaru HIRATA. « Lattice parameter functions of (Am y U 1.y)O 2.x based on XRD and XANES measurements ». *Journal of Solid State Chemistry*. 256. P. 252-255. 2017 DOI : 10.1016/j.jssc.2017.09.011

[216] O.S. VĂLU et al. « The low-temperature heat capacity of (U1-yAm)O 2. for y = 0.08 and 0.20 ». *Journal of Nuclear Materials*. 507. P. 126-134. 2018 DOI : 10.1016/j.jnucmat.2018.04.037

[217] Jean-Christophe GRIVEAU et al. « Low-temperature heat capacity and magnetism in (U1. y Ln y)O2 and (U1. y Am y)O2 (y = 0.01 . 0.05) solid solutions : Effects of substitution and self-irradiation ». *Journal of Applied Physics*. 132. 18. P. 185103. 2022 DOI : 10.1063/5.0112674

[218] Jean-François VIGIER et al. « Synthesis and characterization of homogeneous (U,Am)O $_2$ and (U,Pu,Am)O $_2$ nanopowders ». *CrystEngComm*. 24. 36. P. 6338-6348. 2022 DOI : 10.1039/D2CE00527A

[219] Romain VAUCHY et al. « Lattice parameters of fluorite-structured uranium–americium mixed oxides ». *Journal of Nuclear Materials*. 584. P. 154576. 2023 DOI : 10.1016/j.jnucmat.2023.154576

[220] J.K. FINK, M.G. CHASANOV et L. LEIBOWITZ. « THERMOPHYSICAL PROPERTIES OF URANIUM DIOXIDE ». *Journal of Nuclear Materials*. 102. P. 17-25. 1981

[221] J. RALPH et G.J. HYLAND. « EMPIRICAL CONFIRMATION OF A BREDIG TRANSITION IN UO_2 ». *Journal of Nuclear Materials*. 132. P. 76. 1985

[222] Hideaki INABA, Keiji NAITO et Masaomi OGUMA. « Heat capacity measurement of U1.yGdyO2 ($0.00 \leq y \leq 0.142$) from 310 to 1500 K ». *Journal of Nuclear Materials*. 149. 3. P. 341-348. 1987 DOI : 10.1016/0022-3115(87)90536-8

[223] J P HIERNAUT, G J HYLAND et C RONCHI. « Premelting transition in uranium dioxide ». *International Journal of Thermophysics*. 14. 2. 1993

[224] C. RONCHI, J P HIERNAUT et G.J. HYLAND. « Laboratory Measurement of the Heat Capacity of Urania up to 8000 K : I. Experiment ». *Nuclear Science and Engineering*. 113. 1. P. 1. 1993

[225] C RONCHI. « On the thermal conductivity and diffusivity of solid and liquid uranium dioxide ». *Journal of Physics : Condensed Matter*. 6. 38. P. L561-L567. 1994 DOI : 10.1088/0953-8984/6/38/001

[226] Masaki AMAYA, Katsumi UNE et Kazuo MINATO. « Heat capacity measurements on unirradiated and irradiated fuel pellets ». *Journal of Nuclear Materials*. 294. 1. P. 1-7. 2001 DOI : 10.1016/S0022-3115(01)00450-0

[227] T.R. PAVLOV et al. « Measurement and interpretation of the thermo-physical properties of UO_2 at high temperatures : The viral effect of oxygen defects ». *Acta Materialia*. 139. P. 138-154. 2017 DOI : 10.1016/j.actamat.2017.07.060

[228] A. S. DWORKIN et Max A. BREDIG. « Diffuse transition and melting in fluorite and antifluorite type of compounds. Heat content of potassium sulfide from 298 to 1260.degree.K ». *The Journal of Physical Chemistry*. 72. 4. P. 1277-1281. 1968 DOI : 10.1021/j100850a035

[229] D BATHELLIER et al. « Heat capacity of UO2 and PuO2 from ab initio molecular dynamics simulations ». *To be published*. 2025

[230] Ajay ANNAMAREDDY et Jacob EAPEN. « Low Dimensional String-like Relaxation Underpins Superionic Conduction in Fluorites and Related Structures ». *Scientific Reports*. 7. 1. P. 44149. 2017 DOI : 10.1038/srep44149

[231] Hao ZHANG et al. « Superionic UO_2 : A model anharmonic crystalline material ». *The Journal of Chemical Physics*. 150. 17. P. 174506. 2019 DOI : 10.1063/1.5091042

[232] Hao ZHANG, Xinyi WANG et Jack F. DOUGLAS. « Localization model description of diffusion and structural relaxation in superionic crystalline UO_2 ». *The Journal of Chemical Physics*. 151. 7. P. 071101. 2019 DOI : 10.1063/1.5115067

[233] Paul C. M. FOSSATI, Alain CHARTIER et Alexandre BOULLE. « Structural Aspects of the Superionic Transition in AX_2 Compounds With the Fluorite Structure ». *Frontiers in Chemistry*. 9. P. 723507. 2021 DOI : 10.3389/fchem.2021.723507

[234] Michael T. HUTCHINGS. « High-temperature studies of UO2 and ThO2 using neutron scattering techniques ». *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2*. 83. 7. P. 1083. 1987 DOI : 10.1039/f29878301083

[235] J.H. HARDING, D.G MARTIN et P.E. POTTER. « Thermophysical and thermochemical properties of fast reactor materials ». *EUR-12402 report*. 1989

[236] C. RONCHI et G.J. HYLAND. « Analysis of recent measurements of the heat capacity of uranium dioxide ». *Journal of Alloys and Compounds*. 213-214. P. 159-168. 1994 DOI : 10.1016/0925-8388(94)90897-4

[237] J B BOYCE et al. « ION DYNAMICS AND SUBLATTICE MELTING IN THE SUPERIONIC ». *Solid State Communications*. 21. 10. 1977

[238] Michael J CASTIGLIONE et Paul A MADDEN. « Fluoride ion disorder and clustering in superionic PbF_2 ». *Journal of Physics : Condensed Matter*. 13. 44. P. 9963-9983. 2001 DOI : 10.1088/0953-8984/13/44/311

[239] Pauline SIMONNIN et al. « Phase Transition and Liquid-like Superionic Conduction in Ag_2S ». *The Journal of Physical Chemistry C*. 124. 18. P. 10150-10158. 2020 DOI : 10.1021/acs.jpcc.0c00260

[240] Johan KLARBRING, Natalia V. SKORODUMOVA et Sergei I. SIMAK. « Finite-temperature lattice dynamics and superionic transition in ceria from first principles ». *Physical Review B*. 97. 10. P. 104309. 2018 DOI : 10.1103/PhysRevB.97.104309

[241] O.S. VĂLU et al. « Heat capacity, thermal conductivity and thermal diffusivity of uranium–americium mixed oxides ». *Journal of Alloys and Compounds*. 614. P. 144-150. 2014 DOI : 10.1016/j.jallcom.2014.05.083

[242] Chas. G. MAIER et K. K. KELLEY. « AN EQUATION FOR THE REPRESENTATION OF HIGH-TEMPERATURE HEAT CONTENT DATA [1] ». *Journal of the American Chemical Society*. 54. 8. P. 3243-3246. 1932 DOI : 10.1021/ja01347a029

[243] Emre CAGLAK et Pierre-Etienne LABEAU. « Lattice parameter of Am, Np bearing MOX fuel : an empirical potential study ». *Journal of Physics Communications*. 5. 3. P. 035012. 2021 DOI : 10.1088/2399-6528/abe921

[244] R.A HEIN et Flagella P.N. « Technical Report GEMP-578 ». 1968

[245] L. LEIBOWITZ, L.W. MISHLER et M.G. CHASANOV. « Enthalpy of solid uranium dioxide from 2500 °K to its melting point ». *Journal of Nuclear Materials*. 29. 3. P. 356. 1969

[246] J B WACHTMAN et M L WHEAT. « ELASTIC CONSTANTS OF SINGLE CRYSTAL UOz AT 25" C ». *Journal of Nuclear Materials*. 16. P. 39-41. 1965

[247] M. KATO et T. MATSUMOTO. *Thermal and Mechanical Properties of UO2 and PuO2*. 2015.

[248] D.G. MARTIN. « The elastic constants of polycrystalline UO2 and (U,Pu) mixed oxides : a review and recommendations ». *High Temperatures - High Pressures*. 21. 1. P. 13-24. 1989

[249] L Van BRUTZEL. « Report on simulations of mechanical properties of MOX under irradiation ». *INSPYRE Deliverable D3.2*. 2020

[250] J. SCHOENES. « Optical properties and electronic structure of UO2 ». *Journal of Applied Physics*. 49. 3. P. 1463-1465. 1978 DOI : 10.1063/1.324978

[251] Lindsay E. ROY et al. « Dispersion in the Mott insulator UO_2 : A comparison of photoemission spectroscopy and screened hybrid density functional theory ». *Journal of Computational Chemistry*. 29. 13. P. 2288-2294. 2008 DOI : 10.1002/jcc.21036

[252] J. FABER, G. H. LANDER et B. R. COOPER. « Neutron-Diffraction Study of U O 2 : Observation of an Internal Distortion ». *Physical Review Letters*. 35. 26. P. 1770-1773. 1975 DOI : 10.1103/PhysRevLett.35.1770

[253] P BURLET et al. « Neutron diffraction on actinides ». *Journal of the Less Common Metals*. 121. P. 121-139. 1986 DOI : 10.1016/0022-5088(86)90521-7

[254] G. AMORETTI et al. « 5f -electron states in uranium dioxide investigated using high-resolution neutron spectroscopy ». *Physical Review B*. 40. 3. P. 1856-1870. 1989 DOI : 10.1103/PhysRevB.40.1856

[255] K. IKUSHIMA et al. « First-order phase transition in UO 2 : 235 U and 17 O NMR study ». *Physical Review B*. 63. 10. P. 104404. 2001 DOI : 10.1103/PhysRevB.63.104404

[256] E. BLACKBURN et al. « Spherical neutron spin polarimetry of anisotropic magnetic fluctuations in U O 2 ». *Physical Review B*. 72. 18. P. 184411. 2005 DOI : 10.1103/PhysRevB.72.184411

[257] S. B. WILKINS et al. « Direct observation of electric-quadrupolar order in U O 2 ». *Physical Review B*. 73. 6. P. 060406. 2006 DOI : 10.1103/PhysRevB.73.060406

[258] James J HUNTZICKER et Edgar F WESTRUM. « The magnetic transition, heat capacity, and thermodynamic properties of uranium dioxide from 5 to 350 Kt ». *J. Chem. Thermofynamics*. 3. P. 61-76. 1971

[259] Boris DORADO et Philippe GARCIA. « First-principles DFT + U modeling of actinide-based alloys : Application to paramagnetic phases of UO 2 and (U,Pu) mixed oxides ». *Physical Review B*. 87. 19. P. 195139. 2013 DOI : 10.1103/PhysRevB.87.195139

[260] W.L. LYON et W.E. BAILY. « THE SOLID-LIQUID PHASE DIAGRAM FOR THE UO2-PuO2 SYSTEM + ». *Journal of Nuclear Materials*. 22. P. 332-339. 1967

[261] E LATTA et E FRYXELL. « DETERMINATION OF SOLIDUS-LIQUIDUS TEMPERATURES IN THE UO_{2+x} SYSTEM (-0.50 < x < 0.20) ». *Journal of Nuclear Materials*. 35. 2. P. 195-210. 1970 DOI : 10.1016/0022-3115(70)90100-5

[262] Toshimichi TACHIBANA et al. « Determination of Melting Point of Mixed-Oxide Fuel Irradiated in Fast Breeder Reactor ». *Journal of Nuclear Science and Technology*. 22. 2. P. 155-157. 1985 DOI : 10.1080/18811248.1985.9735640

[263] C RONCHI et M SHEINDLIN. « Laser-Pulse Melting of Nuclear Refractory Ceramics ». *International Journal of Thermophysics*. 23. 1. 2002

[264] D. MANARA, R. PFLIEGER et M. SHEINDLIN. « Advances in the Experimental Determination of the Uranium–Oxygen Phase Diagram at High Temperature ». *International Journal of Thermophysics*. 26. 4. P. 1193-1206. 2005 DOI : 10.1007/s10765-005-6711-y

[265] M. KATO et al. « Solidus and liquidus temperatures in the UO_2–PuO_2 system ». *Journal of Nuclear Materials*. 373. 1. P. 237-245. 2008 DOI : 10.1016/j.jnucmat.2007.06.002

[266] D. PRIEUR et al. « Melting behaviour of americium-doped uranium dioxide ». *The Journal of Chemical Thermodynamics*. 97. P. 244-252. 2016 DOI : 10.1016/j.jct.2016.02.003

[267] R. BÖHLER et al. « Recent advances in the study of the UO2–PuO2 phase diagram at high temperatures ». *Journal of Nuclear Materials*. 448. 1. P. 330-339. 2014 DOI : 10.1016/j.jnucmat.2014.02.029

[268] Shuhei MIWA et al. « Phase behavior of PuO2.x with addition of 9% Am ». *Journal of Alloys and Compounds*. 444-445. P. 610-613. 2007 DOI : 10.1016/j.jallcom.2006.10.059

[269] Haruyoshi OTOBE, Mitsuo AKABORI et Yasuo ARAI. « Oxygen potential measurements of Am0.5Pu0.5O2.x by EMF method ». *Journal of Nuclear Materials*. 389. 1. P. 68-71. 2009 DOI : 10.1016/j.jnucmat.2009.01.009

[270] P. FOUQUET-MÉTIVIER. « Study of the influence of americium on thermodynamic and structural properties of (U,Pu)O2±x mixed oxides ». *Université Paris-Saclay*. 2022

[271] P. FOUQUET-MÉTIVIER et al. « Investigation of the solid/liquid phase transitions in the U–Pu–O system ». *Calphad*. 80. P. 102523. 2023 DOI : 10.1016/j.calphad.2022.102523

[272] Masahiko OSAKA, Ken KUROSAKI et Shinsuke YAMANAKA. « Oxygen potential of (Pu0.91Am0.09)O2.x ». *Journal of Nuclear Materials*. 357. 1. P. 69-76. 2006 DOI : 10.1016/j.jnucmat.2006.05.044

[273] Renaud C. BELIN et al. « Role of Cation Interactions in the Reduction Process in Plutonium–Americium Mixed Oxides ». *Inorganic Chemistry*. 52. 6. P. 2966-2972. 2013 DOI : 10.1021/ic3023776

[274] Damien PRIEUR et al. « Local and Electronic Structure of Americium-Bearing PuO_2 ». *European Journal of Inorganic Chemistry*. 2013. 9. P. 1518-1524. 2013 DOI : 10.1002/ejic.201201294

[275] William D. NEILSON, Helen STEELE et Samuel T. MURPHY. « Evolving Defect Chemistry of (Pu,Am)$O_{2\pm x}$ ». *The Journal of Physical Chemistry C*. 125. 28. P. 15560-15568. 2021 DOI : 10.1021/acs.jpcc.1c03274

[276] A. JANKOWIAK, C. MAILLARD et L. DONNET. « Structural study of Pu1.xAmxO2 (x=0.2 ; 0.5 ; 0.8) obtained by oxalate co-conversion ». *Journal of Nuclear Materials*. 393. 1. P. 87-91. 2009 DOI : 10.1016/j.jnucmat.2009.05.009

[277] E.R. GARDNER, T.L. MARKIN et R.S. STREET. « The plutonium-oxygen phase diagram ». *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*. 27. 3. P. 541-551. 1965 DOI : 10.1016/0022-1902(65)80259-7

[278] Toshiyuki YAMASHITA et al. « Thermal expansions of NpO2 and some other actinide dioxides ». *Journal of Nuclear Materials*. 245. 1. P. 72-78. 1997 DOI : 10.1016/S0022-3115(96)00750-7

[279] Romain VAUCHY, Alexis JOLY et Christophe VALOT. « Lattice thermal expansion of $Pu_{1.y}Am_yO_{2.x}$ plutonium–americium mixed oxides ». *Journal of Applied Crystallography*. 50. 6. P. 1782-1790. 2017 DOI : 10.1107/S1600576717014832

[280] T. SEETAWAN et al. *Thermophysical Properties of PuO2 and AmO2 Solid Solutions Simulated by Molecular Dynamics*. 2008.

[281] J. K. FINK. « Enthalpy and heat capacity of the actinide oxides ». *International Journal of Thermophysics*. 3. 2. P. 165-200. 1982 DOI : 10.1007/BF00503638

[282] J.P. OTTAVIANI, F. DELAGE et J. KNEBEL. *Thermal property measurements of fuel A : (Pu,Am)O2*. 2004.

[283] Bo SUN, Ping ZHANG et Xian-Geng ZHAO. « First-principles local density approximation+U and generalized gradient approximation+U study of plutonium oxides ». *The Journal of Chemical Physics*. 128. 8. P. 084705. 2008 DOI : 10.1063/1.2833553

[284] C.E. MCNEILLY. « The electrical properties of plutonium oxides ». *Journal of Nuclear Materials*. 11. 1. P. 53-58. 1964 DOI : 10.1016/0022-3115(64)90120-5

[285] T. MARK MCCLESKEY et al. « Optical band gap of NpO2 and PuO2 from optical absorbance of epitaxial films ». *Journal of Applied Physics*. 113. 1. P. 013515. 2013 DOI : 10.1063/1.4772595

[286] Paul ROUSSEL. « Inverse photoemission measurements of plutonium metal and oxides ». *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. 246. P. 147030. 2021 DOI : 10.1016/j.elspec.2020.147030

[287] P. ROUSSEL et al. « Electronic and optical properties of plutonium metal and oxides from Reflection Electron Energy Loss Spectroscopy ». *Applied Surface Science*. 553. P. 149559. 2021 DOI : 10.1016/j.apsusc.2021.149559

[288] Ionut D. PRODAN et al. « Lattice defects and magnetic ordering in plutonium oxides : A hybrid density-functional-theory study of strongly correlated materials ». *The Journal of Chemical Physics*. 123. 1. P. 014703. 2005 DOI : 10.1063/1.1953427

[289] Ionut D. PRODAN, Gustavo E. SCUSERIA et Richard L. MARTIN. « Assessment of metageneralized gradient approximation and screened Coulomb hybrid density functionals on bulk actinide oxides ». *Physical Review B*. 73. 4. P. 045104. 2006 DOI : 10.1103/PhysRevB.73.045104

[290] Ping ZHANG, Bao-Tian WANG et Xian-Geng ZHAO. « Ground-state properties and high-pressure behavior of plutonium dioxide : Density functional theory calculations ». *Physical Review B*. 82. 14. P. 144110. 2010 DOI : 10.1103/PhysRevB.82.144110

[291] Yu YANG, Yong LU et Ping ZHANG. « Optical properties of PuO2 and α-Pu2O3 by GGA+U+QA studies ». *Journal of Nuclear Materials*. 452. 1. P. 414-418. 2014 DOI : 10.1016/j.jnucmat.2014.05.070

[292] James T. PEGG et al. « Hidden magnetic order in plutonium dioxide nuclear fuel ». *Physical Chemistry Chemical Physics*. 20. 32. P. 20943-20951. 2018 DOI : 10.1039/C8CP03583K

[293] P S GHOSH et A ARYA. « First-principles study of phase stability, electronic and mechanical properties of plutonium sub-oxides ». *Physical Chemistry Chemical Physics*. 21. 30. P. 16818-16829. 2019

[294] S. KERN et al. « Crystal-field transition in PuO 2 ». *Physical Review B*. 59. 1. P. 104-106. 1999 DOI : 10.1103/PhysRevB.59.104

[295] Y. TOKUNAGA et al. « NMR studies of actinide dioxides ». *Journal of Alloys and Compounds*. 444-445. P. 241-245. 2007 DOI : 10.1016/j.jallcom.2007.03.082

[296] Jia-Li CHEN et Nikolas KALTSOYANNIS. « DFT + *U* Study of Uranium Dioxide and Plutonium Dioxide with Occupation Matrix Control ». *The Journal of Physical Chemistry C*. 126. 27. P. 11426-11435. 2022 DOI : 10.1021/acs.jpcc.2c03804

[297] G. RAPHAEL et R. LALLEMENT. « SUSCEPTIBILITE MAGNETIQUE DE PuO2 ». *Solid State Communications*. 6. P. 383-385. 1968

[298] Jia-Li CHEN et Nikolas KALTSOYANNIS. « Computational Study of Plutonium–Americium Mixed Oxides ($Pu_{0.92}Am_{0.08}O_{2-x}$); Water Adsorption on {111}, {110}, and {100} Surfaces ». *The Journal of Physical Chemistry C*. 124. 12. P. 6646-6658. 2020 DOI : 10.1021/acs.jpcc.9b11601

[299] Ru-song LI et al. « Electron correlation and relativistic effects on the electronic properties of a plutonium and americium mixed oxide ($PuAmO_4$) : from single-particle approximation to dynamical mean-field theory ». *Physical Chemistry Chemical Physics*. 25. 44. P. 30391-30404. 2023 DOI : 10.1039/D3CP02109B

[300] F. DE BRUYCKER et al. « The melting behaviour of plutonium dioxide : A laser-heating study ». *Journal of Nuclear Materials*. 416. 1. P. 166-172. 2011 DOI : 10.1016/j.jnucmat.2010.11.030

[301] X.-Y. LIU et al. « Molecular Dynamics Simulation of Thermal Transport in UO_2 Containing Uranium, Oxygen, and Fission-product Defects ». *Physical Review Applied*. 6. 4. P. 044015. 2016 DOI : 10.1103/PhysRevApplied.6.044015

[302] M. J. D. RUSHTON et A. CHRONEOS. « Impact of uniaxial strain and doping on oxygen diffusion in CeO_2 ». *Scientific Reports*. 4. 1. P. 6068. 2014 DOI : 10.1038/srep06068

[303] Christine GUÉNEAU et al. « Thermodynamic and Thermophysical Properties of the Actinide Oxides ». In : *Comprehensive Nuclear Materials*. Elsevier, 2020, p. 111-154. ISBN : 978-0-08-102866-7. DOI : 10.1016/B978-0-12-803581-8.11786-2. URL : https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780128035818117862 (visité le 12/01/2024).

[304] Alex ZUNGER et al. « Special quasirandom structures ». *Physical Review Letters*. 65. 3. P. 353-356. 1990 DOI : 10.1103/PhysRevLett.65.353

[305] Mattias ÅNGQVIST et al. « ICET – A Python Library for Constructing and Sampling Alloy Cluster Expansions ». *Advanced Theory and Simulations*. 2. 7. P. 1900015. 2019 DOI : 10.1002/adts.201900015

[306] Ask HJORTH LARSEN et al. « The atomic simulation environment—a Python library for working with atoms ». *Journal of Physics : Condensed Matter*. 29. 27. P. 273002. 2017 DOI : 10.1088/1361-648X/aa680e

[307] A. van de WALLE et al. « Efficient stochastic generation of special quasirandom structures ». *Calphad*. 42. P. 13-18. 2013 DOI : 10.1016/j.calphad.2013.06.006

[308] Denis HORLAIT et al. « XRD Monitoring of α Self-Irradiation in Uranium–Americium Mixed Oxides ». *Inorganic Chemistry*. 52. 24. P. 14196-14204. 2013 DOI : 10.1021/ic402124s

[309] Rainer STORN. « Differential Evolution – A Simple and Efficient Heuristic for Global Optimization over Continuous Spaces ». *DIFFERENTIAL EVOLUTION*. Journal of Global Optimization. 11. 1997

[310] J. A. NELDER et R. MEAD. « A Simplex Method for Function Minimization ». *The Computer Journal*. 7. 4. P. 308-313. 1965 DOI : 10.1093/comjnl/7.4.308

[311] EDDY et JOHN. « JEGA V 2.3 ». 2009

[312] L MESSINA. « Bilan sur l'apport des méthodes d'apprentissage automatique à la modélisation des propriétés de mobilité atomique des combustibles MOX ». *Note technique CEA/DES*. 22-011. 2022

[313] G KRESSE et J HAFNER. « Norm-conserving and ultrasoft pseudopotentials for first-row and transition elements ». *Journal of Physics : Condensed Matter*. 6. 40. P. 8245-8257. 1994 DOI : 10.1088/0953-8984/6/40/015

[314] G. KRESSE et D. JOUBERT. « From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method ». *Physical Review B*. 59. 3. P. 1758-1775. 1999 DOI : 10.1103/PhysRevB.59.1758

[315] S. BLÜGEL. « PhD Thesis ». *RWTH Aachen*. 1988

[316] D. D. JOHNSON. « Modified Broyden's method for accelerating convergence in self-consistent calculations ». *Physical Review B*. 38. 18. P. 12807-12813. 1988 DOI : 10.1103/PhysRevB.38.12807

[317] G. P. KERKER. « Efficient iteration scheme for self-consistent pseudopotential calculations ». *Physical Review B*. 23. 6. P. 3082-3084. 1981 DOI : 10.1103/PhysRevB.23.3082

[318] Hendrik J. MONKHORST et James D. PACK. « Special points for Brillouin-zone integrations ». *Physical Review B*. 13. 12. P. 5188-5192. 1976 DOI : 10.1103/PhysRevB.13.5188

[319] Peter PULAY. « CONVERGENCE ACCELERATION OF ITERATWE SEQUENCES. THE CASE OF SCF ITERATION ». *Chemical Physics Letters*. 73. 2. 1980

[320] Alessandra BARCO et al. « Design and Development of the ESA Am-Fueled Radioisotope Power Systems ». *Proceedings IEEE Aerospace Conference*. 2019 DOI : https://doi.org/10.1109/AERO.2019.8741786

[321] Alessandra BARCO et al. « Safety Studies for the ESA Space Nuclear Power Systems : Accident Modelling and Analysis ». *Proceedings IEEE Aerospace Conference*. 2019 DOI : https://doi.org/10.1109/AERO.2019.8741744

[322] T WISS et D FREIS. « Investigation on the use of Americium Oxide for Space Power Sources : Radiation Damage Studies ». *E3S Web of Conferences*. 16. 2017

[323] Chadwick BARKLAY et al. « Considerations for Utilising Alternative Radioisotopes in Radioisotope Power Systems ». In : *2021 IEEE Aerospace Conference (50100)*. 2021 IEEE Aerospace Conference. Big Sky, MT, USA : IEEE, 6 mars 2021, p. 1-6. ISBN : 978-1-72817-436-5. DOI : 10.1109/AERO50100.2021.9438353. URL : https://ieeexplore.ieee.org/document/9438353/ (visité le 28/05/2024).

[324] Emily Jane WATKINSON et al. « Thermal Properties and Behaviour of Am-Bearing Fuel in European Space Radioisotope Power Systems ». *Thermo*. 1. 3. P. 297-331. 2021 DOI : 10.3390/thermo1030020

[325] A V MIKHALEV, D O CHERNOV et V V KOROBEINIKOV. « Use of Am-241 in RTGs ». *Journal of Physics : Conference Series*. 1689. 1. P. 012063. 2020 DOI : 10.1088/1742-6596/1689/1/012063

[326] Jean-François VIGIER et al. « Optimization of Uranium-Doped Americium Oxide Synthesis for Space Application ». *Inorganic Chemistry*. 57. 8. P. 4317-4327. 2018 DOI : 10.1021/acs.inorgchem.7b03148

[327] Richard AMBROSI et al. « AMERICIUM-241 RADIOISOTOPE THERMOELECTRIC ». *International Nuclear Atlantic Conference*. 2013

[328] Richard M AMBROSI. « European Radioisotope Thermoelectric Generators (RTGs) and Radioisotope Heater Units (RHUs) for Space Science and Exploration ». *Space Sci Rev*. 215. 2019

[329] Dilpuneet S. AIDHY et al. « Chemical expansion affected oxygen vacancy stability in different oxide structures from first principles calculations ». *Computational Materials Science*. 99. P. 298-305. 2015 DOI : 10.1016/j.commatsci.2014.12.030

[330] C.O.T. GALVIN et al. « Oxygen diffusion in Gd-doped mixed oxides ». *Journal of Nuclear Materials*. 498. P. 300-306. 2018 DOI : 10.1016/j.jnucmat.2017.10.036

[331] « Zenodo : PATRICIA project : https ://zenodo.org/communities/patricia/ ». 2020

[332] « VASP Machine learning force field calculations : https ://www.vasp.at/wiki/index.php/Category :Machine-learned_force_fields ». 2022

[333] Alois CASTELLANO et al. « Ab initio Canonical Sampling based on Variational Inference ». *Physical Review B*. 106. 16. P. L161110. 2022 DOI : 10.1103/PhysRevB.106.L161110

[334] Maciej J. KARCZ et al. « Semi-supervised generative approach to chemical disorder : application to point-defect formation in uranium–plutonium mixed oxides ». *Physical Chemistry Chemical Physics*. 25. 34. P. 23069-23080. 2023 DOI : 10.1039/D3CP02790B

[335] « TRANSPARANT : https ://research.chalmers.se/en/project/11780 ». 2024

[336] Luca MESSINA et al. « A DFT-driven multifidelity framework for constructing efficient energy models for atomic-scale simulations ». *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*. 483. P. 15-21. 2020 DOI : 10.1016/j.nimb.2020.09.011

[337] M BERTOLUS, Lorenzo MALERBA et Cristelle PAREIGE. « Digitalization in nuclear materials research : facts and challenges ». *EERA-JPNM data conference*. 2021

[338] Douglas C. CRAWFORD et al. « An approach to fuel development and qualification ». *Journal of Nuclear Materials*. 371. 1. P. 232-242. 2007 DOI : 10.1016/j.jnucmat.2007.05.029